



13° Congresso Brasileiro de Catálise
Foz de Iguaçu/PR/Brasil

VOLUME

2



13° Congresso Brasileiro de Catálise

3° MercoCat

Foz do Iguaçu/PR/Brasil

Centro de Convenções, Mabu Hotéis & Resorts

11 a 15 de setembro - 2005

Trabalhos Técnicos



Sociedade Brasileira
de Catálise

organização

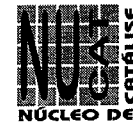
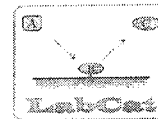


Sociedade Brasileira
de Catálise

**ANAIS DO 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE /
3º Mercocat**

Foz do Iguaçu, PR
11 a 15 de Setembro de 2005

Apoio Institucional



A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP -
FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS

Patrocínio Platina

degussa.
creating essentials



Patrocínio Ouro



Patrocínio Prata



VARIAN

Patrocínio Bronze



Patrocínio Bronze



COMISSÃO EXECUTIVA

Antonio Carlos Aidar - UMICORE
Benedito S. Lima Neto - IQSC/USP
Carla E. Hori - FEQ/UFU
Carlos Minoru N. Yoshioka – Representante dos Alunos GRCat-3
Clelia M. P. Marques - DQ/UFSCar
Dilson Cardoso - DEQ/UFScar
Elizabete Assaf - IQSC/USP
Ernesto A. UrquietaGonzález - DEQ/UFSCar
Everaldo C. C. Araújo - DEQ/UFScar
Gilberto Marques da Cruz - FENQUIL
Ieda L. Viana Rosa - DQ/UFSCar
José Mansur Assaf - DEQ/UFSCar
José Maria Correa Bueno (Presidente) - DEQ/UFSCar
Kenji Takemoto - Degussa
Nádia R. C. F. Machado - DEQ/UEM
Onélia A. A. dos Santos - DEQ/UEM
Pedro A. Arroyo (Vice Presidente) - DEQ/UEM
Veber Pereira - Oxiteno

COMISSÃO CIENTÍFICA

Antonio José G. Cobo - FEQ-Unicamp
Carla Eponina Hori - DEQ-UFU
Cláudio Oller do Nascimento - DEQ-EPUSP
David dos Santos Cunha - INPE
Eledir Vitor Sobrinho - UNIFACS
Ernesto A. UrquietaGonzález - DEQ-UFSCar
Gilberto Marques da Cruz (Presidente) - FAENQUIL
Heloise de Oliveira Pastore - IQ-Unicamp
José Mansur Assaf - DEQ-UFSCar
Luiz Pontes - UNIFACS
Nadia Regina C. F. Machado - DEQ-UEM
Onélia Aparecida dos Santos - DEQ-UEM
Pedro A. Arroyo - DEQ-UEM
Regina Buffon - (Vice-Presidente) - IQ-Unicamp
Roberto Fernando de Souza - IQ/UFRGS
Ulf Schuchardt -IQ-Unicamp
Victor Teixeira da Silva - DEQ/IME

TRABALHOS CIENTÍFICOS

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Catalytic oxidation of NO to NO ₂ in three post combustion treatments of engine emissions.....	1891
Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis.....	1897
Deactivation of Fe Fischer-Tropsch Catalysts and Implications for Design.....	1899
Towards Rational Ligand Design for Catalysis: Experimental and Theoretical Studies.....	1900
Fine Chemical Transformation Using Heterogeneous Catalysis : on the Examples of Fragrances and Flavours.....	1901
Hydrogen production for fuel Cells	1902

TRABALHOS CONVIDADOS

Catálisis básica por óxidos - Caracterización y aplicaciones.....	1911
Structural Characterization of the M1 and M2 Phases in the Mo-V-Nb-Te-O Propane (Amm)Oxidation System - Unraveling the Role of Nb.....	1913
Uso de Co/Soportes Mesoporosos para la Transformación de Gas de Síntesis a Combustible Diesel.....	1914
Influência dos aditivos titânio e lantanídeos na hidrogenação parcial do benzeno com catalisadores de rutênio.....	1920

CATALISADORES METÁLICOS, HIDROGENAÇÕES, REFORMA/ GTL

Acoplamento da oxidação parcial e reforma do metano em catalisadores suportados de platina.....	1
Aplicação de carbetos mistos de Mo/W na reação de reforma a vapor de metano.....	7
Aplicação de catalisadores de cobalto obtidos a partir de precursores do tipo hidrotalcita na reforma a vapor do metano com baixa razão de alimentação H ₂ O/CH ₄	12
Ativação de Metano: Efeito da Presença de Cátions Alcalinos nas Propriedades Superbásicas do MgO.....	18

Ativação do Metano em Catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ru Suportados em Al_2O_3 : Efeito da Presença de MoO_3	24
Atividade e Seletividade da Zeólita HZSM-5 Modificada com Gálio na Aromatização do 1buteno.....	30
Avaliação da Seletividade e da Taxa de reação da Síntese de Fischer – Tropsch utilizando o catalisador 10% Co/Nb ₂ O ₅ em Reator de Leito de Lama Agitado.....	36
Avaliação de catalisadores do tipo Pt/L na reforma do n-octano.....	42
Avaliação do desempenho de catalisadores Pt/ Al_2O_3 modificados por rênio e estanho na reforma de n-octano.....	48
Caracterização de Catalisadores de Co e Co-Pd/Nb ₂ O ₅ para Reação de Hidrogenação do CO.....	55
Caracterização de Catalisadores Pd-In/Nb ₂ O ₅ por Interações Hiperfinas.....	60
Caracterización de Catalizadores de PtSn soportados sobre $MgAl_2O_4$ y $ZnAl_2O_4$ utilizados en la Reacción de Deshidrogenación de n-butano	65
Catalisadores a base de cobre para a reação de shift a baixa temperatura.....	71
Catalisadores de Cu/Ni/ Al_2O_3 para geração de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol.....	76
Catalisadores de Ni/ Al_2O_3 promovidos com Ag para reforma a vapor do CH_4 : o efeito de compensação.....	82
Catalisadores de Níquel para Oxidação Parcial do Etanol.....	88
Catalisadores de Rutênio suportado em CeO_2/Al_2O_3 para Reação de Reforma a Vapor de Etanol.....	94
Catalisadores Ni/ Al_2O_3 e Ni/ ZrO_2/Al_2O_3 para Hidrogenação de Estireno.....	100
Degradação de Nitratos em Água, para o Consumo Humano, por Hidrogenação Catalítica.....	106
Desempenho de catalisadores RuSn suportados em Nb ₂ O ₅ e CeO_2 na hidrogenação do adipato de dimetila.....	112
Desenvolvimento de Protótipo de SOFC: atividade do eletro-catalisador e desempenho da célula.....	117
Desenvolvimento de SOFC a Etanol: Estudo da reforma do etanol e desempenho da célula	123

Desidro-aromatização do metano em catalisadores Mo/HZSM-5. Efeito da adição de hidrogênio a corrente de metano	130
Efecto del contenido de Germanio sobre las propiedades de las funciones metálica y ácida del catalizador PtReGe/ Al_2O_3 -Cl.....	136
Efeito da Adição de Pd e Ru sobre Catalisadores Mo/H-ZSM-5 na Conversão Direta do Metano a Hidrocarbonetos.....	142
Efeito do conteúdo de CeO_2 nos catalisadores Pt/ $CeO_2-Al_2O_3$ para a reação de reforma a vapor do metano.....	148
Efeito do níquel e vanádio sobre a formação de coque em componentes do catalisador de FCC, após oxidação e redução do catalisador.....	154
Efeito do promotor Cu na oxidação seletiva de CO sobre catalisadores Pt/ Al_2O_3 e Pt/Nb ₂ O ₅	160
Efeito do sal precursor de cério nas propriedades de catalisadores Pt/ $CeZrO_2$ na reação de oxidação parcial do metano.....	165
Efeito do suporte em catalisadores de Ni e Co suportados para a reforma a vapor do etanol.....	172
Estudio comparativo de catalizadores de Ni y Pt aplicados al reformado de metano con dióxido de carbono. Influencia del soporte.....	178
Estudio de catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre carbón activado en la reacción de hidrogenación de citral.....	184
Estudio de la ZrO_2 dopada con lantano como potencial soporte de catalizadores de Rh para la reacción de reformado seco de metano.....	190
Estudo de catalisadores a base de cobre e nióbia na reação de reforma a vapor de etanol.....	196
Estudos de permeabilidade de hidrogênio em filme de Pd/Ag suportado em ubo de vidro poroso.....	202
Hidrodessulfurização de tiofeno sobre cobalto e molibdênio suportados em peneiras moleculares tipo AIMCM-41.....	207
Hidrogenação da tetralina sobre catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólitas Y: comparação de resultados em fase líquida e gasosa.....	214
Hidrogenação de misturas Glicose-Frutose na produção de sorbitol a partir de catalisadores à base de rutênio.....	220
Hidrogenação do óleo de soja utilizando Ni/MCM-41 como catalisador.....	225

Hidrogenação Seletiva do Aldeído Cinâmico Sobre Catalisadores Sol-Gel Ru/Al ₂ O ₃ e Ru-Fe/Al ₂ O ₃	230
Hidrogenação seletiva do mirceno catalisada por Pd-SiO ₂ /sol-gel.....	236
Hidrogenación de Aceite de Girasol en Condiciones Trifásicas y Homogéneas con Propano Supercrítico.....	243
Hidrogenación de crotonaldehído en fase líquida sobre catalizadores Pt/Nb O ₂ , Pt/SiO ₂ , Pt/ZnO y Pt/γ-Al ₂ O ₃	249
Hidrogenación estereoselectiva de terpenos con catalizadores a base de Pt/SiO ₂ modificados con Sn.....	254
Hidrogenación selectiva de acetofenona a 1-feniletanol en fase líquida sobre catalizadores de níquel: influencia del solvente.....	260
Hidrotratamento de Frações de Gasolina de Pirólise Utilizando Catalisadores de Níquel.....	266
Influence of the preparation method on the properties of Pt-Re-Ge/Al ₂ O ₃ and Pt-Ir-Ge/Al ₂ O ₃ naphtha reforming catalysts.....	272
Influência do método de preparação na estrutura dos catalisadores bifuncionais baseados em zeólita HY para a síntese direta do éter dimetílico.....	278
Influência do Suporte na Hidrogenação do Adipato de Dimetila catalisada por Pt.....	284
Isomerização do n-hexano sobre Pt-Ni/FAU com diferentes teores de Al.....	289
Nanotubos de Carbono a Partir da Decomposição do Metano Sobre Níquel Suportado em Sílica.....	295
O efeito da adição de CeO ₂ no comportamento catalítico de Pd/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	300
O efeito do suporte em catalisadores Co/SiO ₂ , Co/Al ₂ O ₃ e Co/Nb O ₅ na decomposição do metano.....	306
O envolvimento de nanopartículas metálicas em reações de hidrogenação através do uso de óxido de platina.....	312
Obtencion de Canfeno a Partir de α-Pineno Sobre Circonia Sulfatada.....	317
Obtención de Hidrógeno a partir de Etanol utilizando Catalizadores de Óxidos de Hierro.....	323
Perovskitas LaNiO ₃ modificadas com adição de cério para oxidação parcial do metano.....	329

Preparação de Catalisadores de Pd/ZrO ₂ . Obtenção do Suporte e Avaliação Catalítica na Reação de Desidrogenação do Cicloexano.....	335
Preparação de membranas catalíticas - Interação da platina com grupos oxigenados das fibras de carbono.....	339
Produção de gás de síntese por reações combinadas de reforma seca e oxidação parcial do metano sobre solução sólida (CoMg)O.....	345
Produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial do etanol - Estudo do mecanismo da reação.....	351
Produção de Hidrogênio a partir do Etanol: Análise Termodinâmica das diferentes Rotas Reacionais.....	357
Producción de hidrógeno por reformado de etanol empleando un catalizador másico de Ni(II)-Al tipo hidrotalcita. Mecanismo de reacción.....	363
Qualificação Espacial de um Propulsor de 5N e de um Catalisador Nacional para Propulsão de Satélites.....	368
Reator Assistido por Membranas.....	375
Redução da Temperatura de Síntese de Ni ₂ P/SiO ₂ por Adição de Pd.....	381
Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de níquel suportados em espécies de ZrO ₂	387
Reforma autotérmica do propano visando obtenção de hidrogênio em catalisadores Pd/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	393
Reformado de metano com CO ₂ . Efecto del tratamiento térmico y la interacción metal soporte en catalizadores basados en níquel.....	399
Reformado de n-octano sobre catalizadores Pt-Re-Ni/Al ₂ O ₃	406
Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores de Co/SiMCM-41.....	410
Síntese e caracterização de catalisadores de Co e/ou Fé suportados na zeólita HZSM-12 para aplicação na conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.....	416
Síntese e caracterização de nanocompósitos de PtCu/zeólita Y e polímero condutor eletrônico para aplicação em células a combustível do tipo PEM.....	422
Síntesis selectiva de mentol a partir de citral en una sola etapa.....	429
Testes de Seletividade para as Reações de Hidrogenação Competitivas de Compostos Aromáticos Catalisadas por Nanopartículas de Metais de Transição.....	435

Uso de Ciclos CH_4 / H_2 na Desidrogenação e Aromatização do Metano sobre MoMCM-22.....439

Uso de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas contendo Níquel na Síntese Direta da Metil Isobutil Cetona (MIBK).....445

CATÁLISE POR COMPLEXOS METÁLICOS

Atividade Catalítica de um Complexo de Ferro Biomimético a Enzima MMO, Imobilizado em Zeólita Y.....451

Avaliação catalítica de paladaciclos benzodiazepínicos.....456

Avaliação do sistema $Ph_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$ suportado em MCM-41/ Me_2PhNH . $B(C_6F_5)_4$ /TIBA na polimerização de etileno sob condições rigorosas de temperatura e pressão.....462

Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Imobilizados sobre Sílica Funcionalizada com Silsesquioxanos.....467

Caracterização do Sistema $Ni(MeCN)(BF_4)_2$ / [Al]-MCM-41 / $AlEt_3$ e Propriedades Catalíticas na Dimerização do Eteno.....473

Caracterização dos catalisadores $Ph_2CCp(Ind)ZrCl_2$ e $Me_2CCp(9-Flu)ZrCl_2$ suportados sobre MAO/ SiO_2478

Complexo não-metalocênico de zircônio suportado: Avaliação da atividade catalítica na polimerização de etileno.....483

Complexos de Vanádio: Síntese e Estudos Catalíticos.....488

Desempenho dos catalisadores Pt/HMordenita na Isomerização do n-Hexano.....493

Dimerização de buteno catalisada por complexos de níquel em meio bifásico: efeito da composição do líquido iônico no desempenho do sistema.....498

Donor Solvent as additive in ROMP of Norbornene.....503

Efeito da trifenilfosfina na hidroformilação dos dienos conjugados isopreno e mircenos.....507

Estratégia simples de heterogeneização de um catalisador de paládio para a telomerização do isopreno com metanol.....512

Estratégias para a síntese catalítica de compostos triariléticos.....518

Estudo da Eficiência Catalítica Para Uma Série de Metaloporfirinas Per-halogenadas Derivadas da Meso-tetraquis(4-carbometoxifenil) porfirina em Reações de Oxidação de Ciclo-hexano.....522

Oxidação do cicloexano por metaloporfirinas em dióxido de carbono supercrítico.....527

Estudo de espécies intermediárias obtidas em reações de catálise homogênea de oxidação de cicloexano por iodosilbenzeno catalisada por diferentes Mn(III) porfirinas de segunda geração.....533

Hidroformilação do Linalol Catalisada por Complexo de Ródio.....537

Hidroformilação do mircenos, limoneno e canfeno empregando Rh/TPPTS/CTCA em sistemas bifásicos água-tolueno.....542

Hidrogenação do hex-1-eno catalisada por $[(\eta^5-Cp^*)_2Rh_2(\mu_2-Cl)_3]PF_6$ no sistema de fases n-heptano/MeOH+PEO 3350.....548

Interação de monoterpenos com o sistema catalítico Wacker.....552

Obtenção de um catalisador metaloporfirínico, quirais e inédito, derivado da meso-tetraquis(3-carboxifenil)porfirina - H_2T3CPP . Aplicação na oxidação de ciclo-hexano.....559

Oxidação de ciclo-hexeno catalisada por manganês-porfirinas derivadas da meso-tetraquis(3-piridil)porfirina - H_2T3PyP : estudo comparativo entre os doadores de oxigênio PhIO e $Ph(OAc)_2$ e influência do imidazol.....563

Oxidação de monoterpenos catalisada por paládio: Síntese de éteres alílicos do limoneno.....569

Oxidação do Cicloexano Catalisada por Complexo Binuclear de Fe (III) Biomimético a Enzima MMO.....575

Oxidação do linalol catalisada por $Pd(OAc)_2$ em metanol.....579

Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III).....583

Oxidação "verde" de 2-propanol com H_2O_2 catalisada por Mn-TMTACN-ácido oxálico na ausência de solvente.....588

Polimerização do Etileno Utilizando $\{TpMs^*\}V(L)Cl_2$ (L = tBu, O) Suportado *in situ* em Sílica Modificada com MAO.....592

Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade a Partir do Eteno Utilizando a Combinação de Catalisadores $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2(4\%)$ e $\{Tp^{Ms}\}NiCl$598

Reação de acoplamento entre haletos de benzilas e ácidos arilborônicos catalisada pelo sistema $Pd(OAc)_2/PPh_3$604

Reações de epoxidação utilizando como catalisadores complexos de ferro não-heme em meio homogêneo e imobilizados em sílica gel.....610

Síntese de um complexo diimínico de samário(III) e sua aplicação na polimerização de metacrilato de metila.....	614
Síntese e Avaliação do Metaloceno $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ na Polimerização de Etileno sob Alta Temperatura e Pressão.....	618
Sistemas catalíticos heterogêneos a base de Pt para la hidrogenación enantioselectiva de compuestos carbonílicos proquirales.....	623
Telomerização do isopreno com álcoois empregando-se as superbases de Verkade: efeito da variação da base e da temperatura.....	628
Telomerização do isopreno com metanol catalisada por paládio na presença de carbenos N-heterocíclicos: uma rota para novos produtos.....	633

CINÉTICA, MODELAGEM

Esterificação Heterogênea para Produção De Biodiesel: Estudo Cinético.....	638
Estimação de Parâmetros Cinéticos na Esterificação Homogênea para Produção de Biodiesel.....	643
Estudo da Remoção do Enxofre da Gasolina Utilizando Zeólita Beta como Adsorvente.....	648
Hidrogenación de ácido oleico sobre superficies de paladio: estudio teórico.....	653
Kinetic Study of Vitamin K3 Synthesis Over Ti-MCM-41.....	658
Modelización cinética y simulación de reacciones de Claisen-Schmidt atalizadas por hidrotalcitas.....	664
Modelos Termodinâmicos Aplicados à Catálise: Modelagem da Adsorção de Fenol em Carvão Ativo – Ambiente Salino.....	670
Optimización por Diseño de Experimentos, de la funcionalización de Metano empleando Etano como co-reactante.....	676
Oxidação total do metano: estudo teórico através da conservação da ordem de ligação.....	682

OUTROS

Caracterización EXAFS de catalizadores de carbonilo de cobalto confinados en mesoporosos MCM-41.....	688
Catalisadores de Titânio contendo ligante Tris(pirazolil)borato: Investigação espectroscópica e polimerização do etileno variando solvente e tipo de cocatalisador.....	692

Conversão de β -pineno a α -terpineol por catálise microbiológica (<i>Aspergillus niger</i> ATCC 9642).....	698
Desidrogenação do Etilbenzeno Sobre Carvão Ativado Polimérico Esférico.....	703
Esterificação de ácidos graxos de palma via catálise Heterogênea.....	709
Esterificación de ácido oleico y etanol en medio libre de solvente utilizando lipasa de <i>Candida antarctica</i> B soportada en quitosano.....	713
Estudo de Adsorventes Bimetálicos Zn-Ni/NaY para Remoção de Enxofre na mistura Ciclo hexeno-propanotiol.....	718
Estudo de catalisadores homogêneos na produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos.....	723
Estudo Eletroquímico das Espécies Catalíticas de Titânio(IV) contendo o ligante Tris (pirazolil) borato.....	727
Experimentos em catálise heterogênea para o ensino de graduação: um sistema simples utilizando apenas um cromatógrafo a gás.....	732
Homogeneous Catalyst for the Esterification of High Free Fatty Acid Content's Oils.....	737
Inmovilización de lipasa de <i>Pseudomonas fluorescens</i> en quitosano en polvo. Aplicación en reacciones de esterificación.....	742
Mecanismo de Crescimento de Nanofibras de Carbono sobre Ni/C.....	748
Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C pelo método da redução por álcool para aplicação como ânodo na oxidação direta de etanol em células a combustível.....	753
Preparação e Caracterização de Catalisadores TiO_2 e Ag/TiO_2 : Comparação entre o método da impregnação e o método sol-gel.....	758
Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas.....	764
Síntese de Surfactantes Altamente Biodegradáveis pela Transesterificação de Ésteres de Ácidos Graxos com Sacarose.....	769
Síntese enzimática de hexadecanoato de etila utilizando planejamento experimental.....	776
Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos obtenidos a partir de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ soportado sobre titania mesoporosa.....	782

OXIDAÇÕES, CATÁLISE AMBIENTAL

A Estabilidade Térmica de Sistemas CeO ₂ -ZrO ₂	788
Abordagem Molecular na Estimação de Dados Cinéticos no Craqueamento de Hidroperóxidos.....	794
Aplicação da TiO ₂ /Cr-MCM-41 irradiada por luz visível na degradação de poluentes.....	800
Arcillas Pilareadas con Fe en la Oxidación total de Propano.....	806
As condições de preparação e os catalisadores de ouro suportados em óxido de zinco.....	810
Atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO ₂ dispersas em matriz de sílica.....	815
Avaliação da atividade catalítica do Pd suportado em MCM-41 na combustão do metano.....	819
Caracterização de Catalisadores à Base de Níquel Suportado em Óxido de Lantânio para a WGSR.....	825
Caracterização por XANES e EXAFS de magnetitas dopadas com cobalto Co _x Fe _{3-x} O ₄ (0 ≤ x ≤ 0,75) com propriedades catalíticas.....	831
Catalisador de Jacobsen Ocluído em Membranas de PDMS: Um Sistema Eficiente para Oxidação de Alcanos e Alcenos por Diferentes Oxidantes.....	835
Catalisadores de Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ para síntese de metanol. Parte I - Preparo e caracterização.....	841
Catalisadores de Paládio suportados sobre MCM-41 para Decomposição de NO.....	847
Catalisadores de TiO ₂ e Ag/TiO ₂ Aplicados na Redução do Cromo (VI) a Cromo (III).....	852
Catalizadores basados en Manganese y Cobre o Níquel o Hierro para oxidación total: Síntesis y caracterización.....	859
Catalisadores Pd/γ-Al ₂ O ₃ , Pd-Sn/γ-Al ₂ O ₃ y Pd-Cu/γ-Al ₂ O ₃ Aplicados a La Denitrificación de Agua.....	865
Combustão Catalítica do Metano sobre Catalisadores PdO/Al ₂ O ₃ : Efeito da Dispersão do PdO sobre as Propriedades Catalíticas.....	870
Combustão do metano sobre perovskitas contendo cério.....	876
Combustión de alcanos livianos sobre catalizadores de Pt en distintos soportes.....	882
Combustión de hollín usando Co,Ba,K/ZrO ₂ como catalizador.....	888

Decomposição Fotocatalítica do Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo na Presença de TiO ₂	893
Degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso utilizado oxigênio molecular em presença de Fe _{3-x} M _x O ₄ (M=Co ou Ni) como catalisadores.....	898
Degradação do Fenol via Fotocatálise Heterogênea.....	903
Degradação Fotocatalítica de Gasolina Sintética em Água.....	909
Degradação Fotocatalítica do Herbicida 2,4-D na Presença de TiO ₂ Promovido com Prata.....	915
Degradação fotocatalítica de um efluente da indústria têxtil.....	921
Degradação fotoeletrocatalítica de soluções aquosas de cânfora.....	927
Desarrollo de monolitos de PdCo/circonia sulfatada para la Reducción Selectiva de NO.....	931
Desativação de Aditivos Redutores de Emissões de SO _x em FCC.....	936
Efecto promotor del potasio en catalizadores de cobre soportado sobre zirconio para la combustión catalítica de material particulado.....	942
Efeito da Adição de Césio na Dessorção de Etileno e Oxigênio a Temperatura Programada sobre Catalisadores de Prata.....	948
Efeito da Adição de Nióbio em Catalisadores do Tipo Co/γ-Al ₂ O ₃ Preparados por Sol-Gel na Reação de Combustão do Metano.....	954
Efeito da Composição das Correntes do Conversor das Unidades de FCC no Desempenho Catalítico de Aditivos DESOX.....	960
Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina no Desempenho da Epoxidação Catalítica do Cicloocteno com H ₂ O ₂ Aquoso 70 %.....	966
Eliminación de hollín de motores diesel: desarrollo de catalizadores soportados en monolitos cerámicos.....	972
Epoxidação de <i>cis</i> -cicloocteno com <i>tert</i> -butilidroperóxido, usando Nb-MCM-41 silanizada como catalisador.....	983
Estabilidad de catalizadores Ba,K/CeO ₂ durante la combustión de hollín de diesel.....	988
Esterificação de ácido graxo de palma utilizando catalisadores heterogêneos.....	993
Estudio de la desactivación de Co- y Pt,Co-Mordenita en la RCS de NO _x con CH ₄	999

Estudo cinético da degradação de BTX pelo processo de Fenton.....	1004
Estudo Comparativo entre a Fotocatálise e a Cloração para a Degradação do Corante FD&C Blue 1.....	1008
Estudo da atividade fotocatalítica do Nb ₂ O ₅ puro e combinado ao TiO ₂ na fotodegradação do fenol.....	1013
Estudo da degradação de cânfora por processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO ₂ e ZnO como fotocatalisadores.....	1020
Estudo das condições reacionais para a hidrodesscloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio.....	1025
Estudo do efeito do suporte e do teor de níquel em catalisadores para a Oxidação Parcial do Metano.....	1031
Estudos cinéticos e mecanismo de oxidação de compostos orgânicos através de um novo sistema Fenton heterogêneo baseado em Fe ⁰ /Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂	1037
Fotocatalisadores Flutuantes baseados em Compósitos TiO ₂ /PEBD: Uma Nova Tecnologia para o Tratamento de Águas.....	1043
Fotocatálise heterogênea: aplicação para remoção de efluente têxtil sintético com catalisadores de óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel.....	1048
Fotocatálise com AEROXIDE® TiO ₂ P25 e luz solar na remediação de solos do norte do Paraná contaminados com petróleo.....	1053
Imobilização do Catalisador de Jacobsen em Matriz de Alumina e Estudo Catalítico na Oxidação de Hidrocarbonetos.....	1059
Cloração Oxidativa Regiosseletiva do Eugenol Catalisada pelo CuCl ₂	1064
Influência da acidez do suporte na redução de NO _x com etanol.....	1069
Influência das condições analíticas na avaliação da performance do catalisador Mo/Al ₂ O ₃ na oxidação de material particulado diesel.....	1075
Infrared study of the thermal decomposition of methanol over a Pd/α,β-Ga ₂ O ₃ catalyst.....	1081
Investigação das causas de desativação de catalisadores automotivos comerciais envelhecidos em banco de provas.....	1088
Novos materiais baseados em nióbia e óxidos de ferro para degradação catalítica de corantes em meio aquoso.....	1094
Oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso com peróxido de hidrogênio utilizando bases como catalisadores.....	1099

Oxidação parcial do etanol sobre catalisadores à base de Fe e Mo.....	1103
Oxidação Seletiva de Benzeno a Fenol Utilizando Catalisadores Metaloporfirínicos.....	1109
Oxidação total do tolueno em catalisadores de metais nobres e óxidos de cobre e de vanádio.....	1114
Oxidación catalítica de α-Pineno con Ti MCM41.....	1119
Oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COV) usando perovskitas La _{1-x} Ca _x FeO ₃	1124
Oxidación de alcoholes, con peróxido de hidrógeno, usando eteropolícompuestos tipo Keggín.....	1130
Oxido mixto de Ce/Zr como catalizador en la oxidación de metano.....	1136
Óxidos do tipo Perovskitas para reação de redução de NO com CO.....	1141
Preparação de Perovskitas LaMnO ₃ Suportadas para a Oxidação do Metano.....	1147
Redução de NO a N ₂ com propano sobre catalisadores de V ₂ O ₅ /TiO ₂ obtidos pelo método sol-gel.....	1153
Redução de Óxido Nítrico com Coques de Turfa Impregnados com Metais.....	1158
Redução Fotocatalítica do Hg (II) na Presença de TiO ₂ e Ag/TiO ₂	1163
Remoção Catalítica de Nitratos Utilizando Catalisadores Suportados em Nióbia e em Alumina.....	1169
Remoção de CO de mistura de gases e acoplamento de uma célula a combustível do tipo PEM.....	1175
Síntese, Caracterização e Estudos Fotocatalíticos de Compósitos SnS/TiO ₂ e SnO ₂ /TiO ₂	1180
Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas do Compósito Sulfeto de Cádmio/Dióxido de Titânio (CdS/TiO ₂).....	1184
Síntesis hidrotérmica de mordenita sobre soportes metálicos: Caracterización.....	1189
Sistema Catalítico Inovador Fe _{3-x} Co _x O ₄ para a Oxidação Seletiva do 3-careno com dióxigênio.....	1193

ÓXIDOS, CARBETOS, SULFETOS

Acoplamento oxidativo do metano sobre La-Mg. Influência da preparação do catalisador e das condições de reação.....	1198
---	------

Atividade de Catalisadores NiW e NiMo/alumina em Reações de Hidrotratamento em Fase Gasosa e em Fase Líquida.....	1203
Avaliação de Catalisadores do Tipo $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ na Reação de WGS	1209
Avaliação de Catalisadores Sulfatados na Transalquilação do Trimetilbenzeno com Benzeno.....	1215
Caracterização de Óxidos Mistos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Obtidos pelo Método Sol-Gel: Efeito do Teor de CeO_2 , Temperatura e Atmosfera de Tratamento Térmico.....	1221
Caracterização e Propriedades Catalíticas de $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ na Reação de Decomposição do Isopropanol.....	1227
Caracterização por XANES e EXAFS de óxidos mistos de titânia-alumina.....	1233
Carbeto de Molibdênio em Zeólita Y como Catalisador na Reação de Acoplamento Não-Oxidativo de Metano.....	1239
Catalisadores bifuncionais a base de platina suportada em óxidos do tipo $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$: síntese e determinação das propriedades superficiais.....	1245
Conversão de Moléculas Nitrogenadas sobre Nanopartículas de RuS_2 encapsuladas em Zeólita Y: Distribuição de Produtos e Atividade Catalítica.....	1251
Desenvolvimento de um novo e versátil método de obtenção de macroesferas mesoporosas de Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com potenciais aplicações catalíticas.....	1257
Efecto del hidrógeno spillover en la selectividad y sinergismo entre CoS_x y MoS_2 o WS_2 en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	1263
Efeito do Método de Incorporação de Metais de Transição (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} e Cr^{3+}) nas Características dos Compostos Tipo Hidrotalcita.....	1269
Estudio Comparativo de Hidróxidos de Doble Capa de Mg-Cu-Al y Mg-Cu-Cr	1275
Efeitos do Suporte e dos Precursores de Cromo e Potássio em Catalisadores de Cromo para Desidrogenação de Propano.....	1281
Estudio sobre la conveniencia del agregado de Ni o Pt a $\text{WO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$ en reacciones de hidroisomerización-craqueo de parafinas pesadas.....	1287
Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador Zn-Mg-Fe.....	1293
Influência da temperatura e do agente precipitante na atividade catalítica de óxidos de ferro na desidrogenação do etilbenzeno.....	1299
Influência do teor de neodímio nas propriedades catalíticas da hematita na produção de estireno.....	1305

Influências do CuO sobre o Nb_2O_5 nos Catalisadores Contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1311
O Na e as propriedades físico-químicas do sistema Mo/SnO_2	1316
Oxicarbeto bimetalico Mo-W com altas áreas específicas-avaliação catalítica na reação de hidrogenação do benzeno.....	1322
Oxicarbeto bimetalico Mo-W com altas áreas específicas – influência do método de preparação do óxido precursor e do agente carburante.....	1328
Preparação de catalisadores WO_x/ZrO_2 por espalhamento térmico na presença de vapor d'água.....	1344
Preparação de Magnetita, Ativa na Reação de HTS, a partir de Precursores Impregnados com Acetato de Cobre.....	1340
Preparação e Caracterização de Catalisadores $\text{VO}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$: Influência da Composição Química na Reação de Decomposição do Isopropanol.	1345
Produção de H_2 para Células a Combustível a partir da Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CeO}_2$	1351
Síntese de metilaminas catalisada por óxidos mistos de Cu, Mg e Al derivados de hidrotalcitas.....	1357
Síntesis de precursores de catalizadores cobre-cerio usados en la oxidación selectiva de CO en presencia de H_2	1363
Uso de compostos heterogêneos metálicos como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais.....	1368
Utilização de XAS e RMN de ^{27}Al na caracterização de espécies carburadas de molibdênio suportadas em NaH-USY.....	1373

PENEIRAS MOLECULARES, ARGILAS, HETEROPOLIÁCIDOS, CATÁLISE ÁCIDO-BASE

A Formação de $[\text{H}^+]\text{-Magadiita}$: Um Potencial Catalisador Lamelar Ácido.....	1380
Acilação Friedel-Crafts do 2-metoxinaftaleno com anidrido acético na presença de ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica.....	1386
Al-MCM-41 como Suporte de Cp_2ZrCl_2 para Reações de Polimerização.....	1390
Alquilação de Friedel-Crafts do Tolueno com haletos de tert-Butila utilizando a Zeólita FeY: Efeito do tipo de halogênio no mecanismo da reação.....	1396
Análises Térmica e Espectroscópica de Zeólitas Y Modificadas Utilizando Piridina como Molécula Prova.....	1400

Avaliação do sistema Na/Nb ₂ O ₅ na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel.....	1406
Benzilação e Benzoilação de Friedel-Crafts do etil-benzeno catalisada pela zeólita FeY.....	1412
Carbono poroso preparado por moldagem de nanoesferas com estrutura MCM-41 ou MCM-48.....	1416
Catalizadores Bifuncionais de Acidez Regulada a base de WO _x -SO ₄ -ZrO ₂ para Isomerización de Cortes Pesados de Refinería.....	1422
Comprehensive experimental and DFT study of benzene partial oxidation by N ₂ O over H-ZSM5 : an electrophilic aromatic substitution?.....	1428
Conversão do etanol em hidrocarbonetos sobre diferentes zeólitas.....	1434
Degradação Catalítica de Polietileno de Alta Densidade Sobre Peneiras Moleculares Tipo HAlMCM-41.....	1439
Degradação Catalítica de Polipropileno sobre Zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 para Produção de Petroquímicos e de Gasolina Isenta de Enxofre.....	1444
Efeito da acidez da zeólita HZSM5 na desidratação do etanol a eteno.....	1450
Efeito da adição de mesitileno na síntese da Si-MCM-41.....	1456
Efeito da modificação da acidez da zeólita HZSM5 na hidroconversão do n-heptano e do n-decano.....	1462
Efeito da troca iônica com lítio em zeólitas HZSM5, HBeta e HUSY na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano.....	1468
Efeito das Condições de Síntese em Argilas Pilarizadas com Zircônio.....	1474
Efeito do teor de níquel no desempenho de catalisadores à base de mordenita na transalquilação do trimetilbenzeno.....	1480
Estudio de la influencia de distintas variables de síntesis sobre las propiedades estructurales y catalíticas de materiales mesoporosos que contienen Ti.....	1486
Estudio del mecanismo de desactivación de los catalizadores sólidos ácidos en la reacción de acilación de fenol con ácido acético.....	1492
Estudo da Acidez do H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ Suportado em Nióbia.....	1498
Estudo da Atividade de Argilas Montmorilonita Modificadas na Abertura de Epóxidos Derivados de Óleos Vegetais.....	1504

Síntese das Zeólitas X, A, Sodalita, P e Analcima a partir de um caulim natural.....	1508
Estudo do efeito do hidróxido, fonte de sílica, fonte de nióbio e temperatura na síntese da Nb-MCM-41.....	1514
Estudo Teórico da Reação de Clorometano em Zeólita Y Trocada com Íons Metálicos: Efeito do Cátion de Compensação.....	1519
Estudos Espectroscópicos e Térmicos de Zeólita ZSM-5 Suportada com Nióbio.....	1525
Funcionalización de metano utilizando gasolina natural como co-reactante.....	1531
H ₆ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ ·24H ₂ O. Un catalizador ácido sólido eficiente para la preparación de difenilmetiléteres de alcoholes y fenoles.....	1536
Hidrogenação de Tolueno sobre Zeólitas Y contendo Ni e Pd.....	1541
Hidroisomerização do n-heptano e do n-decano sobre misturas mecânicas de Pt/Al ₂ O ₃ e zeólitas HZSM5 e HBeta modificadas com fósforo.....	1547
Hidroisomerização-craqueamento de n-Decano Sobre Zeólitas Bifuncionais.....	1553
Influência da composição da mistura reagente na síntese de zeólitas a partir de xisto retornado.....	1559
Influência da fonte de Ti nas amostras de Ti-MOR com Si/Al=5,25 e 3%Ti.....	1566
Influencia del soporte en catalizadores basados en heteropoliácidos Keggin usados para la obtención de metanetol.....	1572
Interação vanádio/cério em sistemas V-Ce-HUSY preparados mediante diferentes métodos de introdução de cério.....	1578
Isomerização do Óxido do α-Pineno ao Aldeído Canfolênico Catalisada por Heteropoliácido.....	1584
Isomerización de n-pentano sobre intercrecimientos FAU/EMT.....	1590
Mesostructuring of Mordenite Zeolite Nanoparticles.....	1596
Obtenção de heteroestruturas porosas a partir de CTA ⁺ -magadiita.....	1602
Obtenção de hidrocarbonetos líquidos a partir de etanol usando zeólitas [Fe,Al]ZSM-5 obtidas por síntese direta.....	1607
Obtenção do (-)-Isopulegol pela Ciclização do (+)-Citronelal Catalisada por Heteropoliácido.....	1612
Óxidos Metálicos (Cu, Co, Fe)/HZSM-5 para a Redução Seletiva de NO a N ₂ com Propano.....	1618

Peneiras moleculares de carbono: novas rotas de síntese e estudo espectroscópico.....	1624
Preparação da Zeólita Beta e Troca Iônica com Ferro: caracterização.....	1630
Preparação e caracterização de catalisadores de molibdênio suportado em peneiras moleculares do tipo Al-SBA-15.....	1636
Preparação e Caracterização de um Adsorvente Zeolítico Para Remoção de H ₂ S do Gás Natural.....	1642
Preparação, caracterização e estudo da atividade catalítica de catalisadores de cobalto e níquel suportados na zeólita HZSM-12 na isomerização de n-hexano.....	1647
Preparation and characterization of Na-AMCM-41 catalytic material as a polyaniline host.....	1653
Processamento de derivados minerais para aplicações na reforma a seco do metano.....	1659
Producción de biodiesel a partir de materias primas alternativas: combinación de catálisis ácida y alcalina.....	1665
Propriedades ácidas da peneira molecular HAIMCM-41 obtida com diferentes razões Si/Al.....	1670
Estudo Teórico da Reação de Halogenetos de Butila sobre um Modelo Finito da Zeólita NaY: Efeito do Átomo de Halogênio.....	1674
Retroaldolização do Diacetona Álcool como Reação Modelo para Caracterização da Basicidade de Óxidos.....	1680
Sílica Mesoporosa Contendo Cátion Tensoativo: um Eficiente Catalisador Básico.....	1686
Silicalita-1 mesoporosa preparada por nano-moldagem seqüencial.....	1692
Síntese "One-pot" do Éter Di-isobornílico a partir do Canfeno Catalisada por Heteropoliácido.....	1698
Síntese da Nb-MCM-41 com nova fonte de nióbio e aplicação em epoxidação catalítica.....	1704
Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 a temperatura ambiente.....	1710
Síntese da Si- e Ti-MCM-41 e aplicação à epoxidação do ciclo-hexeno.....	1714
Síntese de Mordenita empregando argila como fonte de Al e Si.....	1720

Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas do Tipo Al-MCM-41 com Agente Direcionador de Baixo Impacto Ambiental.....	1725
Síntese de zeólitas a partir de uma sodalita nacional.....	1730
Síntese, caracterização e avaliação da estabilidade hidrotérmica de materiais mesoporosos com estrutura MCM-41 contendo terras raras.....	1735
Síntesis de azlactonas catalizada por heteropoliácidos soportados sobre sílice-alúmina.....	1741
Síntesis de hidrotalcitas en presencia de microondas de potencia variable.....	1747
Síntesis de valiosas cetonas α,β -insaturadas sobre catalizadores basados en MgO promovido con Li.....	1751
Sólidos micro-mesoestruturados ZSM-5/SBA-15 obtidos por cristalização secundária.....	1757
Sólidos micro-mesoporosos preparados por mesoestruturação de sementes de zeólitas ZSM-5.....	1763
The Transformation of n-butane Over Iron Modified Modernite.....	1769
Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol Catalisada por Óxidos Básicos.....	1775
Transformações em Interfaces Sólido-solução para Produção de Peneiras Moleculares: o SAPO-44.....	1781
Troca Iônica de Faujasitas com Cátions Orgânicos: a Zeólita NaY.....	1787

RECENTES RESULTADOS DE PESQUISA

Aplicação da matriz 10% V ₂ O ₅ /TiO ₂ na imobilização dos microrganismos <i>Serratia rubidaea</i> CCT 5732 e <i>Klebsiella marcescens</i>	1794
Avaliação de catalisadores do tipo Fe/Nb ₂ O ₅ na reação de Fischer-Tropsch usando TPSR.....	1796
Caracterização de Catalisadores de Níquel Promovidos com Niobia para a Reforma do Metano com Vapor.....	1798
Catalisadores suportados em CeZrO ₂ para veículos movidos a gás natural.....	1800
Catalisadores tipo perovskita para a redução de NO a N ₂ com CO.....	1802
Correlação entre Conversão Catalítica e Parâmetros de Acidez de Catalisadores Heterogêneos.....	1804

Efeito do alumínio nas propriedades catalíticas de nanopartículas de platina suportadas em zircônia na geração de hidrogênio.....	1806
Efeitos do cloro sobre a atividade do catalisador $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$	1808
Eliminação de CO em mistura de gases para alimentação de células a combustível.....	1810
Epoxidação biomimética de propenil benzenos naturais com $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}]$	1812
Estudio de catalizadores de Pd-MeO_x ($\text{Me}=\text{Cu,Co,In}$) para la eliminación de nitratos en agua.....	1816
Estudo da influência da quantidade de água e da hidratação do ALPO-kanemita precursor na síntese de SAPO-35.....	1818
Estudo do perfil de temperatura do processo de reforma autotérmica do metano sobre $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1820
Glicólise do PET-Poli(terefalato de etileno) catalisada por fosfato de níbio.....	1822
Influência dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas de SnO_2	1824
Investigação sobre as interações entre hidrotalcitas e vanádio.....	1826
Modelagem cinética da reação de isomerização do n-hexano sobre o catalisador 1% Pt/HMOR.....	1828
Oxidação Seletiva do Cicloexano Catalisada por Complexos de Ferro(III) Livres e Encapsulados em Zeólita Y.....	1830
Oxidación de dibenzotiofeno sobre catalizadores heteropoliácidos (HPA).....	1832
Papel do coque na desativação de um catalisador automotivo empregado na indústria automobilística brasileira.....	1837
Preparação de catalisadores de nanopartículas de maghemita suportadas em γ -alumina a partir de fluidos magnéticos.....	1839
Preparação de Catalisadores de Paládio e Cobre suportados em TiO_2	1841
Produção de etilbenzeno sobre catalisadores do tipo Pt/KY.....	1843
Produção de Hidrogênio Através de Reforma a Vapor de Etanol: Utilização de Catalisador de Ni-Cu Suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1846
Síntese e Estudo Catalítico de um Novo Complexo Mononuclear de Cu (II).....	1848
Zirconia estabilizada com ítria pelo método dos precursores polimericos: Caracterização.....	1850

TRABALHOS INDUSTRIAIS

Formação do Éter do Etilenoglicol a partir do Óxido de Eteno.....	1852
Influência da dispersão metálica de catalisadores Pd/C aplicados na síntese de aminas.....	1857
Obtenção de uma fração de combustível de aviação a partir de petróleo pesado cubano.....	1863
Produção industrial de zeólitas via processo hidrotérmico: uma experiência da Sentex e da FCC SA.....	1868
Regeneração do catalisador de FCC na presença de CO_2	1874
Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido Aplicada a Zeólitas ZSM-5 Modificadas com Fósforo.....	1880
SCALE-UP AND SCALE-DOWN OF PE and PP TECHNOLOGIES : historical review and current trends in the Gas Phase process area.....	1886

Caracterización EXAFS de catalizadores de carbonilo de cobalto confinados en mesoporosos MCM-41

Félix G. Requejo¹, José M. Ramallo-López^{*1}, José M. Domínguez² y Raul Quijada³

¹Departamento de Física e IFLP - INIFTA (CONICET), FCE, UNLP. CC/67 1900 La Plata, Argentina.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Programa de Ingeniería Molecular, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730, México D. F., México.

³Dpto. de Ingeniería Química, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas, Univ. de Chile y Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales-CIMAT, Santiago, Chile.

* Corresponding author: ramallo@fisica.unlp.edu.ar

Resumen-Abstract

Se sintetizó un catalizador de Co en MCM-41 a partir del carbonilo de Co, para la polimerización de etileno. El catalizador mostró un nivel medio de conversión para la reacción mencionada. Los estudios de espectroscopia de la estructura fina de absorción de rayos X en la región extendida (EXAFS) mostraron que el Co forma especies muy dispersas ancladas en las paredes de la MCM-41. El Co ocupa posiciones octaédricas y se encuentra enlazado a 6 átomos de oxígeno, formando especies de entre 4 y 5 átomos metálicos, las cuales no presentan una configuración similar a los óxidos de Co más comunes. La calcinación al aire a 400° C descompone las especies activas produciéndose un sintering del Co que resulta en la formación de pequeños clusters de Co₃O₄.

Co-MCM-41 catalyst for the ethylene polymerization was synthesized using Co carbonyl as precursor. The catalyst showed medium range activity for the reaction. Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) studies showed that Co is forming high dispersed species anchored to the walls of the MCM-41. Co is occupying octahedral positions and is bonded to 6 oxygen atoms, forming species with 4 or 5 metallic atoms, which do not present a configuration similar to the most common Co oxides. Calcination treatment performed at 400° C in air decomposes the active species, leading to the sintering of the Co and resulting in the formation of small Co₃O₄ particles.

Introducción

Los sistemas de metales y óxidos de bajas dimensiones presentan un gran interés tanto desde el punto de vista teórico para entender los cambios en las propiedades fundamentales de los materiales al disminuir su tamaño, como así también por su potencial aplicación en diferentes áreas tanto de la física, química o ciencia de materiales (1). Una de las áreas en la que esto ha sido más extensamente aplicado es la catálisis. En particular, especies moleculares ancladas en los canales de estructuras micro y mesoporosas han sido extensamente utilizadas por sus altos niveles de conversión para un gran número de reacciones (2). En el caso del material mesoporoso MCM-41, que posee poros con diámetros entre 4 y 5 veces más grandes que los típicos de las zeolitas (3, 4), posee un gran potencial para recibir una gran variedad de especies moleculares. Sin embargo, estos materiales presentan una estabilidad térmica limitada por lo que resultan más aptos para reacciones

que ocurren a bajas temperaturas como la polimerización de olefinas livianas o reacciones de alquilación. En el presente trabajo, sintetizamos un catalizador de Co en MCM-41 para la polimerización de etileno, utilizando carbonilo de cobalto como precursor, el que es prácticamente inactivo para la reacción mencionada cuando es utilizado con MAO (methylalumoxane) como co-catalizador en la fase homogénea (5). El objetivo principal del trabajo fue identificar y caracterizar estructuralmente las especies activas generadas y estudiar su estabilidad térmica utilizando espectroscopia de la estructura fina de absorción de rayos X en la región extendida (EXAFS) en el borde K del Co.

Experimental

Preparación de las muestras.

La sílica mesoporosa MCM-41 fue preparada siguiendo un procedimiento ya descrito (6) resultando en

un material con poros hexagonales unidireccionales de 3 nm de diámetro. El catalizador fue preparado usando carbonilos de Co₂(CO)₈. Se preparó una suspensión de 40 mg de Co₂(CO)₈ en 30 mL di-ethyleter, y se agregaron 200 mg del material MCM-41 durante agitación. La mezcla se irradió con UV ($\lambda=354$ nm) a temperatura ambiente por 1 hora. Se considera que la irradiación con UV rompe algunos enlaces Co-CO, lo que puede favorecer la formación de sub-especies químicas enlazadas a los siloxanos superficiales o a los grupos silanoles. Posteriormente la mezcla fue sometida a ultrasonido durante 15 min, a 30 °C. Finalmente la muestra fue filtrada y limpiada con diethyleter resultando en un material con un contenido de 1.93 % en peso de Co. El ultrasonido es importante para establecer condiciones externas dinámicas, que influyen en la interacción de los complejos carbonilos con los sitios superficiales de la sílica nanoporosa. Además facilita la penetración de las especies en el sistema de canales incrementando la posibilidad de interacción.

Actividad catalítica.

La actividad catalítica para la polimerización de etileno fue evaluada a 60 °C, con 4 bar de etileno puro en agitación mecánica en un reactor de vidrio de 600 mL. Se utilizó Co-MCM-41 como catalizador y MAO (Methylalumoxane) como co-catalizador.

Absorción de rayos X.

Los experimentos de absorción de rayos X se realizaron en la línea XAS del Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo, Brasil. Los espectros fueron obtenidos en el borde K del Co (7709 eV) al aire y a temperatura ambiente. Se realizaron 4 barridos por muestra en un rango de 100 eV antes del borde de absorción y 1000 eV luego del borde. Los experimentos se realizaron en el modo transmisión con dos cámaras de ionización como detectores. A fin de calibrar los espectros en energía, se midió una hoja metálica de Co en una tercera cámara en forma simultánea a las muestras.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra los resultados de actividad catalítica para la polimerización de etileno para el catalizador Co-MCM-41. Los resultados se comparan con los obtenidos previamente para un catalizador de Cr-MCM-41, preparado utilizando el carbonilo de Cr (Cr(CO)₃) como precursor (6). Se observa que los niveles de actividad del catalizador de Co son sensiblemente superiores a los del catalizador de Cr en condiciones similares. Además, resultados de microscopía electrónica de transmisión (Figura 1) (7) muestran que el polímero producido en la reacción está compuesto por fibras (llenas) y nanotubos (huecos) de diámetro similar al del canal de la MCM-41 (entre 4 y 5 nm), lo que confirma que la reacción está llevándose a cabo en el interior de los

canales estando el producto final fuertemente influenciado por su estructura de canales. Esto muestra el gran potencial de estos sistemas confinados para la síntesis de nuevos materiales polímeros.

Tabla 1. Actividad catalítica para la polimerización de etileno

Catalizador	gr. de catal.	gr. de polím.	Actividad Kg Polímero/ mol (Metal) bar h	M _n ¹	T _f °C. ²
Cr-MCM	0.0052	1.19	323	86000	134
Co-MCM	0.006	1.65	458	145000	135

¹ Valor medio del peso molecular de la cadena

² Temperatura de fusión de los cristales de polietileno

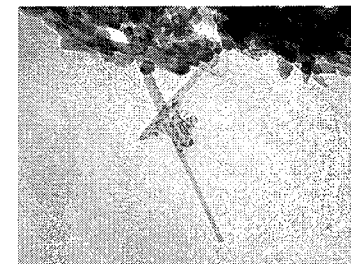


Figura 1. Foto TEM de las nanofibras obtenidas como producto de la polimerización (diámetro ≈ 3-4 nm).

La Figura 2 muestra los espectros EXAFS aislados y las correspondientes funciones de distribución radial obtenidas mediante transformada de Fourier de la señal EXAFS de los compuestos de referencia de Co y la Figura 3 los correspondientes a la muestra Co-MCM-41 luego de preparar y luego de calcar al aire durante 2 horas a 400 °C. La función de distribución radial del carbonilo de Co muestra tres picos bien resueltos que corresponden a las esferas de coordinación de oxígeno, carbono y cobalto respectivamente. Este patrón no se observa en el espectro de la muestra. La función de distribución radial de la muestra Co-MCM-41 presenta un pico en 1.5 Å (sin corrección de fase) el cual, comparando con el espectro del Co₃O₄ puede ser asociado a una esfera de coordinación de átomos de oxígeno. Un segundo pico aparece a la misma distancia que el segundo pico de la función de distribución radial del CoO, que corresponde a un enlace Co-Co, pero con una intensidad mucho menor lo que indicaría una menor cantidad de segundos vecinos. Este resultado confirma lo observado por espectroscopia de absorción de rayos X en la región cercana al borde (XANES) de cuyo patrón se

infería que el estado del cobalto en el catalizador no correspondía ni al carbonilo puro ni a una estructura de óxido másico (8).

Luego de la calcinación el espectro de la muestra cambia apreciablemente. Se observa claramente, tanto del espectro EXAFS como de la función de distribución radial que la señal resultante es muy similar a la correspondiente al Co_3O_4 .

La información cuantitativa de los espectros EXAFS fue obtenida realizando un ajuste utilizando el programa IFEFFIT (9) con fases y amplitudes para los enlaces Co-O y Co-Co generadas a través del código FEFF (10). Los resultados obtenidos (tipo de vecino, número de coordinación promedio, distancia interatómica, y factor de Debye-Waller) se muestran en la en la Tabla 2 y los ajustes respectivos se muestran en la Figura 4.

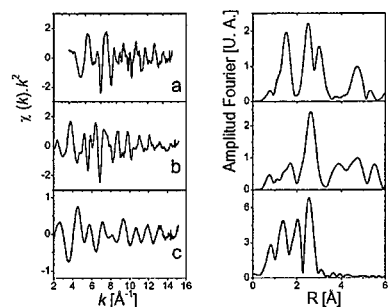


Figura 2. Izquierda: Oscilación EXAFS aislada pesada en k^2 de a) Co_3O_4 , b) CoO , y c) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Derecha: sus correspondientes transformadas de Fourier mostrando las funciones de distribución radial.

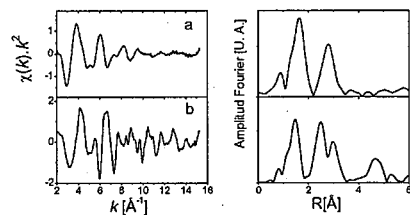


Figure 3. Izquierda: Oscilación EXAFS aislada pesada en k^2 de a) Co-MCM-41 y b) Co-MCM-41 calcinada. Derecha: sus correspondientes transformadas de Fourier mostrando las funciones de distribución radial.

El análisis de los resultados para la muestra Co-MCM-41 muestra la presencia de 2 esferas de coordinación

alrededor de los átomos de Co. Una esfera de átomos de oxígeno con un número de coordinación promedio de 5.5 ubicada a 2.05 Å y una esfera de 3.1 átomos de Co a 3.13 Å. Esta configuración no es similar a ninguna de las configuraciones encontradas en los óxidos de Co más frecuentes. En el CoO , los átomos de Co presentan seis oxígenos primeros vecinos a 2.126 Å y 12 Co a 3.006 Å (11). La distancia a los oxígenos es mayor a la ajustada por EXAFS y la segunda esfera de coordinación de Co presenta cuatro veces la cantidad de átomos ajustada, a una distancia bastante menor. En el Co_3O_4 hay dos sitios inequivalentes para el Co con relación 2 a 1. En el sitio minoritario, el Co tiene 4 oxígenos primeros vecinos a 1.988 Å y 12 Co segundos vecinos a 3.351 Å mientras que en el mayoritario tiene 6 oxígenos a 1.894 Å y 6 Co 2.858 Å en cada esfera (12). Esto resulta en un número de coordinación promedio para la primera esfera de coordinación de 5.3 y una distancia promedio de 1.917 Å, sensiblemente menor a la ajustada por EXAFS. Se observa entonces que la estructura formada por el Co en los canales de la MCM-41 no se asemeja a la de ninguno de estos óxidos, a pesar de encontrarse en nuestros ajustes, solo átomos de oxígeno y de cobalto en las primeras esferas de coordinación. Si bien esto indicaría la total destrucción de los enlaces C-O de los grupos carbonilo originales, es probable que algunos aun permanezcan enlazados a los átomos metálicos pero debido a su baja coordinación no puedan ser ajustados de los datos EXAFS.

En el caso de la muestra luego de la calcinación, los resultados de los ajustes confirman lo observado cualitativamente de la función de distribución radial. Las tres esferas ajustadas corresponden a las primeras esferas de coordinación en el Co_3O_4 con una pequeña disminución en el número de coordinación promedio indicando la formación de pequeñas partículas de óxido. Estos resultados confirman lo observado anteriormente por XANES, que indicaba que el Co se encontraba formando Co_3O_4 en partículas de pequeños tamaños (8).

Otro aspecto interesante a destacar de los ajustes son los factores de Debye-Waller obtenidos para cada esfera de coordinación. Éstos son mayores a los esperados para un óxido, comportamiento que ya hemos observado para el caso de carbonilos de Cr en MCM-41 (6). Esto puede comprobarse fácilmente al comparar los valores de los factores de Debye-Waller para cada esfera de coordinación en las muestras antes y después de calcinar. Se observa que los valores para la muestra calcinada en la que el Co estaría formando partículas de Co_3O_4 de pequeñas dimensiones son menores a los obtenidos para muestra luego de preparar. Como ambas muestras fueron medidas a las misma temperatura, esta diferencia en los factores de Debye-Waller debe deberse a un mayor desorden estructural en las especies de Co presentes en la muestra luego de preparar. Esto puede entenderse en términos de diferencias en las distancias interatómicas. Al

encontrarse las especies de Co ancladas en las paredes de la MCM-41, algunos de los átomos de oxígeno primeros vecinos del Co pertenecen a la red del material mesoporoso. Debido a esto, las distancias y ángulos entre el átomo metálico y estos átomos de oxígeno se encuentran extremadamente restringidos. Por el contrario, los átomos de oxígeno que apuntan hacia en interior del canal de la MCM-41 no tendrán estas restricciones y podrán acomodarse libremente, resultando en distancias interatómicas levemente distintas a la de los primeros. Esta estructura inhomogénea explicaría los valores de los factores de Debye-Waller ajustados y estaría confirmando que las especies de Co se encuentran ancladas a las paredes internas de los canales de la MCM-41. Luego de la calcinación se produce un sintering de las partículas formando pequeños aglomerados de Co_3O_4 , siendo las distancias ahora más homogéneas y resultando en una disminución de los factores de Debye-Waller.

Tabla 2. Análisis en el borde K del Co de los espectros EXAFS de Co-MCM-41.

Muestra	Par	N^1	R [Å] ²	σ^2 [Å ²] ³
Co-MCM-41	Co-O	5.5(3)	2.05(1)	0.009(1)
	Co-Co	3.1(3)	3.13(2)	0.011(1)
Co-MCM-41 calcinada	Co-O	3.9(3)	1.92(1)	0.003(1)
	Co-Co	4.0(2)	2.85(1)	0.005(1)
	Co-Co	5.7(5)	3.58(1)	0.006(1)

¹ Número de coordinación promedio
² Distancia interatómica
³ Factor de Debye-Waller

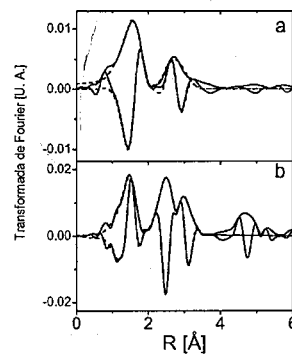


Figura 4. Ajustes EXAFS del catalizador Co-MCM-41. La línea sólida muestra los datos experimentales (amplitud y parte

imaginaria de la transformada de Fourier) y la línea punteada muestra las funciones de ajuste.

Conclusiones

La síntesis de Co-MCM-41 utilizando $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como precursor resultó en un catalizador activo para la polimerización de etileno. El Co se encuentra altamente disperso en el catalizador formando especies ancladas a las paredes de la MCM-41. En estas especies, el Co ocupa posiciones octaédricas y posee 6 átomos de oxígeno primeros vecinos y formaría estructuras de unos pocos átomos metálicos. Las especies no son altamente estables en temperatura y se descomponen a 400°C al aire, dando lugar a la formación de pequeñas partículas de Co_3O_4 .

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con apoyo parcial del LNLS de Brazil (Proyecto D04B-XAS1-1192), Fundación Antorchas de Argentina (Proyecto 14116-120), ANCyP de Argentina, DGEP (UNAM), IMP de México y Conicyt-Chile (Proyecto Fondap: N° 11980002)

Referencias Bibliográficas

1. Y. Sakamoto; M. Kaneda; O. Terasaki; D. Y. Zhao; J. M. Kim; G. Stucky; H. J. Shin; R. Ryoo *Nature* 2000, 408, 449.
2. R. Rosas-Salas; J. M. Domínguez; R. Quijada; C. Álvarez; F. Rachdi; F. G. Requejo; W. H. Chen; S. B. Liu in *Anal. of the 13th Int Congress on Catalysis*, Paris, July, 2004.
3. J. Y. Ying; C. P. Mehnert; M. S. Wong *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 38, 56.
4. A. Keshavaraja; V. Ramaswamy; H. S. Soni; A. V. Ramaswamy; P. Ratnasamy *J. Catal.* 1995, 157, 501.
5. R. Rosas-Salas, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, 2003
6. F. G. Requejo; J. M. Ramallo-López; R. Rosas-Salas; J. M. Domínguez; J. A. Rodríguez; J.-Y. Kim; R. Quijada *Cat. Today* en prensa.
7. R. Rosas-Salas; J. M. Domínguez; R. Quijada; C. Álvarez; F. Rachdi; F. G. Requejo; W. H. Chen; S. B. Liu *Chem. Comm.* Submitted.
8. J. M. Ramallo-López; E. J. Ledo; F. G. Requejo; J. Rodríguez; J. Y. Kim; R. Rosas-Salas; J. M. Domínguez, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 20005.
9. M. Newville *J. Synchrotron Rad.* 2001, 8, 322.
10. S. I. Zabinsky; J. J. Rehr; A. Ankudinov; R. C. Albers; M. J. Eller *Phys. Rev. B* 1995, 52, 2995.
11. D. Taylor *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 1984, 83, 5.
12. W. L. Smith; A. D. Hobson *Acta Crystallographica B* 1973, 29B, 362.



Catalisadores de Titânio contendo ligante Tris(pirazolil)borato: Investigação espectroscópica e polimerização do etileno variando solvente e tipo de cocatalisador

Marcelo P. Gil^{a*}, João Henrique Z. dos Santos^a, Osvaldo L. Casagrande Jr^a e Zênis N. da Rocha^b

^aLaboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS, 91570-970. ^bInstituto de Química, UFBA, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador - Bahia; *mpriebe@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

A polimerização do etileno usando $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (1) ($Tp^{Ms*} = HB(3\text{-mesitila-pirazolil})_2(5\text{-mesitila-pirazolil})$) e $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (2) ($Tp^{Ms} = HB(3\text{-mesitila-pirazolil})_3$) foram realizadas em tolueno ou hexano a 60°C na presença de MAO ou TiBA/MAO (1:1) como cocatalisadores. Altas atividades foram obtidas para as polimerizações realizadas em hexano e utilizando uma combinação de TiBA/MAO como cocatalisadores. Nestas condições experimentais é $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ mais ativo que $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$. Medidas absorciométricas na região do UV-Vis mostraram que tais complexos em contato com MAO não são estáveis sob atmosfera de argônio. Medidas em presença de 1-hexeno demonstraram a necessidade de adicionar o catalisador na presença de uma olefina, isto é, etileno estabiliza a espécie ativa.

The ethylene polymerization using $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (1) ($Tp^{Ms*} = HB(3\text{-mesityl-pyrazolyl})_2(5\text{-mesityl-pyrazolyl})$) and $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (2) ($Tp^{Ms} = HB(3\text{-mesityl-pyrazolyl})_3$) were performed in toluene or hexane at 60°C in the presence of MAO or TiBA/MAO (1:1) as cocatalysts. Higher activities were found for the polymerization reactions carried out in hexane, and using a combination of TiBA/MAO as cocatalyst. Under these experimental conditions $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ was much more active than $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$. Absorciometric measurements in the UV-vis region have shown that such complexes in contact with MAO were not stable under argon atmosphere. Measurements in the presence of 1-hexene have demonstrated the necessity to add the cocatalyst in the presence of an olefin, i.e., ethylene in order to stabilize the active species.

1. Introdução

Polímeros, tais como polietileno e polipropileno, tem sido cada vez mais utilizados. O volume de produção mundial de poliolefinas cresceu mais de 80 milhões de toneladas por ano e é previsto que continue crescendo a uma taxa elevada. O sucesso desses materiais é, em parte, resultado dos catalisadores para polimerização. Os catalisadores Ziegler-Natta tem sido estudados por mais de 45 anos e o advento dos catalisadores metalocênicos, na década de 80, representou outro marco na ciência de polímeros, haja visto que tais sistemas catalíticos permitem a produção de novos materiais poliméricos, os quais não podem ser obtidos com os catalisadores Ziegler-Natta clássicos. Posteriormente, estudos foram realizados visando desenvolver novos sistemas catalíticos capazes de produzir novos materiais poliméricos, bem como desenvolver sistemas mais econômicos e versáteis.(1)

Mais recentemente, uma nova geração de catalisadores denominados não metalocenos tem sido proposta na

literatura. O objetivo é desenvolver novos sistemas, os quais, além de não estarem protegidos por patentes, são capazes de proporcionar melhorias adicionais nas propriedades poliméricas. Enquanto os catalisadores metalocênicos são mais versáteis, os catalisadores "single-site" não-metalocênicos possuem várias vantagens, entre elas, suas rotas sintéticas, na maioria dos casos são muito mais simples, econômicas e diretas. Novos complexos não-metalocênicos contendo ligantes polidentados amido, alcoxi, tris(pirazolil)borato, diquetimina e similares surgiram como uma nova tendência neste campo de pesquisa.(2)

Baseado nestes aspectos, nós temos focado nossos estudos na química dos complexos do grupo 4, contendo os ligantes, estericamente impedidos, tris(pirazolil)borato a fim de desenvolver novos sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas. Nossos estudos têm demonstrado que a presença de substituintes na posição 3 (5) do anel pirazol proporcionada à formação de espécies catalíticas altamente ativas para a polimerização

do etileno.(3) O composto $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ mostrou-se ativo na copolimerização do etileno com 1-hexeno, usando MAO como cocatalisador.(3b) Imobilizando este complexo em sílica, sílica modificada com MAO.(3d) ou em combinação com zirconoceno.(3e) ofereceu catalisadores suportados ativos para a polimerização do etileno.

Neste trabalho, nós apresentamos um estudo comparativo entre os precursores catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (1) e $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (2) na polimerização do etileno, dando principal enfoque aos estudos efetuados utilizando a espectroscopia na região do UV-vis, sob condições de polimerização, objetivando investigar a estrutura eletrônica das espécies cataliticamente ativas.

2. Experimental

2.1 Materiais

Todas as manipulações foram conduzidas sob atmosfera inerte usando técnica padrão de Schlenk. Tolueno e hexano foram secos com Na/benzofenona, destilados e armazenados sob argônio. Os catalisadores $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (1), $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (2) e $\{Tp^*\}TiCl_3$ (3) foram preparados conforme descrito na literatura.(3a) Etileno (White Martins) e argônio foram desoxigenados e secos através de colunas de BTS (BASF) e peneira molecular ativada (3 Å) antes do uso. MAO (Witco, 5.21 wt.-% em tolueno), TiBA (Akzo, gentilmente cedido pela Ipiranga Petroquímica, 8.0 wt.-% em hexano) foram usados as recebido.

2.2 Reações de polimerização

Experimentos de polimerização do etileno foram realizados em um reator de vidro Büchi de 2 L, equipado com agitação mecânica e termostato, com fluxo contínuo de etileno sob pressão de 5.2 atm. Sob atmosfera de argônio, quantidades apropriadas de hexano ou tolueno e solução de cocatalisador foram introduzidos em

seqüência e o sistema foi saturado com etileno. Após completa saturação e equilíbrio térmico do sistema, a reação de polimerização foi iniciada pela adição do catalisador, na forma sólida, ao reator. O volume total da mistura reacional foi de 1 L para todas as reações. Após 5 minutos a reação foi interrompida pela adição de 1 mL de metanol. O polímero foi lavado com etanol acidificado, água e etanol, e finalmente seco sob vácuo a 60°C por 12 h. com base no resultado de múltiplas reações, a precisão da atividade foi estimada em $\pm 8\%$.

2.3 Caracterização dos catalisadores e polímeros

Análises de UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 100 conc na faixa de comprimento de onda de 250-600 nm, utilizando um aparato experimental similar ao descrito por Coevoet.(4)

Temperatura de amolecimento (T_m) e cristalinidade (χ) foram determinadas em um calorímetro Thermal Analysis Instruments DSC-2010 calibrado com índio, usando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 40 - 200°C. a viscosidade intrínseca foi determinada em um viscosímetro capilar de Ostwald modificado, a 135°C em decalina, usando concentrações de 0,1 g.dL⁻¹. Com base nos valores experimentais de viscosidade intrínseca (η) foi possível determinar o peso molecular viscosimétrico conforme a fórmula $[\eta] = k(M_v)^\alpha$ para $k = 6,7 \times 10^{-4}$ dL.g⁻¹ e o $\alpha = 0,67$ (5)

3. Resultados e Discussão

3.1 Atividade catalítica

As reações de polimerização foram realizadas em tolueno ou em hexano a 60°C usando metilaluminoxano (MAO) ou uma mistura de triisobutilalumínio (TiBA) e MAO (1:1) como cocatalisadores.

Tabela 1. Resultados de polimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos 1 e 2^a.

entrada	cat.	[Ti] (μ mol)	cocat.	solvente	atividade ^b	Tm (°C)	χ (%)	η (dL.g ⁻¹)	Mv ^c ($\times 10^{-5}$)
1	1	14,41	MAO	tolueno	11900	137	81	1,50	1,0
2	1	15,79	MAO	hexano	13800	139	68	1,80	1,3
3 ^d	1	13,85	TiBA/MAO ^e	hexano	16600	134	84	2,18	1,8
4	2	13,44	MAO	tolueno	5350	137	79	3,55	3,6
5	2	14,27	MAO	hexano	10100	136	59	5,60	7,1
6	2	13,44	TiBA/MAO	hexano	16100	136	65	6,18	8,3

^a reator de vidro Büchi (2L), P_{etileno} = 5,2 atm, temperatura de polimerização = 60°C, Al/Ti = 1000; tempo de polimerização = 5 min; ^b kg de PE/mol[Ti].atm.h; ^c tempo de polimerização = 3 min; ^d TiBA:MAO = 1:1. ^e insolúvel em triclorobenzeno; ^g g.mol⁻¹

Os resultados de polimerização do etileno (Tabela 1) mostram que ambos precursores catalíticos $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ (1) e $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ (2), são altamente ativos com atividades variando entre 1030 a 3200 kg de PE/mol $[\text{Ti}]\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$. Para ambos precursores catalíticos, as reações realizadas em hexano apresentaram maiores atividades em comparação aquelas realizadas em tolueno. (entradas 2-3 e 5-6). É importante salientar que a solubilidade do MAO em hexano é muito baixa (c.a. 3 – 4 %). (6) Assim, no caso do MAO, a razão molar Al/Ti realmente deva ser mais baixo que 1000.

A solubilidade do MAO em hexano pode ser aumentada por adição de TiBA. (7) De acordo com a Tabela 1, a maior atividade catalítica foi obtida em hexano usando mistura de ambos cocatalisadores demonstrando que o uso de MAO em quantidade apropriada de alumínio, combinado com a propriedade do TiBA de agir como "scavenger", oferece melhores condições para estabilizar a espécie catalítica. Além disso, não podemos negligenciar a capacidade de coordenação da molécula de tolueno ao centro metálico, (8) o que deve provocar uma competição entre a coordenação da olefina e do solvente.

3.2 Propriedades dos polímeros

As propriedades físicas foram avaliadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e viscosidade intrínseca (η). Os resultados estão apresentados na Tabela 1. Conforme a Tabela 1, a maioria das T_m 's dos polietilenos são superiores a 136°C, com cristalinidades variando entre 59 e 84 %. De acordo com as medidas viscosimétricas, o peso molecular viscosimétrico (M_v) dos polímeros fica em uma faixa compreendida entre 8.3 e $1,0 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Figura 1 ilustra a correlação entre a atividade catalítica e M_v .

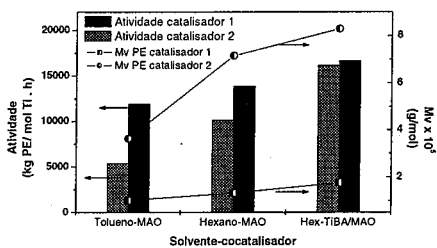


Figura 1. Relação entre a atividade catalítica e o peso molecular viscosimétrico dos polietilenos.

Conforme a Figura 1, para cada sistema catalítico, existe uma relação direta entre a atividade e o M_v . Este fato pode ser atribuído a um aumento da estabilidade da espécie catalítica, o que causa um maior crescimento da cadeia polimérica durante a reação de polimerização. Além disso, comparando ambos catalisadores, 2 produz

polímeros com maior peso molecular. Este fato sugere que o ambiente estérico e/ou eletrônico em torno do centro metálico em 2 devem ser menos propenso a reações de terminação de cadeia.

3.2 Influência da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ na atividade catalítica sobre a atividade e sobre as propriedades dos polietilenos.

As reações de polimerização variando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ foram realizadas utilizando o precursor catalítico $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ (1) em hexano a 60°C na presença de uma mistura de TiBA e MAO na proporção 1:1 como cocatalisador. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados referentes à variação da razão Al/Ti na polimerização do etileno.

Entrada	[Ti] (μmol)	[Al]/[Ti]	Atividade ^a	T_m (°C)	χ (%)
7	14.27	100	13600	134	83
8	13.99	500	14150	132	85
9	13.85	1000	16600	134	84
10	14.55	2000	21450	134/129	63

^a Reator Büchi (2L); $P_{\text{etileno}} = 5,2 \text{ atm}$; tempo de polimerização = 3 min; hexano; TiBA:MAO = 1:1. ^b kg de PE/(mol Ti.h). ^c tempo de polimerização = 3 min.

O estudo da influência da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ sobre a atividade, indica que ocorre um aumento de atividade com o aumento da razão, entretanto este aumento não é proporcional. Os resultados mostram inicialmente que a redução da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ de 1000 para 100 (entrada 9 vs. 7), resulta em uma queda de apenas 18 % na atividade, ficando inclusive dentro da margem de erro admitida ($\pm 10\%$). Além disso, o aumento da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ de 1000 para 2000 (entrada 9 vs. 10) reflete em um aumento de 29 % na atividade. Levando-se em consideração diversos fatores como atividade, custo e resíduos no produto polimérico, pode-se sugerir que a melhor condição de reação é a que utiliza uma razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$. Cabe salientar que o uso desta razão está muito aquém daquela requerida usualmente para sistemas metalocênicos que utilizam razões molares $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ entre 2000 e 10.000, proporcionando assim um menor custo na produção, bem como a obtenção de polímeros com menor quantidade de alumínio presente. A Figura 2 ilustra a influência da variação da razão Al/Ti sobre a atividade do sistema estudado.

3.3 Análises de espectroscopia na região do UV e visível.

A espectroscopia na região do UV-vis tornou-se uma importante ferramenta para catalisadores de polimerização de olefinas, devido a úteis informações que esta técnica pode proporcionar a respeito da estrutura eletrônica dos complexos metálicos. (4,9) Além disso, esta técnica espectroscópica tem sido muito efetiva para a observação dos sucessivos passos elementares na formação da espécie catiônica durante a reação de polimerização. Neste contexto, e com o objetivo de buscar informações sobre a estabilidade e propriedades eletrônicas das espécies catalíticas originadas da reação dos complexos $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ e $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ ($\text{Tp}^{\text{P}} = \text{HB}(3,5\text{-dimetila-pirazoli})_3$) com MAO, realizamos um estudo de espectroscopia na região do UV-vis, em tolueno a 25 °C.

Como observado nas Figuras 2 e 3, os espectros de absorção do $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ e $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ (3) sob atmosfera de argônio apresenta bandas em 313 nm e 328 nm, as quais podem ser assinaladas, respectivamente, como transições $\text{Tp}^{\text{Ms}} \rightarrow \text{Ti}$ e $\text{Tp}^{\text{P}} \rightarrow \text{Ti}$ conforme reportado por Traverso e colaboradores (10). A adição de MAO (Al/Ti = 300) à solução de $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ ou $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ em tolueno proporcionou, imediatamente o desaparecimento destes picos sugerindo a ocorrência de um processo de decomposição. Comportamento similar foi reportado na literatura. (3d) Por outro lado, se a interação de $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ e $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ com MAO for realizada em presença de 1-hexeno, uma banda de absorção (linha traço-pontilhada) centrada em 450 nm (para $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ na Figura 3) e outra em 382 nm (para $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ na Figura 4) foram observadas. Os estudos de UV-vis desenvolvidos por Deffieux, (11) usando o sistema catalítico $(\alpha\text{-diimina})\text{NiBr}_2/\text{MAO}/\text{hexeno-1}$, apresentou a formação de uma banda de absorção em 510 nm a qual tem sido atribuída a formação da espécie ativa. Os resultados obtidos até o momento para o sistema catalítico $\text{Tp}^{\text{P}}\text{TiCl}_3$ ($\text{Tp}^{\text{P}} = \text{Tp}^{\text{Ms}}$, Tp^{P}) são ainda muito limitados, entretanto, baseado nos resultados para o sistema Ni-diimina, nós podemos especular que as bandas de absorção a 450 nm e 382 nm estão relacionadas com a formação das espécies ativas.

Além disso, é importante salientar que os espectros de UV-visível dos complexos de Ti^{IV} estudados não apresentaram bandas de absorção entre 500 e 800 nm, indicando que após o processo de ativação a maioria das espécies de titânio permanecem como Ti^{IV} . (10) Estes dados são corroborados pelos resultados de XPS envolvendo o complexo I. (3b) A estabilização da espécie de Ti^{IV} frente a redução pode ser atribuída às propriedades eletrônicas dos ligantes os quais são conhecidos por estabilizar complexos de metal de transição no mais alto estado de oxidação. (12) Recentemente Jordan e

colaboradores reportaram a síntese e caracterização estrutural de espécies estáveis de Ti^{III} , $\text{K}[\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{TiCl}_3]$, pela reação de 1 com um forte agente de redução, potássio, em tolueno. Este composto, azul pálido, apresentou uma banda de absorção em 615 nm. (13)

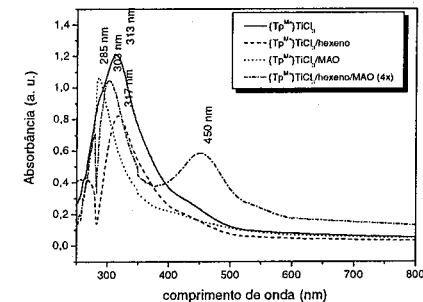


Figura 2. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos sistemas catalíticos $(\text{Tp}^{\text{Ms}})\text{TiCl}_3$ e $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ em tolueno a 25 °C. ($[\text{Ti}] = 5 \mu\text{mol}$; Al/Ti = 300; $[\text{Hexeno-1}] = 0,38 \text{ M}$).

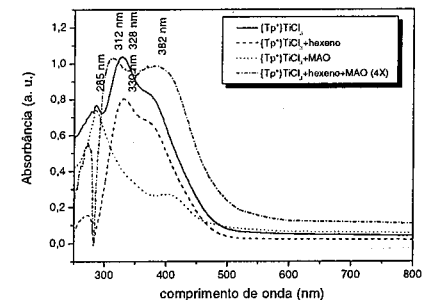


Figura 3. Espectro de absorção na região do UV-Vis dos sistemas catalíticos $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ e $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3/\text{MAO}$ em tolueno a 25 °C. ($[\text{Ti}] = 5 \mu\text{mol}$; Al/Ti = 300; $[\text{Hexeno-1}] = 0,38 \text{ M}$).

Com o objetivo de encontrar outras evidências relacionadas com a não geração de espécies estáveis de Ti^{III} durante o processo de ativação pelo MAO, os seguintes experimentos foram realizados: (i) eletrólise a potencial controlado e registro do voltamograma cíclico do produto resultante; (ii) redução eletroquímica seguida de monitoramento espectroscópico na região do UV-vis (espectroeletróquímica) sob atmosfera de etileno. Os espectros de UV-Vis medidos durante a redução eletroquímica da solução do complexo $(\text{Tp}^{\text{P}})\text{TiCl}_3$ sob atmosfera de etileno apresentaram redução da banda em 328 nm (Figura 4). Estas mudanças espectrais mostram o desaparecimento da banda de absorção da transferência de carga metal-ligante em 328 nm, em consequência da

decomposição do composto 3. com base nestes resultados, o processo de redução $Ti^{IV/III}$ pode ser descartado.

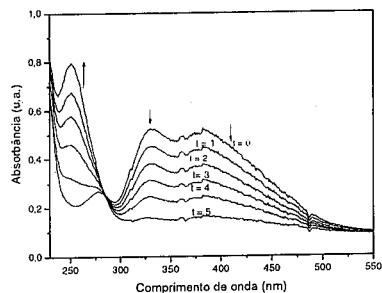


Figura 4. Alteração espectroscópica do complexo $(Tp^{M2})Ti^{IV}Cl_3$ em atmosfera de etileno durante redução eletroquímica $E_{aplicada} = -100$ mV.

4. Conclusões

Os complexos de titânio contendo o ligante tris(pirazolil)borato, $(Tp^{M*})TiCl_3$ e $(Tp^{Ms})TiCl_3$, foram ativos na polimerização do etileno. A atividade catalítica mostrou ser dependente da natureza do sistema solvente/cocatalisador. A maior atividade foi observada no caso da mistura de cocatalisadores MAO/TIBA em hexano. A variação da razão Al/Ti não ocasiona uma mudança significativa na atividade do sistema estudado. O precursor catalítico $(Tp^{M*})TiCl_3$ polimeriza etileno a uma razão Al/Ti igual a 100 com excelente atividade. Medidas absorciométricas na região do UV-vis mostraram ser uma ferramenta útil na investigação da natureza das espécies catalíticas. A instabilidade destes sistemas catalíticos com o cocatalisador na ausência da olefina foi monitorada por absorciometria molecular na região do UV-vis e evidenciou a necessidade da coordenação da olefina para estabilizar a espécie ativa. A espécie ativa para a polimerização de olefinas, resultante da mistura dos complexos com cocatalisador foi evidenciada, em atmosfera de etileno e apresenta banda de absorção na faixa de 380-456 nm. Além disso, a ausência de qualquer banda de absorção na região de 500-800 nm indica que após o processo de ativação a maior parte do Ti permanece como Ti^{IV} . A estabilização da espécie de Ti^{IV} frente à redução pode ser atribuída, em parte as propriedades eletrônicas dos ligantes Tp, os quais são conhecidos por estabilizarem complexos de metal de transição em seus estados de oxidação mais altos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTPETRO/CNPq, PADCT e FAPERGS pelo apoio financeiro. M. P. G. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

6. Referências Bibliográficas

- (1) (a) Metallocene-based polyolefins, (Ed. J. Scheirs and W. Kaminsky), John Wiley & Sons, West Sussex, (2000), Vol. 1. (b) Y. Imanishi, N. Haga, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1147.
- (2) (a) G. Talarico, V. Busico, L. Cavallo, *Organometallics* **2004**, *23*, 5989. (b) C. De Rosa, T. Circelli, F. Auriemma, R.T. Mathers, G.W. Coates, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9034. (c) S.B. Cortright, J.N. Coalter, M. Pink, J.N. Johnston, *Organometallics* **2004**, *23*, 5885. (c) S.D Ittel, L.K Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. (d) V.C Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283. (e) H. Nakazawa, S. Ikai, K. Imaoka, Y. Kai, T. Yano, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 33. (f) A. Karam, M. Jimeno, J. Lezama, E. Catarí, A. Figueroa, B.R. Gascue, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *176*, 65. (g) A. Karam, F. Lopez-Linares, A. Diaz Barrios, H. Ortega, G. Agrifoglio, E. Gonzalez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 87. (h) T. Obara, S. Ueki, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP patent 01 095 110, 1989. (i) K.J. Jens, M. Tilset, A. Heuman, *PCT Int. Appl. WO 97 1997*, 17379. (j) P.T. Matsunaga, S. Rinaldo, *PCT Int. Appl. WO 99 29739* (1999). (k) S. Ikai, Y. Kai, M. Murakami, H. Nakazawa, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP patent 11 228 614, 1999.
- (3) (a) S. Murtuza, O.L. Casagrande Jr., R.F. Jordan, *Organometallics* **2002**, *21*, 1747. (b) M.P. Gil, J.H.Z. dos Santos, O.L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 319. (c) L.G. Furlan, M.P. Gil, O.L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1054. (d) M.P. Gil, J.H.Z. dos Santos, O.L. Casagrande Jr., *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *209*, 163.
- (4) D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.
- (5) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 139.
- (6) Witeco Bulletin
- (7) P.P.J. Pieters, J.A.M. van Beck, M.F.H. van Tol, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 463.
- (8) (a) D. H. McConville, J.D. Scollard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008. (b) D. H. McConville, J.D. Scollard, J. J. Vital, N. C. Payne, *J. Mol. Catal.* **1998**, *128*, 201.

- (9) (a) M. Bochmann, S.J. Lancaster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1634. (b) I. Tritto, R. Donetti, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1247. (c) I. Kim, R.F. Jordan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 489. (d) D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, C. Mladenov, J.-N. Pedetour, F. Peruch, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 257, and references therein.
- (10) R. Gazzì, F. Perazzolo, S. Sostero, A. Ferrari, O. Traverso, *J. Organomet. Chem.* **2005**, in press.
- (11) F. Peruch, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 7977.
- (12) (a) S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, (1999). (b) G. Parkin, *Adv in Inorganic Chem.* **1995**, *43*, 419
- (13) K. Michiue, R. F. Jordan, *Macromolecules*, **2003**, *32*, 7977.



Conversão de β -pineno a α -terpineol por catálise microbiológica (*Aspergillus niger* ATCC 9642).

Geciane Toniazzo¹, Elisa F. B. Camargo², Josiane Brock², Débora de Oliveira², Cláudio Dariva² and Octávio A. C. Antunes¹

¹Departamento de Bioquímica, Instituto de Química - UFRJ, CT, Bloco A, Lab 641 Rio de Janeiro - RJ, 21945 - 970 - Brasil. ²Departamento de Engenharia de Alimentos - URI - Campus de Erechim. Av. Sete de Setembro, 1621 - Erechim - RS, 99700 - 000 - Brasil - Fone: (54)5209000 Fax: (54)5209090 - E-mail: odebora@uricer.edu.br

Resumo-Abstract

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para a produção biotecnológica de flavors e fragrâncias. A demanda dos consumidores por produtos naturais tem aumentado a produção de flavors "naturais" por biotransformação ou bioconversão. Monoterpenos como substratos de transformações microbianas têm conduzido a uma grande variedade de compostos oxifuncionalizados. Hidroxilações alílicas de monoterpenos são reações interessantes devido às múltiplas atividades dos muitos compostos de aroma resultantes. Neste sentido o objetivo deste trabalho foi investigar a biotransformação de (-) β -pineno por *Aspergillus niger* ATCC 9642. As condições de cultura investigadas foram a concentração do co-solvente (EtOH), indução das células e adição seqüencial do substrato. A cepa de *A. niger* foi capaz de converter (-) β -pineno a α -terpineol. A maior conversão (3,68%) foi obtida quando o substrato foi aplicado como uma solução diluída em EtOH e com adição seqüencial do substrato.

Extensive research has been devoted to the biotechnological production of flavors and fragrances. The consumers demand by natural products has increased the production of "natural" flavors by biotransformation or bioconversion. Monoterpenes as substrates of microbial transformations have led to a great variety of oxyfunctionalized compounds. Allylic hydroxylation of monoterpene hydrocarbons is interesting reactions because of the multiple bioactivities of many of the resulting aroma compounds. In this sense the main objective of this work was to investigate the biotransformation of (-) β -pinene by *Aspergillus niger*. ATCC 9642. The culture conditions investigated were the concentration of co-solvent (EtOH), adaptation of the pre-cultures and the sequential addition of substrate. The strain of *A. niger* was able to convert (-) β -pinene to α -terpineol. The optimum conversion of (-) β -pinene to α -terpineol was obtained when the substrate was applied as a diluted solution in EtOH and with sequential addition of substrate.

Introdução

Terpenos e seus derivados oxigenados são extensivamente usados pelas indústrias de flavors e fragrâncias, onde aproximadamente $2,8 \times 10^5$ kg de monoterpenos são consumidos a cada ano (1). A produção de flavors via uma rota biotecnológica oferece um grande número de vantagens. Um importante atributo de biocatálises microbiológicas é a habilidade de sintetizar produtos que podem ser rotulados como "natural", se derivados de substratos naturais, e adicionados a alimentos sem serem considerados como aditivos (2). Outro importante atributo é converter precursores ou intermediários monoterpênicos em produtos de maior valor agregado para indústrias de flavors e fragrâncias (1,3).

α -pineno e β -pineno são monoterpenos de baixo valor, geralmente usados como substratos para sínteses químicas de aromas monoterpênicos idênticos aos naturais. Estas sínteses geralmente apresentam muitas etapas (4).

α -terpineol é um dos mais importantes álcoois monoterpênicos monocíclicos (5). Dos álcoois terpênicos, α -terpineol é um importante flavor e fragrância química (1,3), produzido principalmente via química, partindo do pineno ou do óleo cru de turpentina por hidratação ácida seguida de uma de-hidratação (1,6). Por esta rota, o α -terpineol é comercializado com preço relativamente baixo. Desta forma, um processo microbiológico pode assegurar maiores rendimentos e torná-lo mais rentável economicamente (3). A Figura 1

apresenta as estruturas químicas de (-) β -pineno e α -terpineol.

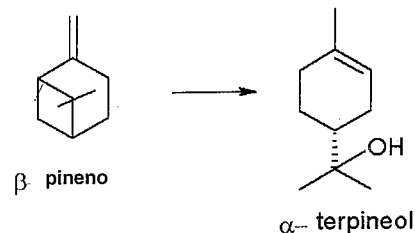


Figura 1. Estrutura química de (-) β -pineno e α -terpineol.

Neste sentido, o presente trabalho reporta a bioconversão de (-) β -pineno a α -terpineol pelo fungo *A. niger*, onde foi investigada a influência do substrato quando aplicado como uma solução diluída em EtOH, a adição seqüencial do substrato e a adição de pequenas quantidades de substrato para adaptação das pré-culturas.

Experimental

Microorganismo e meio de cultivo

Para este estudo foi utilizada a cepa de *Aspergillus niger* ATCC 9642 obtida da coleção de culturas da Fundação Oswaldo Cruz - FIOCRUZ (Rio de Janeiro, Brasil). O meio de crescimento (YMA) foi preparado usando 3g de extrato de levedura, 3g de extrato de malte, 5g peptona e 10g glicose por litro de água destilada. O pH foi ajustado a 6,0 com NaOH 0,1M antes da esterilização.

Quantificação do crescimento celular

Na determinação da concentração celular por medida de peso seco é necessário utilizar amostras de volumes conhecidos que representem o todo. No caso de uma cultura micelial, ou crescimento com formação de *Pellets*, a distribuição da biomassa impede que sejam retiradas amostras de partes do volume. Sendo assim, para se determinar a curva de crescimento do fungo *A. niger* utilizado neste estudo, após o crescimento do mesmo em meio YM, em cada ponto de amostragem, um frasco inteiro contendo 50mL de meio e o fungo em crescimento foi filtrado a vácuo através de uma bomba de vácuo MARCONI Modelo MA 058, utilizando-se papel de filtro e funil de Büchner e a biomassa retida no papel de filtro previamente tarado foi então seca à 100°C por 24h e pesada até a obtenção de peso constante.

Contagem de esporos

A contagem dos esporos foi realizada usando-se meio de cultura sólido (3g extrato de levedura, 3g extrato malte, 5g peptona, 10g glicose e 15g agar (YMA) por litro de água destilada) com diferentes suplementos. Os suplementos usados foram: solução de vitaminas (100g ácido nicotínico, 0,2g ácido p-aminobenzóico, 0,2mg biotina, 50mg piridoxina, 100mg riboflavina por litro em água deionizada, asépticamente filtrada e estocada a 4°C) e traços de FeSO₄.7H₂O e ZnSO₄.7H₂O. O pH foi ajustado para 5,0, 6,0, 7,0 e 8,0 (NaOH 0,1 e HCl 25%); H₂O₂ 30% (23 e 50mM) foi usada para enriquecer o meio com O₂. Esta etapa foi realizada em uma câmara de germinação a 25°C por 7 dias. Os microrganismos foram cultivados em tubos de ensaio com meio sólido inclinado. 5mL de solução de Tween (1% p/v) foi adicionado a cada tubo e a contagem dos esporos foi realizada em microscópio Carl Zeiss Standard 20. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

Indução das células

Para os experimentos com células induzidas, foram adicionados 50 μ L de substrato nas pré-culturas em seis subseqüentes adições de 8,33 μ L em 5mL de meio em tubos de ensaio a cada 12h, iniciando 24h após a inoculação. Doze horas após a última adição de substrato, o meio foi transferido para erlenmeyers contendo 50mL de meio. As culturas foram incubadas em um agitador rotativo (150rpm) a 25°C por 3 dias.

Experimentos de Biotransformação

As biotransformações foram iniciadas três dias após a inoculação pela adição de 500 μ L de substrato diretamente nos erlenmeyers contendo a cultura em 50mL de meio. Em alguns experimentos, o substrato foi adicionado em cinco adições subseqüentes de 100 μ L a cada 24h.

O substrato também foi adicionado como uma solução em EtOH absoluto (1mL substrato/1mL EtOH). Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata. Os experimentos de controle continham o meio de cultura estéril sem o inoculo.

Extração e identificação dos produtos

Após o final de cada experimento as células foram removidas por filtração. A recuperação dos produtos foi realizada através de extração líquido-líquido com acetato de etila (3x20mL). A solução foi, então, seca em sulfato de sódio anidro.

Os produtos da reação foram identificados por GC/MS (Shimadzu QP5050A), usando uma coluna capilar DB5 (30m, 0,25mm, 25 mm). A temperatura da coluna foi programada a 50°C por 3min., aumentando 5°C/min até 130°C e depois 15°C/min até 220°C por 5min. Hélio foi usado como gás de arraste e as temperaturas do injetor e detector foram 250 e 300°C, respectivamente. 1,0mL de solução seca foi injetada no sistema GC/MS. Este dispositivo operou com uma taxa de fluxo de 1mL/min com um impacto eletrônico de 70 eV e no modo split (razão split 1:10). A identificação dos compostos foi realizada pela comparação do espectro de massas com aqueles da biblioteca Wiley e por comparação adicional dos tempos de retenção do GC de compostos padrões.

Resultados e Discussão

Curva de Crescimento

Para determinar o comportamento de crescimento do microrganismo utilizado foi traçada a curva de crescimento apresentada na Figura 2. Pela impossibilidade de se retirar amostras representativas de um frasco com crescimento de fungo filamentosos sob a forma de *Pellets*, para cada ponto de análise foi destinado um frasco com o mesmo volume, inóculo e condições experimentais. A partir da curva de crescimento pode-se estudar a cinética de crescimento e observar seu comportamento, além de traçar o perfil de suas fases de crescimento.

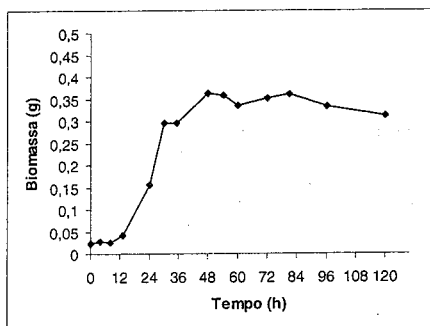


Figura 2. Curva de crescimento de *Aspergillus niger* ATCC 9642.

Contagem de esporos

A Tabela 1 apresenta o resultado da contagem dos esporos para todas as condições experimentais testadas. Nesta tabela pode ser observado que um máximo de crescimento foi obtido quando foi usado o meio padrão com pH ajustado para 6,0. O uso de uma solução de vitaminas não apresentou efeito sobre o número de

esporos quando comparada com o meio padrão. Quando foi usado traços de Fe e Zn, o crescimento das células foi afetado negativamente, com um decréscimo de 29 e 32% no número de esporos, respectivamente, em relação ao meio padrão. A adição de H₂O₂ diminuiu o número de esporos relacionado ao obtido com o meio padrão. Estudos prévios usando *Aspergillus niger* recombinante indicaram que o estresse oxidativo causado pelo ar enriquecido com O₂ ou adição de H₂O₂ em processo contínuo, poderia ter um efeito significativo sobre a síntese de proteínas heterólogas, e que sobre condições experimentais enriquecidas com O₂ este efeito foi mediado por um avanço morfológico na resposta do estado hiperoxidante das hifas fúngicas (7,8). Bai et al. (9), utilizando *A. niger* recombinante em fermentação em batelada e contínua, encontraram diferentes efeitos na síntese intracelular da proteína e secreção HEWL (lisosima de ovo branco), com aspersão de ar enriquecido com O₂ (25% ou 50%) não aumentou a síntese de proteínas heterólogas, mas com a adição de 75% de oxigênio uma diminuição da concentração de HEWL foi observada. Neste trabalho, com operação em modo batelada, a adição de H₂O₂ apresentou um efeito negativo na conversão da reação.

Tabela 1. Número de esporos (n) de *Aspergillus niger* ATCC 9642 após 7 dias de crescimento, usando meio YM com diferentes suplementos.

Meio padrão: YMA	n/10 ⁹ *
YMA a pH 6,3 (padrão)	2,5 ± 0,4
YMA a pH 5,0	2,3 ± 0,4
YMA a pH 6,0	3,6 ± 0,6
YMA a pH 7,0	1,6 ± 0,3
YMA a pH 8,0	1,8 ± 0,3
YMA com adição de uma solução de vitaminas	2,2 ± 0,4
YMA com adição de traços de Fe	1,8 ± 0,3
YMA com adição de traços de Zn	0,8 ± 0,1
YMA com adição de H ₂ O ₂ 30% - 50 mM	1,9 ± 0,3
YMA com adição de H ₂ O ₂ 30% - 23 mM	1,7 ± 0,3

* valor médio + desvio padrão a partir das contagens em duplicata.

Adição sequencial do substrato

Nas condições experimentais investigadas, *A. niger* foi capaz de converter (-)-β-pineno a α-terpineol. A Figura 3 apresenta um típico cromatograma obtido na biotransformação de (-)-β-pineno a α-terpineol pelo fungo *A. niger*.

A literatura mostra que um dos problemas mais comuns encontrados em biotransformação de monoterpenos é a toxicidade destes compostos sobre os

microrganismos (1). Adição do substrato em altas concentrações pode conduzir a uma inibição. Por outro lado, uma quantidade significativa de substrato geralmente é adicionada devido às perdas por evaporação. Na tentativa de suprir as células com quantidades apropriadas de substrato, foi testado o efeito da adição sequencial de substrato. Iniciando com culturas crescidas por três dias em 50mL de meio YM, a biotransformação foi realizada através da adição de (-)-β-pineno por duas diferentes vias: uma (500μL) ou cinco adições sequenciais (100μL a cada 24h).

Os resultados obtidos nesta etapa estão apresentados na Tabela 2. Nesta tabela pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos quando o substrato foi adicionado parcialmente no meio de reação e com as células não induzidas. Alguns trabalhos na literatura apontam a indução de citocromo P-450 monooxigenases pelo substrato para alguns fungos, transformando hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou esteróides (1,10). A adaptação aumenta significativamente a atividade de transformação dos fungos, mas um melhoramento da resistência da toxicidade ao substrato não foi observada, mostrada pelo decréscimo da massa seca após a adição do substrato. Neste sentido, o mecanismo de adaptação dos fungos parece disputar uma menor parte nestes fungos e uma indução das enzimas de transformação de terpenos pode ser o principal efeito (10).

Influência do co-solvente

Para melhorar a disponibilidade do substrato solúvel em água com o biocatalisador, presente na fase aquosa, foi usado um co-solvente (EtOH). Este solvente miscível em água é aplicado para aumentar a solubilidade do substrato no meio, o qual pode diminuir as limitações de transferência de massa conduzindo à altas taxas de bioconversão.

Tan and Day (1998) investigaram o efeito dos co-solventes orgânicos sobre a bioconversão de (R)-(+)-limoneno a (R)-(+)-α-terpineol com *P. digitatum*. Os autores encontraram que o etanol causou inibição na bioconversão em uma concentração de 2% (v/v). Metanol mostrou uma influência positiva sobre a bioconversão, com uma concentração ótima de 0,5% (v/v), mas causando efeitos citotóxicos em concentrações acima de 2% (v/v). Os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 2) mostraram que o EtOH produz um efeito positivo sobre a bioconversão, quando aplicado em uma concentração de 1% (v/v). Quando a adição do substrato foi realizada em uma solução com etanol em cinco etapas usando células não induzidas, foi obtida uma conversão de 3,68% de α-terpineol.

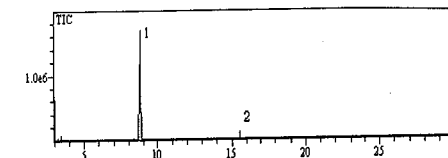


Figura 3. Cromatograma obtido na biotransformação de (-)-β-pineno para α-terpineol pelo fungo *A. niger*.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que o crescimento ótimo do microrganismo (*A. niger*) foi obtido usando meio padrão (YMA) a pH 6,0. A adição de uma solução de vitaminas apresentou resultado similar quando comparado com meio padrão, conseqüentemente não influenciando o crescimento do microrganismo. Por outro lado a adição de Fe, Zn e solução de H₂O₂ parecem inibir o crescimento da célula.

O fungo *A. niger* transformou (-)-β-pineno a α-terpineol com uma conversão em torno de 4%. Conversões razoáveis de (-)-β-pineno a α-terpineol com *A. niger* ATCC 9642 foram obtidas quando o substrato foi adicionado sequencialmente. Quando o substrato foi aplicado diluído em uma solução com EtOH foram obtidos os melhores resultados. A indução da célula não afeta o processo de biotransformação. Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a adição de 1% de etanol tem um efeito positivo sobre a bioconversão.

Tabela 2. Conversões experimentais obtidas na biotransformação de (-)-β-pineno com *A. niger* ATCC 9642.

Adição do substrato	Indução da Célula	Adição de Etanol	Conversão (%)*
Uma etapa	Com	Com	0,20 ± 0,10
	Sem	Sem	1,80 ± 0,01
	Sem	Com	0,27 ± 0,05
Cinco etapas	Com	Sem	0,49 ± 0,23
	Com	Com	0,83 ± 0,48
	Sem	Sem	0,26 ± 0,01
	Sem	Com	3,68 ± 0,11
	Com	Sem	0,40 ± 0,31

(*) A conversão foi obtida em relação às áreas dos picos normalizadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES (PROCAD), FUJB, CNPq, FINEP e FAPERJ pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Q. Tan; D. F. Day; K. R. Cadwallader *Proc. Biochem.* 1998, 33, 29.
2. C. S. R. Tecelão; Van F. Keulen; M. M. R. Da Fonseca *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2001, 11, 719.
3. An Adams; J. C. R. Demyttenaere; N. de Kimpe *Food Chem.* 2003,80, 525.
4. M. S. Van Dyk; E. Van Rensburg; N. Moleleki *Biotechnol. Lett.* 1998, 20, 431.
5. Q. Tan; D. F. Day *Proc. Biochem.* 1998, 33, 755.
6. Tan, Q. and Day, D. F. (1998). *Proc Biochem.* 33, 755-761.
7. M. Kreiner; B. McNeil; L.M. Harvey, *J. Biotechnol* 2003, 100(3), 251.
8. A. Wongwicharn; B. McNeil; L.M Harvey *Biotechnol. Bioeng.* 1999, 65, 416.
9. Z Bai; L. M. Harvey; S. White; B. McNeil. *Enzyme and Microb Technol.* 2004, 34, 83.
10. J. Onken; R. G. Berger *J. Biotechnol.* 1999,69, 163.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Desidrogenação do Etilbenzeno Sobre Carvão Ativado Polimérico Esférico

Sérgio Botelho de Oliveira^{1,2*}, Danni Pereira Barbosa³, Raphael Holtz⁴, Denílson Rabelo³, Maria do Carmo Rangel^{1*}

¹GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação, 40170-280. Salvador, Bahia, Brasil. E-mail: mcarmov@ufba.br

²Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás. Rua 75, 46, Setor Central. 74055-110, Goiânia, Goiás, Brasil. E-mail: botelho@quimica.ufg.br

³Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia Goiânia, Goiás, Brasil

⁴Instituto de Química, Universidade Estadual de Goiás, Campus UEG Anápolis, Goiás, Brasil

Resumo-Abstract

Apesar da desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença de vapor d'água (DCE), ser a principal rota de produção industrial do estireno, o catalisador empregado é tóxico e facilmente desativado ao longo do tempo devido à perda de potássio. Dessa forma, há uma demanda por novos catalisadores. Uma alternativa promissora é o carvão ativado, em virtude das suas propriedades texturais e dos grupos funcionais na superfície. Neste contexto, estudou-se a preparação de carvões ativados poliméricos esféricos (CAPE), com e sem cobre adsorvido na resina sulfonada (Sty-DVB), que foram caracterizados e avaliados na reação de DCE. Observou-se que esses materiais são catalisadores ativos na reação, apresentando estabilidade térmica na temperatura da reação. O catalisador mais oxidado foi o mais ativo e seletivo na reação, o que foi atribuído à presença de grupos funcionais na superfície, sobretudo quinonas. A presença de cobre, na forma do metal e de óxido de cobre (Cu₂O), diminuiu a atividade e seletividade dos catalisadores, fato que foi relacionado à facilidade do cobre em sinterizar e obstruir parcialmente os poros do carvão e à diminuição da área superficial específica.

Although the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene, in the presence of steam (DCE), is the main industrial route to produce styrene, the catalyst is toxic and easily deactivated with time due to potassium loss. Therefore, new catalysts are required. A promising alternative is activated carbon, due to its textural properties and the functional groups on its surface. In this context, the preparation of spherical polymeric activated carbons (CAPE), with and without copper adsorbed on the sulfonated resin (STy-DVB), were studied, characterized and evaluated in the DCE reaction. It was noted that these materials are active catalysts in the reaction, showing thermal stability in the reaction temperature. The most oxidized catalyst was the most active one, which was ascribed to the presence of functional groups on the surface, mainly quinones. The copper presence, as a metal and as copper oxide (Cu₂O), decreased the activity and the selectivity of the catalysts, a fact that was related to the easiness of copper in sintering and partially blocking the carbon pores, as well as to the decrease of the specific surface area.

Introdução

O incremento na demanda por estireno, como um importante monômero na síntese de polímeros, levou os pesquisadores a explorar novos processos de fabricação que pudessem reduzir os custos de sua produção (1). Atualmente, o estireno pode ser obtido pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, pela alquilação do metanol, pela dimerização do estireno seguida de desproporcionamento

e pela degradação do poliestireno reciclado (2,3). Entre essas rotas de produção, a desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água (DCE) é a principal delas, sendo responsável por cerca de 90% da produção mundial do monômero. A reação é conduzida industrialmente sobre catalisadores à base de óxido de ferro (hematita), contendo óxidos de potássio, de cromo e de cério. O processo consome grande quantidade de energia e é conduzido sob excesso de vapor d'água superaquecido (4,5). O catalisador comercial apresenta

diversas vantagens, como resistência a impurezas e baixo custo, porém desativa rapidamente devido à perda de potássio, que migra para o centro da pastilha (*pellet*) ou para o efluente gasoso do reator (2.5). Além disso, esse sistema contém cromo, que causa prejuízos à saúde.

Desde a implementação da primeira planta industrial, o processo e o catalisador foram continuamente otimizados e numerosas pesquisas foram conduzidas visando principalmente a aumentar a atividade catalítica, diminuir o consumo de energia na reação, elevar a conversão e reduzir a toxidez do catalisador (1-9). Entretanto, ainda existe a demanda por catalisadores isentos de potássio, que apresentem elevada vida útil e possam ser facilmente manuseados e descartados. Uma alternativa promissora é o uso de carvão ativado. Esse material tem sido extensivamente pesquisado como catalisador da desidrogenação do etilbenzeno, em presença de oxigênio, devido às suas propriedades texturais (10-14) e às suas características de superfície (15), que apresenta grupos funcionais, sobretudo quinonas, responsáveis pela atividade catalítica (16).

Entre os materiais carbonáceos, o carvão ativado polimérico esférico (CAPE), obtido pela pirólise de polímeros em altas temperaturas e em atmosfera não oxidativa, é particularmente atrativo. Este material forma esferas regulares com elevada área superficial específica, alta capacidade de adsorção, propriedades mecânicas adequadas, granulometria regular e resistência à abrasão (17, 18). Além disso, esses sólidos permitem a fácil incorporação de metais na sua superfície, assim como na superfície da resina precursora. Outras vantagens dos carvões ativos incluem suas propriedades ácido-base e pouca resistência difusional a fluidos, em reatores de leito fixo (20, 21).

Neste contexto, no presente trabalho descreve-se a preparação de carvão ativado polimérico esférico, com e sem cobre adsorvido na resina à base do copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (Sty-DVB), com elevada distribuição de poros. Em trabalhos anteriores (19), observou-se que o cobre aumenta a seletividade a estireno, durante a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, conduzida sobre óxidos à base de ferro, cromo ou alumínio. Este metal pode ser facilmente incorporado ao carvão ativo, com a vantagem da possibilidade do suporte diminuir a sua elevada tendência à sinterização.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados e avaliados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor de água, com a finalidade de obter catalisadores alternativos para essa reação.

Experimental

Materiais utilizados

Os monômeros estireno (Sty) e divinilbenzeno (DVB) doados pela NITRIFLEX e COREMAL, foram destilados a vácuo antes de serem utilizados.

O agente iniciador (peróxido de benzoila), os diluentes (tolueno e heptano), a hidroxietilcelulose, a gelatina, o cloreto de sódio, o ácido sulfúrico e o nitrato de cobre hexahidratado foram usados sem nenhum tratamento prévio.

Síntese do copolímero estireno-divinilbenzeno

O copolímero à base de Sty e DVB foi sintetizado através de polimerização em suspensão, em presença de diluentes inertes (heptano e tolueno), que foram usados como agentes formadores de poros na razão volumétrica de 85/15, para produzir estruturas macroporosas com elevada distribuição de poros. O copolímero foi purificado e peneirado e utilizou-se, neste estudo, a fração de esferas com diâmetros entre 125 a 250 μm .

Sulfonação do Copolímero

A sulfonação do copolímero foi realizada a 70 °C, com ácido sulfúrico e dicloroetano, numa proporção volumétrica de 15/3 mL por grama do copolímero, sob agitação mecânica, por 4 h. O copolímero sulfonado (Ms) foi filtrado e lavado com água até pH neutro.

Adsorção de Cobre

Foram preparadas duas amostras contendo cobre, a partir de soluções aquosas contendo espécies Cu^{2+} , nas concentrações de 10 e 15 g.L^{-1} (Amostras Ms10 e Ms15). Os volumes das soluções foram calculados com base no valor da capacidade de troca iônica da resina, equivalente à proporção de 0,8 e 1,5, respectivamente. O valor da capacidade de troca iônica foi de 4,5 mmol.g^{-1} , determinado por titulação ácido-base.

Tratamento térmico e ativação do carvão

As amostras Ms, Ms10 e Ms15 foram aquecidas a 300 °C, sob fluxo de ar, por 2 h, para a eliminação da água intersticial e decomposição dos grupos sulfônicos (22). Em seguida, os materiais foram carbonizados a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio, por 3 h, gerando as Amostras MsT, Ms10T e Ms15T. Os sólidos carbonizados foram ativados a 800 °C, por 2 h, sob fluxo ascendente de nitrogênio saturado com vapor d'água, obtendo-se as Amostras CAPE, CAPE10 e CAPE15. Os aquecimentos foram conduzidos com uma velocidade de 10 °C.min⁻¹ e intercalados com resfriamentos à temperatura ambiente.

Oxidação do Carvão Ativado Polimérico

A oxidação da amostra CAPE foi realizada através de dois procedimentos distintos. No primeiro caso, 1 g da amostra sofreu três oxidações sucessivas com 25 mL de soluções de ácido nítrico sob refluxo; nas duas primeiras oxidações empregou-se soluções com concentrações de 5 mol.L^{-1} , por 3:30 h e, na última, usou-se uma solução 7,5 mol.L^{-1} por 5 h. Essa amostra foi identificada como CAPE1. No outro procedimento, 1 g da amostra foi transferida para um balão de fundo redondo com 25 mL

de uma solução de ácido nítrico (7,5 mol.L^{-1}) e mantida sob refluxo, por 5 h. Esta amostra foi denominada de CAPE2. Ambos os materiais foram lavados com água destilada até pH neutro e secadas a 100 °C.

Caracterização do carvão

As porcentagens de cobre adsorvido foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um equipamento Perkin-Elmer 306. Os grupos funcionais das amostras CAPE e CAPE1 foram identificados por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier com refletância difusa (FTIR/DRIFT - Bomem Michelson MB-Series Hartmann & Braun). A estrutura cristalina do cobre, nos diferentes estágios de preparação, foi determinada por difração de raios X, em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD6000. A área superficial específica (BET) e as propriedades texturais do carvão foram medidas por adsorção de nitrogênio a 77 K, em um equipamento da Micromeritics modelo ASAP 2010. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada, através das curvas termogravimétricas obtidas com a Amostra CAPE, em um equipamento TGA/SDTA 851E da Mettler Toledo.

Avaliação dos catalisadores

Na avaliação catalítica das Amostras CAPE1, CAPE2, CAPE10 e CAPE15, utilizou-se 0,300 g do sólido que foi acondicionado em um microreator de leito fixo, operando a 530 °C e 1 atm. Empregou-se uma razão molar vapor d'água/etilbenzeno de 10. O reator, contendo o catalisador, foi aquecido sob fluxo de nitrogênio até à temperatura de reação. O fluxo de nitrogênio foi, então, interrompido e a mistura reacional introduzida no reator. A mistura reacional foi obtida pela passagem de uma corrente de nitrogênio (75 mL.min^{-1}) através de um saturador contendo etilbenzeno a 77 °C e, em seguida, por uma câmara onde foi misturado com o vapor de água. Após 1 h do início da reação, o efluente gasoso formado foi continuamente monitorado coletando-se amostras, a intervalos de 30 min, que foram recolhidas em um condensador a 1 °C. A fase orgânica foi isolada e analisada por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo Varian 3600-X com sistema de detecção de ionização de chama e condutividade térmica. As condições de reação foram ajustadas, de modo a eliminar limites difusionais e obter conversões inferiores a 10%.

Resultados e Discussão

Foram obtidos materiais em forma de esferas com estrutura macroporosa, atribuída à ação do tolueno e heptano, usados como agentes formadores de poros. As quantidades relativas de cobre adsorvido nas amostras Ms10 e Ms15 foram de 4,86% e 7,61%, respectivamente.

As curvas de termogravimetria e de termogravimetria derivativa da Amostra CAPE são mostradas na Figura 1. Nota-se que houve uma perda de massa de 2% na faixa

de 460 a 600 °C e uma perda total de 3%. Esses resultados mostram que o material apresenta elevada estabilidade térmica neste intervalo de temperatura, podendo ser usado como precursor catalítico na desidrogenação do etilbenzeno, que ocorre a 530°C (23).

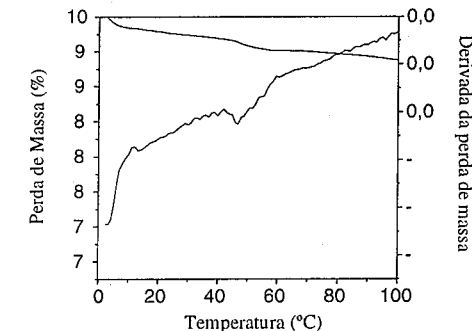


Figura 1. Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivativa da Amostra CAPE.

Entre as amostras oxidadas (CAPE1 e CAPE2), apenas a CAPE1 apresentou bandas na região do infravermelho, indicando que a Amostra CAPE1 foi mais oxidada que a CAPE2. A Amostra CAPE também não mostrou bandas de grupos oxigenados na região entre 2000 e 1000 cm^{-1} , como mostra a Figura 2. O espectro da Amostra CAPE1 mostrou a presença de bandas de estiramento da ligação C=O de lactonas e anidridos carboxílicos em 1750 cm^{-1} e de grupos ceto-enólicos e quinona em 1600 cm^{-1} . Também foram observadas bandas na faixa de 1220 a 1350 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-O presente em éteres, lactonas, fenóis e anidridos carboxílicos (24).

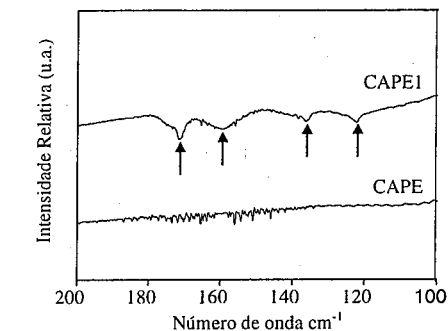


Figura 2. Espectros de FTIR de carvão ativado antes (CAPE) e após a oxidação (CAPE1).

A Figura 3 ilustra a evolução das fases contendo cobre, ao longo do tratamento das amostras. Os

difratogramas mostraram picos referentes aos planos (111), (200) e (220), em $2\theta = 43,10^\circ$, $50,25^\circ$ e $74,00^\circ$, respectivamente, correspondentes ao cobre metálico (setas pretas) e picos dos planos (111), (200) e (220) com $2\theta = 36,21^\circ$, $42,06^\circ$ e $61,15^\circ$, respectivamente, correspondente ao óxido de cobre, Cu_2O (25, 26). Os difratogramas da Figura 3

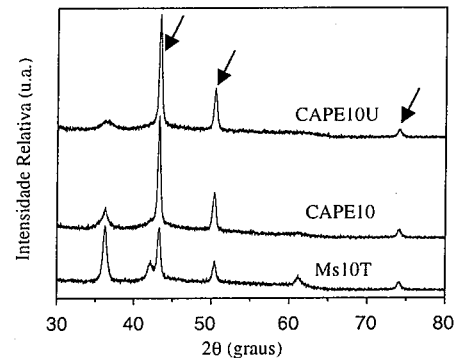


Figura 3. Difratograma de raios X das amostras Ms10T (após a carbonização), CAPE10 (após a ativação) e CAPE10U (após a desidrogenação do etilbenzeno).

mostraram que os picos atribuídos ao óxido de cobre diminuíram de intensidade com a ativação, em concordância com trabalhos anteriores (26). Após a desidrogenação do etilbenzeno, essa diminuição foi intensificada. Em ambos os casos, isto pode ser atribuído à redução de espécies Cu^{2+} a Cu^0 , nas condições de ativação e da reação de desidrogenação do etilbenzeno. A Amostra CAPE15 mostrou um comportamento similar, e também apresentou picos característicos de cobre e óxido de cobre (Cu_2O) com estrutura do tipo cúbica de face entrada de acordo com os padrões ASTM.

A Tabela 1 mostra que a área superficial específica (BET) da resina sulfonada (Ms) foi de $319 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e que, após os processos de carbonização (MsT), ativação (CAPE) e oxidação (CAPE1 e CAPE2) da resina sem metal, houve um aumento na área total (S_{BET}), a manutenção do diâmetro de poro, o aumento da área de micro e mesoporo e uma redução do volume de poro. O aumento do diâmetro de poro e a área de mesoporo facilitam a difusão dos reagentes na reação de DCE. Por outro lado, as resinas carbonizadas (Ms10T e Ms15T) e ativadas contendo cobre (CAPE10 e CAPE15) mostraram um aumento da área superficial específica (S_{BET}), um pequeno aumento da área de microporo, uma diminuição da área de mesoporo e volume de poro e a manutenção do diâmetro de poro. Observou-se que, nos processos de carbonização e ativação, o aumento da concentração de cobre na resina proporcionou uma

redução na área superficial específica e no diâmetro de poro. Isto pode ser atribuído à facilidade do cobre para migrar e sinterizar, produzindo agregados que podem obstruir parcialmente os poros do sólido. Durante a reação de DCE, houve um aumento da área superficial específica, do volume de poros e da área de mesoporos

Tabela 1. Propriedades texturais dos copolímeros após tratamento térmico a 900°C , ativação, oxidação e depois da reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Amostras	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{MIC} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D (nm)
Ms	319	0,1	0,839	13,4
MsT	449	271	0,687	16,1
CAPE	478	297	0,699	16,6
CAPE1	522	329	0,639	15,9
CAPE2	483	301	0,657	16,5
CAPE1U	685	355	0,860	15,0
CAPE2U	647	371	0,823	15,5
Ms10T	365	319	0,030	5,7
CAPE10	397	344	0,058	5,7
CAPE10U	35	27	0,019	11,8
Ms15T	316	278	0,016	5,5
CAPE15	324	285	0,016	4,8
CAPE15U	19	17	0,009	13

das Amostras CAPE1 e CAPE2, uma vez que as condições de reação de DCE proporcionaram uma maior ativação do CAPE *in situ*. Assim, as condições de reação contribuíram para tornar as propriedades texturais dos sólidos mais adequados ao seu emprego como catalisadores. Nas Amostras CAPE10 e CAPE15, a reação de DCE conduziu à sinterização e colapso da estrutura porosa devido à presença do cobre.

As Figuras 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção e dessorção das Amostras CAPE1 e CAPE2. Nota-se que as curvas

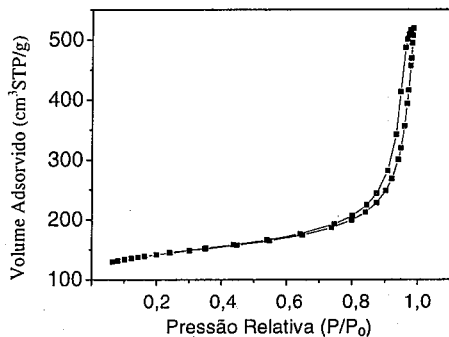


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da Amostra CAPE1.

típicas de material macro e mesoporo (Tipo II), com poros de diâmetros entre 2 e 50 nm. Não houve diferença entre as isotermas, indicando que o processo de oxidação não alterou a estrutura porosa do material.

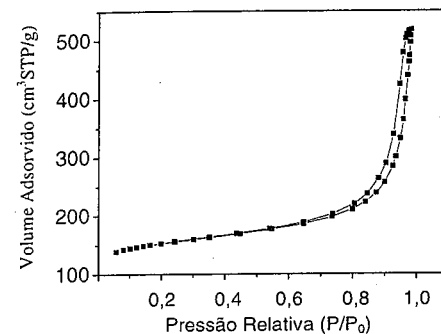


Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da Amostra CAPE2.

A análise da distribuição de poros dos materiais obtidos ao longo do tratamento térmico (Amostras MsT, CAPE, CAPE1, CAPE2, CAPE1U e CAPE2U) mostrou que não houve deslocamento da curva de distribuição de poros, com o diâmetro máximo ($D_{\text{máx}}$) de poro permanecendo em torno de 32 nm e o volume de poro (V_p) em $1,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Este comportamento mostra que o processo de oxidação alterou apenas a superfície do carvão ativado polimérico. Por sua vez, a evolução da distribuição de poros das amostras contendo cobre (Ms10, Ms15, CAPE10 e CAPE15) apresentaram uma distribuição bimodal com valores de $D_{\text{máx}}$ em 4 e 15 nm, Figuras 6. Após a reação de DCE, as Amostras CAPE10U e CAPE15U, apresentaram $D_{\text{máx}}$ deslocados para valores em 17 e 15 nm, e o tamanho de poros distribuídos apenas na região de mesoporos, Figura 7.

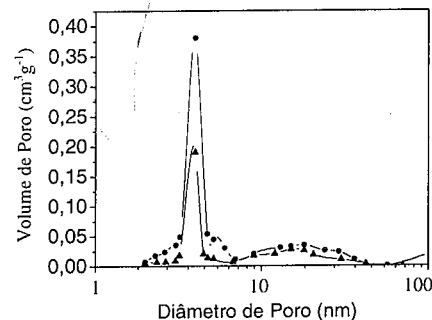


Figura 6. Distribuição do tamanho de poros da Amostra Ms10T (\blacktriangle) e CAPE10 (\bullet).

Todos os catalisadores submetidos à oxidação (CAPE1 e CAPE2), ou à impregnação do cobre (CAPE10 e CAPE15) foram ativos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A Tabela 2 apresenta os resultados de atividade e seletividade dos catalisadores,

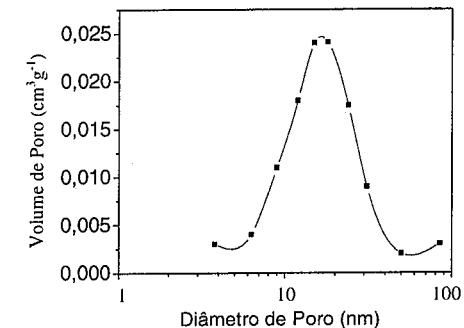


Figura 7. Distribuição do tamanho de poros da Amostra CAPE10U (\blacksquare).

após 6 h de reação. Comparando as Amostras CAPE1 e CAPE2, nota-se que quanto maior o nível de oxidação do carvão, mais ativo e seletivo é o catalisador. Isto pode ser atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão (lactonas e anidridos carbonílicos), como mostrado pelos experimentos de FTIR, em concordância com outros trabalhos conduzidos na reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (14). Por outro lado, a presença de cobre levou a uma diminuição da atividade catalítica, o que pode ser relacionado à perda da área superficial específica, durante a reação, bem como à ausência de grupos funcionais na superfície. Aumentando-se o teor de cobre, nota-se que não há variação significativa na atividade e seletividade catalítica. A Amostra CAPE1 teve o melhor resultado no teste catalítico que as demais, no entanto apresentou um valor de atividade menor que o comercial e uma seletividade maior, sendo assim um promissor suporte devido suas propriedades intrínsecas.

Tabela 2. Atividade (a) e seletividade dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. Amostras CAPE10 e CAPE15: carvão ativo impregnado com soluções de nitrato de cobre 10 e $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente; Amostras CAPE1 e CAPE2: carvão ativo oxidado por diferentes procedimentos; Catalisador comercial.

Amostras	$a \times 10^7$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1}$)	Seletividade (%)
CAPE1	4,20	90
CAPE2	2,55	43
CAPE10	1,75	72
CAPE15	2,12	77
Comercial	8,90	82

A Figura 8 mostra a atividade dos catalisadores em função do tempo. Pode-se observar que as atividades variaram, ao longo da reação, em função do tratamento de oxidação e da presença e do teor de cobre nos materiais. De modo geral, os catalisadores mostraram valores elevados no início da reação, que diminuíram lentamente, sendo essa queda mais intensa no caso da Amostra CAPE1. Este comportamento, também observado em outros sistemas (6, 8), está relacionado às transformações que o sólido sofre ao ser posto em contacto com os reagentes. No presente trabalho é provável que ocorra um rearranjo dos grupos superficiais do carvão no início da reação que, após certo tempo, se estabiliza, não mais se observando perda de atividade.

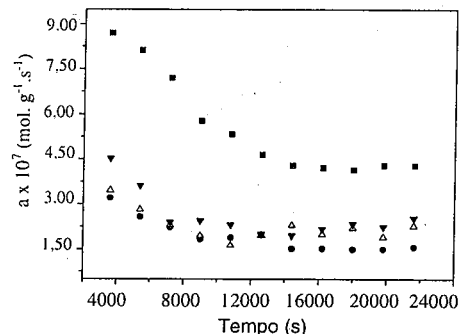


Figura 8. Atividade (a) dos catalisadores CAPE1 (■) CAPE2 (▼) CAPE10 (●) e CAPE15 (△) em função do tempo.

Conclusões

Carvões ativados poliméricos esféricos, obtidos pela pirólise de polímeros em altas temperaturas e contendo ou não cobre adsorvido na resina (copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado), são catalisadores ativos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, para produzir estireno. Esses materiais são termicamente estáveis na temperatura da reação. O catalisador mais oxidado foi o mais ativo e seletivo na reação, o que foi atribuído à presença de grupos funcionais na superfície, sobretudo quinonas. A presença de cobre, na forma do metal e de óxido de cobre (Cu₂O) diminuiu a atividade e seletividade dos catalisadores, fato que foi relacionado à facilidade do cobre em sinterizar e obstruir parcialmente os poros do carvão, bem como à diminuição da área superficial específica.

Agradecimentos

RH agradece a UEG pela bolsa concedida. Os autores agradecem a NITRIFLEX e a COREMAL pelos monômeros e ao CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Y. Sakurai; T. Suzaki; K. Nakagawa; N. Ikenaka; H. Aota; T. Suzuki. *J. Catal.* **2002**, 209, 16.
2. Mimura, N.; Saito, M.; Catal. Today **2000**, 55, 173.
3. Li, W. Y.; Lettman, C.; Maier, W.F. *Catal. Lett.* **2000**, 69, 181.
4. M. Sugino; H. Shimada; T. Turuda; H. Miura; N. Ikenaga; T. Suzuki. *Applied Catal.* **1995**, 121, 125.
5. Lee, E. H.; Catal. Rev. **1963**, 8, 285.
6. A. C. Oliveira; M. C. Rangel. *Quim. Nova* **2003**, vol. 26, 2.170.
7. G. C. Grunewald; R. S. Drago. *J. Mol. Catal.* **1990**, 58, 227.
8. H. E. B. Leite; A. C. Oliveira; M. C. Rangel. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, vol. 80, 02, 359-364.
9. M. C. Rangel, A. C. Oliveira; J. L. G. Fierro; A. Valentini; P. S. S. Nobre. *Catalysis Today* **2003**, v. 85, 49.
11. A. G. Ruiz; I. R. Ramos. *Carbon* **1994**, 32, 28.
12. G. C. Grunewald; R. S. Drago. *J. Molec. Catal.* **1990**, 58, 227.
13. G. C. Grunewald; R. S. Drago. *J. Americ. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1636.
14. R. S. Drago; K. Jurczyk. *Appl. Catal.* **1994**, 112, 117.
15. M. F. R. Pereira; J. J. M. Orfão; J. L. Figueiredo. *Colloids Surf. A.* **2004**, 241(1-3), 165.
16. M. F. R. Pereira; J. J. M. Orfão; J. L. Figueiredo. *Appl. Catal. A.* **1999**, 184, 1, 153.
17. M. F. R. Pereira; J. L. Figueiredo; J. J. M. Orfão; P. Serp; P. Kalkc; Y. Kihn. *Carbon* **2004**, 42, 2807.
18. M. Kocirfk; J. Brych; J. Hradil. *Carbon* **2001**, 39, 1919.
19. A. V. Gribanov; Y. N. Sazanov; *Carb. of Polym.* **1997**, 70, 881.
20. N. J. Jebarathinan; M. Eswaramoorthy; V. Krishnasamy. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 3334.
21. B. Li; Y. Ren; Q. Fan; A. Feng; W. Dong. *Carbon* **2004**, 42, 2669.
22. L. B. Okhlopova; A. S. Lisitsyn, V. A. Likhobolov; M. Gurrath; H. P. Boehm. *Appl. Catal. A.* **2000**, 204, 229.
23. S. B. de Oliveira, D. Rabelo and M. C. Rangel em A. Sayari, M. Jaroniec, Ed.; *Studies in Surface Science and Catalysis*. Canada, 2005.
24. F.L.Y. Lam; X. Hu *Chemica Engineering Science* **2003**, 58, 687.
25. G. de la Puente; J.J. Pis; J.A. Menéndez; P. Grange *Journal at Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, 43, 125.
26. X. Hu; L. Lei; H.P. Chu; P.L. Yue *Carbon* **1999**, 37, 631.
27. K. Bratek; W. Bratek; M. Kulażyński *Carbon* **2002**, 40, 2213.



ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE PALMA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Leonard G. Carvalho¹, Patrícia P. Britto¹, Rafaela Mantovanelli¹, Luciana Camacho², Octavio A. C. Antunes² e Donato A. G. Aranda¹

¹Greentec – Laboratório de Tecnologia Verde – Escola de Química – Centro de Tecnologia – UFRJ – Cidade Universitária – CP 68542 – CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ – Brasil; Telefone: (0xx21) 2562-7423 – Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7424 – Email: lucamacho@uol.com.br

²Instituto de Química – Centro de Tecnologia – UFRJ

Resumo-Abstract

Biodiesel foi obtido através de esterificação metílica de ácidos graxos de palma, utilizando como catalisadores as zeólitas H β , HMOR e HZSM-5, além de ácido níobico nas formas peletizadas (“pellets” grandes ou “pellets” pequenos) ou em pó, em meio heterogêneo a 130°C. Os ácidos graxos de palma são subprodutos do processo de refino do óleo de palma e que possui baixo valor agregado, possibilitando a produção de biodiesel de baixo custo. Os catalisadores HMOR e HZSM-5 apresentaram conversões semelhantes à obtida na reação sem catalisador. Foi obtida conversão dos ácidos graxos a biodiesel de 55% após uma hora de reação quando usado como catalisador a zeólita H β (2% p/p) e de 82, 75 e 60% quando usados como catalisadores o óxido de nióbio (2% p/p) nas formas peletizadas (“pellet” pequeno e “pellet” grande) e em pó, respectivamente.

Biodiesel was obtained by methylic esterification of the palm oil fatty acids, using H β , HMOR and HZSM-5 zeolites, as well as niobic acid in pellets (large pellet and small pellet) and in powder, in heterogeneous media, at 130°C. Palm fatty acids are by-products from edible palm oil production (cheap raw material), allowing a low cost biodiesel production. The HMOR and HZSM5 zeolites showed similar conversion to those found for the reaction without catalyst. Fatty acids conversion to biodiesel was 55% after one-hour reaction when using H β zeolite (2% w/w) and was 82, 75 and 60% when using niobia (2% w/w) at pellets (large pellet and small pellet) and in powder, respectively.

Introdução

A despeito do componente econômico, o MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia, lançou, em 2002, o Probiobiodiesel - Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel, motivado pela necessidade de encontrar fontes alternativas geradoras de energia e, acima de tudo, por causa da pressão cada vez maior, inclusive por parte de entidades internacionais, como a ONU - Organização das Nações Unidas, pela redução na emissão de gases poluentes. O biodiesel, composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, é um combustível alternativo obtido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. Trata-se de um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, e menos poluente, com vantagens comprovadas sobre o diesel convencional. Além do alto poder calorífico, os óleos vegetais possuem características

raramente encontradas em outros combustíveis, tais como ausência de enxofre e a mínima geração de poluentes. Ele, quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel, além de ser biodegradável e atóxico [1].

O biodiesel também apresenta a vantagem social de manutenção do homem no campo, uma vez que o cultivo das oleaginosas gera empregos, diminuindo a migração em massa para as grandes cidades.

O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triglicerídios com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol através de catálise básica homogênea [2]. Este processo é extremamente simples e permite a utilização de baixas temperaturas e catalisadores baratos, com conversões próximas a 100%.

Entretanto, este processo tem como inconvenientes: i) fato de que a etapa de separação do glicerol é demorada e dispendiosa ii) Os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que limita a sua utilização a óleos refinados, que são mais caros [3].

A reação escolhida foi a esterificação, ou seja, a reação dos ácidos graxos com álcool, neste caso, o metanol. A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de resíduos (borra ácida) e a não formação de glicerol. A empresa Agropalma S.A está inaugurando em Março/2005, uma fábrica de biodiesel com capacidade de 30 milhões de litros/ano. Trata-se da primeira fábrica de biodiesel do Brasil e a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo [4,5]. A reação de esterificação é mostrada na Figura 1 abaixo:

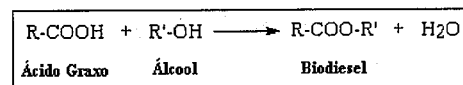


Figura 1. Reação de Esterificação.

Estudos anteriores mostraram como melhor temperatura reacional a de 130 °C, uma vez que nesta temperatura, foi obtida conversão em torno de 35%, possibilitando condições para a observação do efeito do uso do catalisador [6].

No presente trabalho foi estudada a viabilidade de utilização de catalisadores ácidos heterogêneos como as zeólitas HZSM-5, HMOR (mordenita) e H β , além do óxido de nióbio para a esterificação metilica de ácidos graxos de palma (ácido láurico – 1,2%, ácido mirístico – 0,1%, ácido palmítico – 45,4%, ácido oleico – 40,5% e ácido linoleico – 11,1%).

Experimental

O reator PARR 4842, utilizado nos experimentos, é do tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600 ml e pressão máxima de trabalho de 10.000 psi. Possui tubo para retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento.

O ácido graxo de palma foi cedido pela Agropalma S.A.

As reações com catalisador (2% p/p) foram realizadas a 130°C durante 60 minutos, com pressão e agitação constantes e iguais a 80 psi e 500 rpm, respectivamente. Foram utilizados, em cada experimento, 307 g de ácido

graxo (de peso molecular aproximado 250 g/mol), 149 mL de metanol.

A mistura reacional era introduzida no reator junto com o catalisador (quando presente). O tempo de reação se iniciava quando a temperatura do reator atingisse 130°C. Após o início da reação, foram retiradas alíquotas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos de reação.

As alíquotas retiradas ao longo da reação foram analisadas através do Índice de Acidez, que representa o teor de ácido livre da amostra. No início da reação, o valor do índice é bem alto, uma vez que nada do ácido graxo foi convertido. Ao longo da reação, com a conversão e formação de éster (biodiesel), espera-se uma redução da acidez. A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa de amostra que variou entre 0,5 e 1g. O índice de acidez é calculado da seguinte maneira:

$$IA = 7,05 \cdot \frac{V}{m}$$

Nesta equação, IA representa o índice de acidez da amostra (expresso em porcentagem de ácidos graxos), V significa o volume, em mL gasto da solução de NaOH 0,25N na titulação, e m é a massa (em gramas) da amostra titulada. Além das amostras, também foi feito um ‘branco’, que representa o reagente não-reagido. Esse ‘branco’ é preparado nas mesmas proporções utilizadas na reação. O índice de acidez do ‘branco’ será denotado por IA(B), e o índice de acidez da amostra, por IA(A). O rendimento percentual (X) é calculado com a seguinte equação:

$$X = \frac{IA(B) - IA(A)}{IA(B)} \times 100$$

Como catalisadores foram testadas as zeólitas H β , HMOR e HZSM5, além do óxido de nióbio nas formas peletizadas e em pó. Antes do uso, as zeólitas H β e HMOR foram submetidas a aquecimento em estufa à 150°C por 24 horas, as diferentes formas de Ácido nióbio foram calcinadas à 300 °C por 2h e a HZSM5 foi calcinada à 450 °C por 3h, ambas em corrente de ar. Todas as zeólitas foram adquiridas junto à Zeolyst. Já as amostras de catalisadores de nióbio foram fornecidas pela CBMM.

Adicionalmente, foi feito experimento utilizando metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% de água) para se avaliar o efeito da água no meio reacional.

Resultados e Discussão

Todas os catalisadores empregados são comerciais. No caso das zeólitas, todas possuem SAR (silica alumina ratio) igual a 40.

Pode-se observar que as zeólitas HMOR e HZSM-5, apresentaram resultados semelhantes ao observado para a reação sem catalisador (Figura 2).

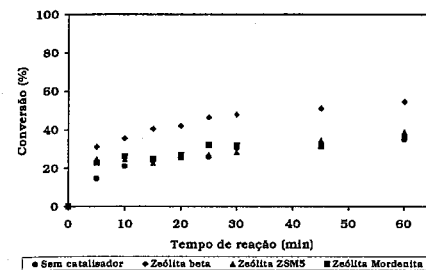


Figura 2. Influência dos catalisadores zeolíticos sobre a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

De fato, estudo recente [7] empregando as zeólitas HY, H β e HMOR (ambas com SAR=40, como no presente estudo) em uma reação em fase líquida (catálise ácida) mostrou que a amostra HY apresentava maior quantidade de sítios ácidos dentre as três, embora sua acidez fosse predominantemente fraca. Comparando-se as zeólitas H β e HMOR, embora apresentassem quantidade de sítios ácidos similar, a força destes sítios apresentavam diferenças, sendo que a HMOR apresentava maior força ácida. Desta forma, neste estudo [7], os autores propuseram uma ordem com base na força ácida HMOR > H β > HY.

Em função destes resultados, pode-se sugerir que a produção de biodiesel seja favorecida pela presença de sítios ácidos de força intermediária, com vantagens para catalisadores que apresentem uma certa hidrofobicidade como o caso da zeólita β .

Além da diferença entre a força dos sítios ácidos, restrições difusionais também podem estar ocorrendo, uma vez que a zeólita H β possui um sistema de poros interconectados de forma tridimensional, com poros de 5,5 x 5,5 e 7,6 x 6,4 Å e a mordenita, por sua vez possui poros bidimensionais de 6,5 x 7,0 e 2,6 x 5,7 Å. Em face do pequeno tamanho de um dos tipos de poro da HMOR, ela se comporta para a grande maioria das moléculas como tendo um sistema unidimensional.

Tendo em mente estes dois fatores (força dos sítios ácidos e restrições difusionais) pode-se atribuir o baixo

desempenho da HZSM-5 tanto a presença de sítios ácidos fortes quanto ao seu sistema poroso de poros pequenos 5,1 x 5,5 e 5,3 x 5,6 Å, que impediriam qualquer difusão para o interior de seu sistema poroso.

Em estudos anteriores (4), quanto ao óxido de nióbio em pó, quando foi empregado a concentração de 1% (p/p), o teor de catalisador foi insuficiente, uma vez que foi observado resultado semelhante ao da reação sem catalisador.

Embora a reação com 1% (p/p) não tenha mostrado bom desempenho, em virtude da grande disponibilidade deste material no Brasil e do crescente emprego do nióbio em processos químicos, o emprego de teores maiores que 1% é justificado. Quando foi utilizado o teor de 2% (p/p) de óxido de nióbio em pó, foi obtido um resultado satisfatório, em torno de 60% de conversão (Figura 3). Nota-se que o baixo desempenho do óxido de nióbio estava relacionado a baixa densidade de sítios ácidos e não a força destes sítios (problema contornado com o emprego de um teor maior). Como vantagens para o óxido de nióbio em relação a zeólita H β (que também apresentou resultados promissores) estão sua maior estabilidade térmica e a ocorrência de menores problemas relacionados à difusão.

Em função da maior conversão observada para os catalisadores óxido de nióbio peletizado, este se mostra ainda mais promissor devido a sua separação mais fácil do meio reacional, podendo assim facilitar sua reutilização em processo industrial.

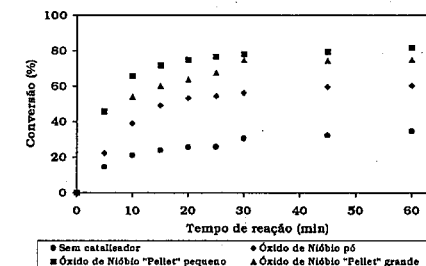


Figura 3. Influência do catalisador óxido de nióbio em pó e em ‘pellets’ sobre a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Adicionalmente foi feito experimento utilizando metanol hidratado para se avaliar o efeito da água no meio reacional. Foram feitos experimentos na ausência de catalisador e na presença de catalisador. O catalisador escolhido foi o catalisador que se mostrou mais promissor quando foi estudado o melhor catalisador ácido heterogêneo em meio anidro e neste caso, como pode ser

visto na Figura 3, foi o óxido de nióbio em 'pellet' pequeno (2% p/p). Como pode ser visto na Figura 4, a água diminui consideravelmente o rendimento na esterificação. Uma vez que foi obtida conversão em torno de 33 % na presença do catalisador óxido de nióbio em 'pellet' pequeno em meio hidratado, enquanto que em meio anidro, foi obtida conversão em torno de 82%.

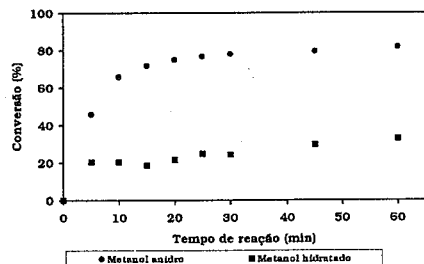


Figura 4. Influência da água sobre a atividade do catalisador óxido de nióbio em "pellet" pequeno na produção de biodiesel.

A explicação para o efeito negativo no rendimento da reação de esterificação está baseada no equilíbrio das espécies ácidas com a carbonila presente nos ácidos graxos, que é mostrado na Figura 5 abaixo.

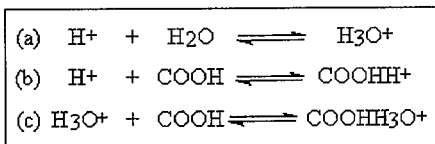


Figura 5. Reações de equilíbrio ácido-básico das espécies envolvidas na formação de biodiesel.

O equilíbrio mostrado em (a) só ocorre quando o meio é hidratado. Neste caso, após o equilíbrio de (a), ocorre o mostrado em (c). Já para o meio anidro de fato, não acontece o equilíbrio mostrado em (a) e sim, o que é mostrado em (b).

A espécie H_3O^+ é muito mais estável que a espécie H^+ . Por conta disso, é muito mais difícil protonar a carbonila com H_3O^+ do que com H^+ . Assim, o equilíbrio de (b) fica muito mais deslocado para a direita que o de (c). Como as espécies do lado direito das equações (b) e (c) são intermediários fundamentais para a formação dos ésteres, temos que a espécie COOH-H^+ é muito mais fácil de ser formada que $\text{COOH-H}_3\text{O}^+$. Dessa forma, a reação em meio anidro acaba sendo favorecida em relação ao meio hidratado.

Conclusões

Dentre os catalisadores ácidos heterogêneos testados na produção de biodiesel a partir de ácido graxo de palma (resíduo de baixo custo agregado) dois merecem atenção, a zeólita H β e o óxido de nióbio, com conversões de aproximadamente 60 e 55%, respectivamente

Cabe ressaltar que os resultados apresentados mostram a viabilidade do uso de processo heterogêneo, processo este que facilitará uma melhor separação dos produtos se comparado com o processo homogêneo tradicional.

Em função da maior conversão observada para os catalisadores óxido de nióbio peletizado, este se mostra ainda mais promissor devido a sua separação mais fácil do meio reacional, podendo assim facilitar sua reutilização em processo industrial.

A presença da água, que inclusive é um produto da reação de esterificação, diminui o rendimento da reação devido ao deslocamento do equilíbrio das espécies ácidas presentes no meio reacional.

Agradecimentos

À Agropalma S.A pela cessão do ácido graxo de palma.

Referências Bibliográficas

- Aranda, D. A. G.; Rosa, L. P.; Oliveira, L. B.; Costa, A. O.; Pimenteira, C. A. P.; Mattos, L. B. R.; Henriques, R. M.; Moreira, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
- Ma, F. & Hanna, A. Biodiesel production: a review. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 1-15, 1999.
- Bender, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 81-87, 1999.
- Aranda, D. A. G. & Antunes, O. A. C. PI0301103-8, 2003.
- Aranda, D. A. G. & Antunes, O. A. C. WO2004096962, 2004.
- Camacho, L.; Brito, P. P.; Carvalho, L. G.; Silva, T. M.; Rodrigues, A. C. C. & Aranda, D. A. G. Esterificação metílica de ácidos graxos de palma na produção de biodiesel, XIX Simpósio Iberoamericano de Catálise, 2004.
- E. Dumitriu, V. Hulca, *J. Catal.* v. 218, p. 249, 2003.



Esterificación de ácido oleico y etanol en medio libre de solvente utilizando lipasa de *Candida antarctica B* soportada en quitosano.

María Laura Foresti*, María Luján Ferreira*

PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindangu Km 7 CC 717, 8000 Bahía Blanca, R. Argentina. (*)E-mail: lforesti@plapiqui.edu.ar, mlferreira@plapiqui.edu.ar.

Resumo-Abstract

La lipasa de *Candida antarctica B* fue inmovilizada por adsorción sobre quitosano en polvo. La performance del biocatalizador obtenido fue testeada en la reacción de síntesis de etiloleato en un medio libre de solvente. Con el objetivo de optimizar la producción del éster, se estudió el efecto de diversos parámetros en la conversión a productos alcanzada en 24 horas de reacción. Entre ellos se estudió el efecto de la temperatura en el rango de 35°C a 75°C, el efecto del contenido de agua inicial del medio (0 a 20%) y el efecto de la masa de catalizador (50 a 200 mg). Los resultados de las reacciones realizadas mostraron que las mayores conversiones se obtienen para sistemas con 20% de agua inicial agregada en síntesis realizadas a 45°C. En lo que refiere a la influencia de la masa de catalizador en la conversión de 24 horas, masas crecientes condujeron a conversiones similares (72%-75%), aunque con mayores velocidades de reacción para cantidades crecientes de catalizador. Sucesivas reacciones de reuso mostraron que tras cinco usos en idénticas condiciones el catalizador conserva 94% de su actividad inicial.

Lipase from *Candida antarctica B* was immobilised by simple adsorption onto powdered chitosan. The biocatalyst performance was tested in the solvent free synthesis of ethyl oleate. Aiming to optimise the ester production, the effect of several parameters on conversion to products was tested in reactions performed during 24 hours. Among the studied parameters we can mention the effect of temperature in the range of 35°C to 75°C, the effect of the initial aqueous content added to reaction mixture (0 to 20%) and the influence of the mass of catalyst added to reaction (50 to 200 mg). Results have shown that highest conversions were found for reaction mixtures with 20% of added water performed at 45°C. In reference to the influence of biocatalyst mass in 24-hour-conversion, higher masses led to similar conversions (72%-75%), although reaction rates were faster for higher masses of catalyst. Successive reuses of the produced biocatalyst showed that after five uses under equal conditions, the immobilised catalyst retained 94% of its original.

Introducción

En la actualidad existe a nivel mundial un interés creciente por procesos "verdes" que siendo efectivos y rentables, no resulten perjudiciales para el medio ambiente. Las enzimas son catalizadores biológicos que cumplen con tales requisitos cuando se aplican a distintos procesos. Las reacciones catalizadas por enzimas presentan numerosas ventajas respecto de los métodos químicos convencionales: condiciones moderadas de operación (con la consecuente reducción en el consumo de energía), gran eficiencia catalítica y alta selectividad, lo que resulta en la obtención de productos de mayor pureza, y reducción de los costos asociados a la separación de productos secundarios.

Las lipasas son una familia de enzimas que pertenece a la categoría de las hidrolasas, las cuales en su ambiente natural catalizan la hidrólisis de triglicéridos. Sin embargo, en determinadas condiciones de operación, las lipasas son capaces de catalizar reacciones de síntesis, entre ellas la esterificación.

En el presente trabajo la lipasa de *Candida antarctica B* fue inmovilizada sobre quitosano por adsorción (CALB/QUIT). El quitosano es un polisacárido catiónico natural, obtenido a partir de la N-deacetilación parcial de la quitina. La quitina, es el mayor constituyente de los caparzones de los crustáceos, los exoesqueletos de los insectos y las paredes celulares de los hongos, resultando la fuente orgánica renovable más grande del planeta. La producción y utilización del quitosano constituye un

medio de disposición de los desechos de la industria marisquera económicamente atractivo. Adicionalmente, el carácter inerte, hidrofílico, biocompatible, la alta afinidad por las proteínas y la no toxicidad del quitosano son otras características que lo vuelven interesante para su uso como soporte de enzimas.

Si bien existen reportes de biocatalizadores obtenidos por adsorción de lipasa de *Candida rugosa* sobre quitosano (1-2), dentro del conocimiento del autor, este es el primer trabajo acerca de la inmovilización de lipasa de *Candida antártica* B sobre quitosano en polvo. La performance del catalizador obtenido se testó en la síntesis de etiloleato en distintas condiciones de operación. Se estudiaron el efecto que la temperatura de reacción, el agua del sistema y la masa de catalizador, tienen en la conversión a etiloleato.

Experimental

Materiales

La solución de lipasa soluble de *Candida antarctica* (CALB) fue donada por Novozyme (5000 U/ml). El quitosano en polvo (60 mesh) usado como soporte pertenece a Primex Ingredients ASA, Norwegian, lote TM 369. Obtenido a partir de cáscaras de langostinos, tiene un grado de deacetilación de 85.2% y un peso molecular de 70000-80000 Da. Contiene no más de 15 ppm de metales pesados y 50 ppm de hierro. El ácido oleico de 99% de pureza pertenece a J.T.Baker y el etanol absoluto (99%) y el éter sulfúrico a Dorwil. El buffer de pH 7 usando en la inmovilización es de Anedra. El hidróxido de potasio usado en la titulación es de Merck.

Inmovilización

Se agregaron 1.5 gramos de quitosano a una solución de lipasa de *Candida antarctica* B en buffer de pH 7 con una concentración de 360 U/ml. Luego de 7 horas de agitación (700 rpm) a temperatura ambiente, el sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 50°C durante 12 horas. El catalizador así preparado se usó en diversas reacciones de síntesis de etiloleato.

Reacción de síntesis

En todas las síntesis la mezcla reactiva consistió en 3 gramos de ácido oleico, 0.5 gramos de etanol absoluto ($N = \text{moles de etanol/moles de ácido oleico} = 1$), y cantidades variables de agua destilada W, ($W = \text{masa de agua/masa de ácido oleico} * 100$). En el estudio de parámetros realizado, se partió de una reacción base (20% de agua inicial, 45°C, 50 mg de CALB/QUIT), variándose los parámetros (contenido acuoso, temperatura y masa de catalizador) de uno por vez. La reacción se llevó a cabo en viales de 10 ml, mantenidos a

temperatura constante y agitados a 350 rpm. La síntesis comenzó con el agregado de CALB/QUIT.

La reacción se siguió durante 24 horas, tomándose muestras a intervalos prefijados. Las mismas se obtuvieron con métodos de muestreo cuidadosos y optimizados (3), usando jeringas y viales con septums que evitaran el contacto de las muestras con la atmósfera. Las muestras se disolvieron en 10 ml de una mezcla etanol/éter sulfúrico 50/50 v/v y se titularon con una solución alcohólica de KOH usando fenolftaleína como indicador del punto final.

Resultados y Discusión

Inmovilización

El procedimiento de inmovilización detallado en Experimental condujo a un catalizador con alta actividad en la esterificación de ácido oleico y etanol en medio libre de solvente. Las figuras 1 y 2 son microfotografías electrónicas del catalizador obtenido.

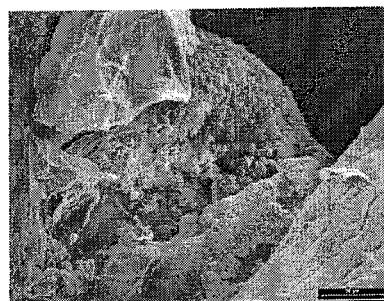


Figura 1. Microfotografía electrónica de CALB/QUIT (magnitud original 400X)

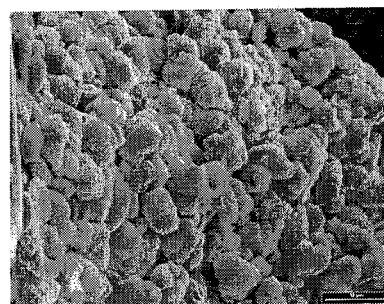


Figura 2. Microfotografía electrónica de CALB/QUIT (magnitud original 2000X). Agregados de la lipasa de CALB inmovilizados en quitosano.

Efecto del medio acuoso agregado al sistema

La literatura acerca de síntesis mediadas por lipasas en medios no acuosos concuerda con la idea de que aunque el medio de reacción pueda consistir principalmente en sustratos (sistemas libres de solventes), la presencia de agua es necesaria para mantener a la enzima activa (4,5). Además de mantener la estructura terciaria de la enzima, el agua está mecanísticamente involucrada en el progreso de la reacción, y su contenido controla la actividad demostrada por la lipasa. La figura 3 muestra el efecto del contenido acuoso del sistema, W, en la conversión de ácido oleico.

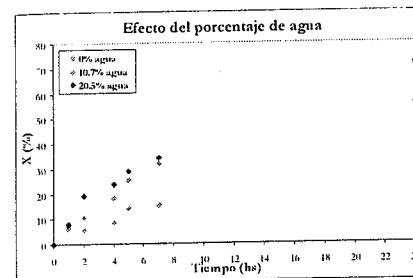


Figura 3. Efecto de W en la conversión de ácido oleico, catalizada por 50 mg de CALB/QUIT. 350, rpm, 45°C, N=1.

Si bien las mayorías de las publicaciones sobre reacciones de esterificación mediadas por lipasas reportan como contenidos óptimos de agua valores inferiores al 5%, los resultados obtenidos en la síntesis de etiloleato mediada por CALB/QUIT muestran que para porcentajes crecientes de medio acuoso se obtienen mayores conversiones. Comportamientos similares se verificaron en la síntesis de etiloleato mediada por lipasa de *Candida antarctica* B soluble y adsorbida sobre PP (6), por lipasa de *Candida rugosa* libre y adsorbida sobre PP (7), y por lipasas de *Candida rugosa* y *Pseudomonas fluorescens* inmovilizadas en quitosano (8).

La naturaleza del medio bifásico generado desde el inicio de la reacción para mezclas con 10 y 20% de agua agregada, justificaría este comportamiento. Se ha propuesto que la fase acuosa presente en estos sistemas, extraería permanentemente el agua generada en la reacción, desplazando el equilibrio hacia productos de la misma forma que sucede en los reactores de membrana (9).

En lo que refiere al pH del medio acuoso agregado a la mezcla de reacción se encontraron cinéticas y conversiones de 24 horas similares tanto para 20% de agua destilada (pH: 5.6) como para mezclas con 20% de buffer de pH 7 agregado.

Efecto de la temperatura de reacción

Tanto en medio acuoso como en medios no acuosos el comportamiento de la actividad enzimática con la temperatura es el resultado de dos efectos contrapuestos. La velocidad inicial aumenta con la temperatura con la conocida dependencia de Arrhenius, mientras que la estabilidad del enzima decrece con mayores niveles térmicos. A temperaturas lo suficientemente altas la actividad catalítica se pierde rápidamente antes de que alcanzar conversiones significativas.

La figura 4 muestra el progreso de la síntesis de etiloleato con 20% de agua destilada agregada a 35°C, 45°C, 65°C y 75°C, usando 50 mg de CALB/QUIT. Las cinéticas presentadas demuestran que el catalizador despliega su mayor actividad a niveles térmicos entre 35°C y 65°C. A temperaturas superiores, el catalizador se desnaturaliza rápidamente, limitándose la conversión final a valores muy por debajo de los obtenidos a 35°C o 45°C.

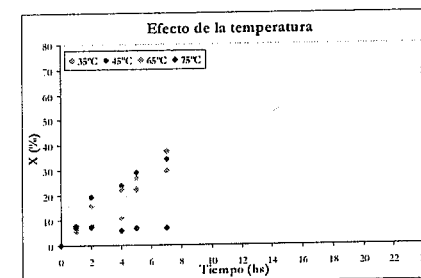


Figura 4. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de ácido oleico, catalizada por 50 mg de CALB/QUIT. 350rpm, W=20%, N=1.

En cuanto a la comparación de la respuesta a la temperatura de CALB/QUIT y de la forma soluble de CALB (datos no presentados – ver referencia 6), la inmovilización en quitosano aumenta la estabilidad térmica del catalizador. La matriz del quitosano le habría conferido mayor rigidez al catalizador inmovilizado, aumentando su estabilidad térmica con respecto a la forma libre de CALB. Tendencias similares se encontraron para la lipasa de CALB adsorbida sobre polipropileno (6).

Efecto de la masa de catalizador agregado

Cantidades crecientes de CALB/QUIT se agregaron a la mezcla de reacción con 20% de agua agregada.

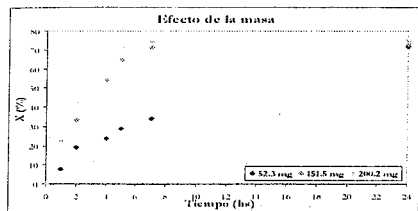


Figura 5. Efecto de la masa de CALB/QUIT agregado en la conversión de ácido oleico. 45°C, 350rpm, W=20%. N=1.

En la figura 5 se muestran las cinéticas obtenidas para 50, 150 y 200 mg de catalizador a 45°C. El progreso de la reacción catalizada por masas crecientes de CALB/QUIT muestra que, si bien la conversión de 24 horas alcanzada en todos los casos es similar, masas de catalizador crecientes llevan a mayores velocidades de reacción. Mientras que con 50 mg de CALB/QUIT se requieren 24 horas de reacción para lograr una conversión de ácido graso del 72%, con 200 mg de catalizador se logra una conversión del 71% en tan sólo 5 horas. La menor concentración de enzima disponible para la catálisis reduce la velocidad de reacción de las síntesis catalizadas por masas menores de CALB/QUIT.

Otra muestra del efecto de la masa de CALB/QUIT en el progreso de la síntesis de etiloleato, se manifiesta en la comparación de las reacciones catalizadas por 50 mg de CA/QUIT del lote preparado según se detalló en Experimental, y un segundo lote preparado a partir de una solución de lipasa en buffer de pH 7 de 90 U/ml. Mientras que con 50 mg de CALB/QUIT del lote original (solución de CALB en la inmovilización de 360 U/ml) en 24 horas se logra 72% de conversión, con la misma masa de CALB/QUIT pero del segundo lote se requieren 30 horas de reacción para lograr 71% de conversión, y 48 horas para 74% de conversión de ácido oleico (8). La menor concentración de lipasa en el segundo catalizador inmovilizado, y la consecuente reducción de moléculas catalíticas, reduce la velocidad de reacción.

Volviendo a los datos incluidos en la figura 5, y en referencia a la comparación de la actividad específica medida en cada reacción (moles convertidos por hora y mg de catalizador), se advierte la aglomeración del catalizador. Si bien masas crecientes de CALB/QUIT conducen a mayores conversiones, el aumento de los moles de ácido convertidos no es proporcional al incremento en la masa de catalizador utilizada para lograrlo, reduciendo drásticamente la actividad específica exhibida por CALB/QUIT utilizado. El fenómeno de agregación del biocatalizador se encontró también para las lipasas de *Candida antarctica B* y *Candida rugosa* libres e inmovilizadas en polipropileno (6-7) y para la lipasa de *Pseudomonas fluorescens*

inmovilizada sobre quitosano activado con glutaraldehído (8).

Reuso del catalizador

La estabilidad operacional de la enzima inmovilizada fue ensayada usando 200 mg de catalizador en sucesivas síntesis de etiloleato con 20% de agua agregada, a 45°C y durante 24 horas de reacción. Después de este período la lipasa inmovilizada fue separada del medio de reacción por filtración, y lavada con etanol para remover el sustrato o producto que pudiera haber quedado retenido en la matriz. Una vez evaporado el etanol de lavado, la lipasa inmovilizada fue agregada a una nueva mezcla de reacción para la síntesis de etiloleato en iguales condiciones.

La tabla 1 recopila la conversión de 24 horas de ácido oleico alcanzada en los sucesivos reusos de 200 mg de CALB/QUIT.

Tabla 1. Reusos de CALB/QUIT en síntesis de etiloleato.

Número de uso	X ₂₄ (%)
1	74.9
2	76.9 (*)
3	74.5
4	69.0
5	71.1
6	44.1
7	20.6

W=20%, 45°C, 350 rpm, N=1, 24 horas, 200 mg iniciales de CALB/QUIT. (*) La conversión del segundo reuso, levemente mayor a la del primer uso, se atribuye a error experimental estimado en un 1-2%.

Los resultados incluidos en la tabla 1, muestran la alta estabilidad de CALB/QUIT. Aún en el quinto uso el catalizador (120 horas de reacción acumuladas), la conversión medida es muy próxima a la obtenida con el catalizador fresco. La alta estabilidad del catalizador en 5 usos sucesivos demuestra la fuerza de la unión lipasa-soporte. El enlace enzima-quitosano se supone que es de tipo Van der Waals, ya que a la temperatura de inmovilización (T ambiente) se descarta la formación de enlaces químicos entre CALB y los grupos amino del quitosano. De no haber sido así, la desorción de la lipasa habría impedido la conservación casi total de la actividad inicial del catalizador. En función de lo expuesto, no se descarta el establecimiento de un enlace de tipo iónico entre los aminoácidos expuestos de la lipasa de *Candida antarctica B* y las especies NH₂/NH₃⁺ de quitosano.

En el sexto uso del catalizador la conversión de 24 horas medida muestra una notable reducción, la cual se acrecienta en el séptimo uso de CALB/QUIT. En la figura 6, se presentan los datos en unidades de actividad remanente versus tiempo de operación acumulado. El 100% corresponde al primer uso.

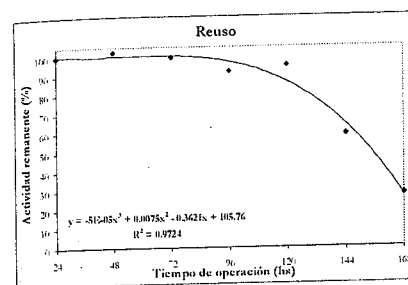


Figura 6. Actividad remanente de 200 mg CALB/QUIT testada en reusos sucesivos en la síntesis de etiloleato, W=20%, 45°C, 350 rpm, N=1, mediciones de 24 horas.

Surge de la figura 6 que la actividad de CALB/QUIT en los primeros 5 usos se mantuvo, en todos los casos, por encima del 92% de la actividad inicial. En lo que refiere a la actividad remanente luego del quinto uso de CALB/QUIT, la caída se explica fundamentalmente, en base a la pérdida de sólido en las operaciones de recuperación del catalizador en los reusos sucesivos. Si bien el quitosano resulta un material relativamente resistente a la temperatura de reacción y a la agitación magnética durante 24 horas, la masa de CALB/QUIT recuperada tras el séptimo uso fue de tan sólo 69.3mg. La manipulación del catalizador en las operaciones de filtrado, lavado y secado del catalizador explican la pérdida de material luego de 7 usos y 168 horas de reacción.

Adicionalmente, la comparación de la conversión de 24 horas lograda en el séptimo uso del material (masa de CALB/QUIT de al menos 69.3mg), con la lograda con 50 mg de catalizador fresco (ver figura 5), ponen de manifiesto que la desactivación/desorción parcial de la lipasa inmovilizada a partir del sexto uso no puede descartarse. Mientras que con 50 mg de catalizador fresco la conversión de 24 horas fue de 72%, la conversión medida con algo más de 69.3 mg de catalizador en su séptimo uso resultó del 20.6%.

Teniendo en cuenta la actividad remanente en función de las horas de operación del catalizador (figura 6) se determinó el tiempo de vida medio del catalizador (t_{1/2}) aplicando el modelo de decaimiento invertido lineal (10). El ajuste de los datos por medio de la ecuación cúbica presentada en la figura 6, reveló un tiempo de vida medio de 151 horas.

Conclusiones

La lipasa de *Candida antarctica B* inmovilizada sobre quitosano en polvo es un catalizador altamente activo en la síntesis de etiloleato en un medio libre de solvente. En lo que refiere a la optimización de las condiciones de

reacción, el medio bifásico, obtenido por agregado al sistema de porcentajes relativamente elevados de medio acuoso, condujo a los mejores resultados. En cuanto a la temperatura de reacción, el catalizador resulta estable y activo en niveles térmicos entre 35°C y 65°C. Temperaturas superiores desnaturalizan el catalizador reduciendo su actividad un 75% con respecto a la actividad máxima hallada a 45°C. El estudio del efecto de la masa de catalizador en la conversión a etiloleato puso de manifiesto un claro fenómeno de aglomeración, el cual reduce la eficiencia por miligramo. En cuanto a la estabilidad operacional del biocatalizador, el mismo puede usarse hasta 5 veces con actividades superiores al 92% de la actividad inicial. El estudio de reuso del catalizador inmovilizado demostró que CALB/QUIT resulta un catalizador sumamente activo que puede usarse alrededor de 120 horas sin pérdida de actividad significativa. Así mismo, la estabilidad operacional del catalizador puso de manifiesto la fortaleza de la unión lipasa-quitosano lograda a partir de un sencillo procedimiento de inmovilización por contacto de la solución de lipasa y el soporte en un medio de baja fuerza iónica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Conicet y a la Fundación Antorchas por el financiamiento otorgado.

Referencias Bibliográficas

1. E.B. Pereira, G.M. Zanin, H. F. Castro, Braz. J. Chem. Eng. 2003, 20 (4), 343.
2. E.B. Pereira, H. F. Castro, F.F. De Moraes, G.M. Zanin, Appl. Biochem. Biotechnol 2001, 91-93, 739.
3. M.L. Foresti, M.L. Ferreira, accepted in Analytical and Bioanalytical Chemistry.
4. A. Manjon, J.L. Iborra, A. Arocas, Biotechnol. Lett. 1991, 13 (5), 339.
5. G. Carta, J.L. Gainer, A.H. Benton, Biotechnol. Bioeng. 1991, 37, 1004.
6. M.L. Foresti, M.L. Ferreira, enviado a Catalysis Today.
7. M.L. Foresti, A. Errazu, M.L. Ferreira, aceptado preliminarmente en Biochem. Eng. J.
8. M.L. Foresti, M.L. Ferreira, trabajo enviado a las Jornadas Argentinas de Catálisis, Santa Fé, 2005.
9. M. Briozzo, M.L. Foresti, G. Trubiano, M. L. Ferreira, V. Bucalá y S. Bottini, trabajo aceptado en ENPROMER 2005, Río de Janeiro, Brasil.
10. L.P. Fonseca, J.P. Cardoso, J.M.S. Cabral, J. Chem. Technol. Biotechnol. 1993, 58 (1), 27.



Estudo de Adsorventes Bimetálicos Zn-Ni/NaY para Remoção de Enxofre na mistura Ciclo hexeno-propanotiol

Nelson A. S. Sobrinho¹, Elivan C. Lima Filho¹, Luciano C. Almeida¹, José G. Pacheco Filho¹, Celmly M. B. M. Barbosa¹

¹UFPE – Departamento de Engenharia Química, Rua Artur de Sá S/N – CDU – Recife – PE, CEP: 50740-521, celmy@ufpe.br.

Resumo-Abstract

Adsorção seletiva de compostos sulfurados é um dos processos promissores remoção de enxofre em combustíveis. Neste trabalho, zeólitas do tipo faujasita foram estudadas para remoção de enxofre na mistura ciclohexeno-propanotiol. Os adsorventes foram obtidos por troca iônica da zeólita NaY com cátions Ni²⁺ and Zn²⁺, utilizando-se diferentes técnicas. Experimentos de remoção de enxofre foram realizados usando-se o método em banho finito de adsorção de propanotiol em ciclohexeno. Os resultados mostraram que o desempenho de capacidade de adsorção de enxofre dos adsorventes decrescem da seguinte forma: Zn/NaY > Ni/NaY > Zn+Ni/NaY (troca iônica sucessiva de Ni²⁺ and Zn²⁺) > ZnNi/NaY (troca iônica simultânea de Ni²⁺ e Zn²⁺) > Selexsorb Alumina > NaY. Palavras chave: Dessulfurização; adsorção; Propanotiol; Zeólita.

Selective adsorption of sulfur compounds is one of the promising processes for sulfur remove in transportation fuels. In this work, faujasite type zeolites sorbents were studied to remove propanotiol in a cyclohexane-propanotiol solution. The sorbents were obtained by ion exchanging NaY zeolite with Ni²⁺ and Zn²⁺ cations using different techniques. Desulfurization experiments were performed using finite bath adsorption techniques of propanotiol in cyclohexane. Results showed that sorbents desulfurization capacity performance decreases as follows: Zn/NaY > Ni/NaY > Zn+Ni/NaY (Ni²⁺ and Zn²⁺ successive ion exchange) > ZnNi/NaY. Keywords: Desulfurization; Adsorption; Propanotiol; Zeolite.

Introdução

O dióxido de enxofre, resultante da reação de compostos sulfurados com o oxigênio durante a queima de combustíveis é um dos principais poluentes atmosféricos, causando muitos problemas como a formação de chuva ácida, alta corrosão e problemas de saúde para população urbana das grandes cidades (1).

Além disso, o enxofre envenena os catalisadores automotivos reduzindo a sua eficiência (2). Portanto, reduzir de forma substancial a quantidade de enxofre na gasolina e no diesel é ponto fundamental na nova legislação ambiental mundial. A agência de proteção ambiental americana (EPA) estabeleceu redução no teor de enxofre do diesel de 500 para 15 ppm em peso até 2006 (2). Outra necessidade para o futuro próximo são as células combustíveis que irão necessitar combustíveis com teor de enxofre abaixo de 1 ppm em peso.

O Brasil segue a mesma tendência internacional de redução dos níveis de enxofre. Os compostos sulfurados presentes nos combustíveis são principalmente os

sulfetos alifáticos, disulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos (3).

O principal processo de remoção de enxofre na indústria de refino de petróleo é o da hidrodessulfurização catalítica. A remoção de compostos sulfurados é usualmente realizada através de hidrotreatamentos que são processos catalíticos operados a elevadas temperaturas (300° a 380°C) e pressões (20 a 60 atm de H₂), com uso do catalisador Co-Mo/Al₂O₃ ou Ni-Mo/Al₂O₃, sendo um processo, em geral, dispendioso devido ao custo associado ao consumo de hidrogênio (4).

A adsorção é um processo com menor complexidade, que se baseia na seletividade dos adsorventes para capturar contaminantes organosulfurados como mercaptanas, tiofenos e benzotiofenos, que estão presentes nas correntes industriais (5).

Estudos recentes utilizando processos adsorvivos empregando adsorventes seletivos têm se mostrado eficiente para remoção de enxofre, como o que utiliza as argilas acidificadas (7). Adsorventes do tipo zeólitas

contendo metais de transição Ag ou Cu têm sido estudados por sua afinidade por moléculas de adsorbato com elétrons livres em orbitais π, sendo portanto seletivos para adsorção de tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos (5-6). Velu e outros (8) estudaram a remoção de sulfurados em querosene de aviação com Zeólita Y a 80 °C, obtendo 2,3 mg de enxofre adsorvido por grama de zeólita no tempo de "breakthrough". Pillon (9) observou significativa redução de compostos sulfurados por adsorção com argilas e alumina ativada. Hernandez-Maldonado e Young (10-12) usaram zeólitas trocadas com cobre ou níquel, para dessulfurizar o diesel, obtendo remoção de 297 ppm para menos de 1 ppm em peso de enxofre, utilizando leite misto de zeólita e leite de guarda de alumina. Cada grama de adsorvente obtido foi capaz de processar 29 mL de diesel (7,7 mg de enxofre por grama de adsorvente). Após saturado, o adsorvente foi totalmente regenerado com escoamento de ar quente, seguido de redução do cobre. Foi observado que zeólita X com menor razão Si/Al apresenta maior capacidade de troca iônica com níquel, o que resulta em maior capacidade de adsorção de enxofre (12). Os autores observaram também que a zeólita Ni-X removeu benzotiofenos e dibenzotiofenos não seletivamente, ao contrário da zeólita Ni-Y, indicando que o níquel na zeólita X está num sítio mais acessível do que na zeólita Y. Uma outra característica foi que a cor das zeólitas puras desidratadas mudou de rosa para marrom, indicando uma complexação do composto tiofênico com o íon metálico. Foi sugerido que o níquel interage via complexação π com o anel aromático tiofênico (12). Resultados similares foram obtidos pelos mesmos autores com querosene de aviação (11).

Neste trabalho foi estudada a remoção de enxofre na mistura ciclohexeno-propanotiol com adsorventes bimetálicos Zn-Ni/NaY, variando-se o método de incorporação dos metais por troca iônica. Foi usado como composto sulfurado modelo o propanotiol em solução de ciclo-hexeno.

Experimental

Preparação e caracterização do adsorvente.

Foram preparados dois adsorventes do tipo zeólita Y contendo níquel e zinco com a concentração desejada de 2,5% em peso para cada metal. O primeiro método de preparação foi o da troca iônica sucessiva partindo-se da zeólita NaY (PETROBRAS- CENPES) com razão Si/Al igual a 5,6. A primeira troca iônica foi realizada à temperatura de 70°C, com 2 horas de duração utilizando-se solução aquosa de Ni(NO₃)₂, com razão entre a massa de solução/massa de zeólita de 10. Em seguida foi realizada filtração a vácuo, foi efetuada a lavagem com água desmineralizada, secagem em estufa por 12 horas a 105°C e calcinação em ar, a 550°C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 4 °C por minuto.

Após calcinação, o material foi submetido à troca iônica subsequente com solução de nitrato de zinco, nas mesmas condições da primeira troca. Este adsorvente preparado por troca iônica sucessiva foi denominado Zn+Ni/NaY. O segundo método de preparação foi o da troca iônica simultânea com uma solução contendo nitratos de níquel e zinco e cuja troca foi efetuada nas mesmas condições utilizadas para a preparação do adsorvente Zn+Ni/NaY. Este segundo adsorvente de troca iônica simultânea foi denominado ZnNi/NaY. Adsorventes monometálicos Zn/NaY e Ni/NaY foram preparados de forma similar com uma troca iônica de um único íon.

Para determinação do teor de metal incorporado à zeólita NaY foram realizadas análises químicas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica de duplo feixe Varian modelo 1475 Gemini em chama de ar-acetileno. Espectros de difração de raios-X de amostras representativas foram obtidos na faixa de 2θ de 5 a 60°, com equipamento D-5000 da Siemens com radiação CuKα para verificar a estrutura cristalina da zeólita antes e após as trocas iônicas. Medidas de área superficial específica foram realizadas pelo método BET, com adsorção de nitrogênio num equipamento Micromeritics ASAP. Antes da calcinação, foi realizada análise térmica do material, num equipamento Metler-STGA 851 com o objetivo de avaliar a evolução da decomposição do nitrato durante a calcinação, em função da temperatura.

Testes cinéticos de remoção de enxofre.

Os testes de adsorção de enxofre foram realizados com ciclo-hexeno contendo propanotiol numa concentração inicial de 1000 ppm em peso de enxofre elementar. Foram realizados testes cinéticos de adsorção em função do tempo num sistema do tipo banho finito sob agitação a 180 rpm. A análise do teor de enxofre (na forma de propanotiol) foi realizada num equipamento de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva da Shimadzu, modelo RayNY-EDX-700. A quantidade de enxofre adsorvida foi determinada pela equação 1.

$$q = (C_0 - C) / m_{ads} \quad (1)$$

Sendo: q = quantidade adsorvida em mg de enxofre por g de adsorvente; C₀ = massa total de enxofre inicial (em mg) por unidade de volume; C = massa de enxofre ao longo do tempo por unidade de volume e m_{ads} = massa de adsorvente em gramas. Foram testados os adsorventes bimetálicos Zn+Ni/NaY e ZnNi/NaY e também o NaY puro e o adsorvente comercial do tipo alumina Selexsorb da Alcoa.

Resultados e Discussão

As concentrações de metais incorporados na zeólita NaY, obtidas por espectroscopia de absorção atômica, são apresentadas na Tabela 1. Observa-se que houve uma

boa incorporação dos íons metálicos na zeólita NaY, com troca do íon sódio por íon zinco ou níquel. Este resultado é coerente, já que o tamanho do íon substituído Na⁺, igual a 1,02Å, é maior do que o tamanho dos íons incorporados na troca iônica: Zn²⁺ (igual a 0,74Å) e Ni²⁺ (igual a 0,69Å). Os teores de metais ficaram próximos dos valores teóricos desejados de 2,5% para cada metal. A zeólita submetida à troca iônica sucessiva apresentou concentrações iguais para os metais níquel e zinco. Contudo, a zeólita submetida à troca iônica simultânea apresentou teor de zinco maior do que o do níquel (Tabela 1).

Estudos de troca iônica de metais em zeólitas Y indicam que íons de metal de transição estão na forma hidratada dentro das super cavidades da zeólita. Durante a calcinação, os íons migram para vários sítios de troca iônica (8). Segundo Keane (13), íon Ni²⁺ hidratado permanece fortemente coordenado à molécula de água quando está dentro da estrutura porosa da zeólita durante a troca iônica. Este fato pode indicar a causa da menor incorporação do íon níquel em comparação com o íon zinco durante a troca iônica.

As Figuras 1 a 3 mostram os difratogramas de raios-X dos adsorventes NaY, Zn+Ni/NaY e NiZn/NaY, respectivamente. Os dados mostram que a estrutura cristalina da zeólita não foi modificada após as trocas iônicas em ambos os métodos.

A Figura 4 mostra a curva termogravimétrica do adsorvente Zn+Ni/NaY, antes da calcinação, onde se observa que toda a massa é perdida em torno de 550 °C. O mesmo ocorre com a curva termogravimétrica do adsorvente ZnNi/NaY trocado simultaneamente (Figura 5). Portanto, foi selecionada a temperatura de calcinação da zeólita após troca iônica com o sal de nitrato do metal igual a 550 °C.

Tabela 1. Teor de metais e área específica dos adsorventes.

Adsorvente	Teor Zn(%)	Teor Ni(%)	Área específica (m ² /g)
NaY	0,0	0,0	531,6
Zn+Ni/NaY	2,7	2,70	525,0
NiZn/NaY	3,1	2,4	496,2
Selexsorb	-	-	440,46
Zn/NaY	5,0	0,0	710,8
Ni/NaY	0,0	5,31	687,9

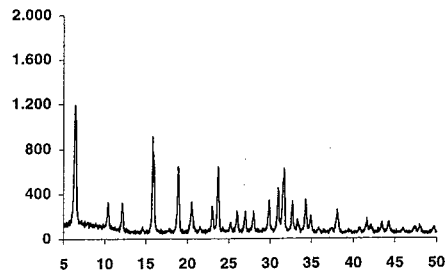


Figura 1. Difratograma de raios-X do adsorvente Na-Y.

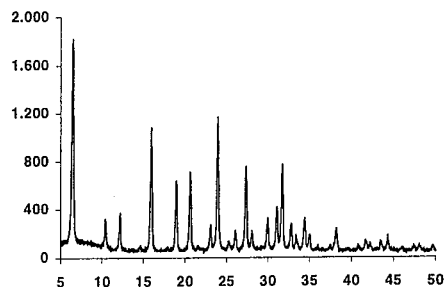


Figura 2. Difratograma de raios-X do adsorvente Zn+Ni/NaY.

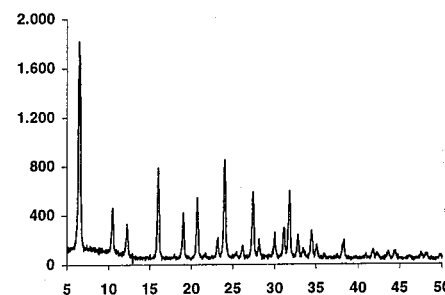


Figura 3. Difratograma de raios-X do adsorvente ZnNi/NaY.

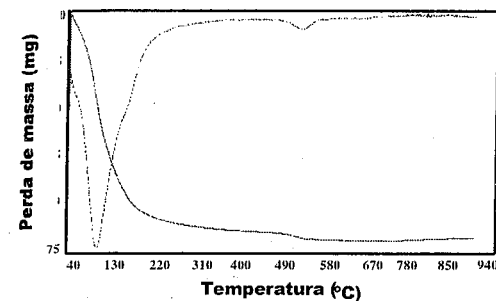


Figura 4. Curva termogravimétrica do adsorvente Zn+Ni/NaY.

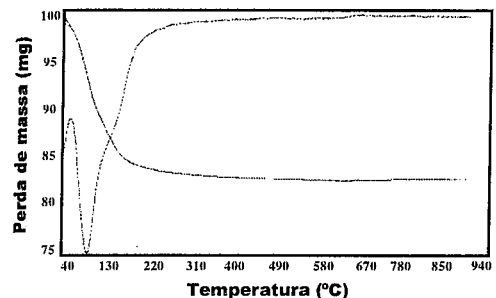


Figura 5. Curva termogravimétrica do adsorvente ZnNi/NaY.

A Figura 6 mostra as capacidades máximas de adsorção de enxofre ao longo do tempo para remoção do propanotiol de uma solução de ciclohexeno, para os adsorventes zeolíticos preparados e para um adsorvente comercial. Observa-se que o tempo de equilíbrio de adsorção é atingido rapidamente, nos primeiros 100 minutos. Os adsorventes ficaram completamente saturados em torno dos 230 minutos de contato.

A capacidade de adsorção da zeólita NaY não modificada foi de 2,0 mg de enxofre/g de adsorvente, na remoção do composto sulfurado da mistura ciclohexeno-propanotiol. Após incorporação do níquel e zinco via troca iônica simultânea, adsorvente ZnNi/NaY, a capacidade de adsorção aumentou para 5,0 mg de S/g de adsorvente, correspondendo a um aumento da capacidade de remoção de mais de três vezes.

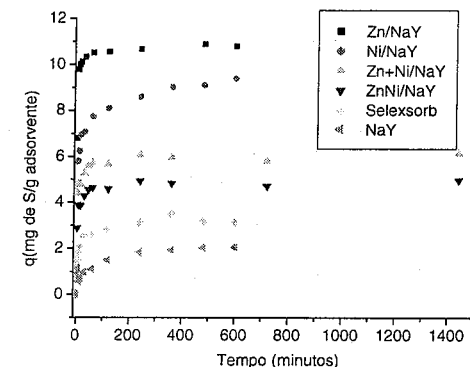


Figura 6. Cinética de adsorção de enxofre ao longo do tempo para Zn/NaY, Ni/NaY, Zn+Ni/NaY, ZnNi/NaY, Selexsorb e NaY.

A incorporação do níquel e zinco via troca iônica sucessiva levou a uma capacidade de adsorção ainda maior, num valor igual a 6,0 mg de S/g de adsorvente.

O adsorvente do tipo alumina comercial Selexsorb apresentou capacidade de adsorção igual a 3,1 mg de S/g de adsorvente, que é maior do que a zeólita NaY e menor do que as zeólitas com incorporação dos dois metais.

A Figura 6 mostra que a adsorção máxima de obtida com Zn/NaY, foi igual a 10,8 mg de S/g de adsorvente. A incorporação de 5% de níquel por troca iônica na zeólita NaY levou uma capacidade de remoção igual a 9,4 mg de S/g de adsorvente, um pouco inferior com relação ao zinco. Estes fatos mostram que a adsorção de propanotiol em zeólitas monometálicas foi superior às zeólitas bimetalicas.

Rives e outros (14) estudaram a preparação de óxidos mistos de níquel, zinco, alumínio e cromo, com calcinação de precursores carbonatos a 500 °C. Em nosso trabalho, as zeólitas trocadas com nitratos de zinco e níquel foram calcinadas a 550 °C. É possível, portanto, que nas zeólitas bimetalicas tenha ocorrido a formação de óxidos mistos de zinco, níquel e alumínio, este último proveniente do alumínio fora da rede da zeólita. A formação de óxidos mistos bi ou trimetalicos poderia explicar a redução da capacidade de adsorção de enxofre observada nos adsorventes bimetalicos em comparação com os monometálicos.

Velu e outros (8) observaram capacidades de adsorção inferior com Ni-zeólita Y (Si/Al = 2,5), com valores de 2,6 mg de S/grama (0,08 mmol S/g). Hernandez-Maldonado et al. (12, 15) observaram resultados

similares aos adsorventes estudados neste trabalho. Para adsorção de 297 ppm de benzotiofeno e dibenzotiofenos em diesel com Ni-zeólita Y (Si/Al = 2,4), os autores observaram adsorção de 9,3 mg de enxofre por grama de adsorvente. Este resultado é similar aos obtidos para adsorção de propanotiol com Ni-NaY neste trabalho. Hernandez-Maldonado et al. (15) também obtiveram uma capacidade de adsorção de sulfurados de 3,7 mg S/g adsorvente com a zeólita Zn-Y. Este resultado é bem menor do que o obtido em nosso trabalho de 10,8 mg S/g adsorvente. É possível que neste caso o menor tamanho da molécula de propanotiol usado em nosso trabalho tenha proporcionado uma maior capacidade de adsorção sobre os íons metálicos do que as benzotiofeno e dibenzotiofenos usadas por Hernandez-Maldonado. Estas moléculas maiores poderiam provocar efeitos de impedimento espacial para a adsorção no interior dos canais da zeólita Y.

Conclusões

A quantidade de zinco e níquel incorporada durante a troca iônica foi em torno de 5%, que corresponde aos resultados obtidos na literatura.

A remoção de enxofre na forma de propanotiol na mistura ciclohexeno-propanotiol, por adsorção com zeólita NaY trocada com íons zinco e níquel apresentaram resultados promissores para aplicação em processo industrial. As zeólitas NaY trocadas com íon zinco puro ou níquel puro apresentaram capacidade de remoção de enxofre maior do que os adsorventes bimetálicos.

Comparando os adsorventes bimetálicos, aquele obtido pela troca iônica sucessiva com níquel seguida de calcinação e depois troca iônica com zinco apresentou capacidade de adsorção de enxofre maior do que o adsorvente obtido da troca iônica simultânea de Ni e Zn.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP (Agência Nacional de Petróleo), CENPES-PETROBRAS e FINEP pelo apoio financeiro e a UFRN.

Referências Bibliográficas

1. R T Burnett, et al. Canadian J. of Public Health **1998**, 89, 152-156.
2. EPA - U.S. Environmental Protection Agency, Benefits and Cost of Potential Emission Reduction Technologies, November 1997. Disponível em <http://www.epa.gov/oms/tr2home.htm#What> acessado em jan/ 2002.
3. F M Collins; A R Lucy; C Sharp, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1997**, 117,397-403
4. C Song; X L Ma, Appl. Catal. B-Environmental, **2003**, 41 (1-2), 207-238

5. M Breyse; G D Mariadassou; G Pérot; M Lemaire Catal. Today **2003**, 84, 129-138.
6. R T Yang; A J Hernandez-Maldonado; F H Yang; Science. **2003**, 301, 79-81.
7. S Mikhail; T Zaki; L Khalil. Appl. Catal. A-General **2002**, 227 (1-2), 265-278
8. S Velu; X Ma; C Song. Ind. Eng. Chem. Res. **2003**, 42, 5293.
9. L Z Pillon, Petrol. Sci. Technol. **2001**, 19, 961.
10. A J Hernández-Maldonado; R T Yang, J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 992.
11. A J Hernández-Maldonado; R T. Yang; W Cannella, Ind. Eng. Chem. Res. **2004**, 43, 6142-6149.
12. A J Hernández-Maldonado; R T. Yang, Ind. Eng. Chem. Res. **2004**, 43, 1081-1089.
13. M. A. Keane, Microporous Mater. **1995**, 4, 359.
14. V. Rives, F.M. Labajos, R. Trujillano, E. Romeo, C. Royo, A. Monzon, Applied Clay Science, **1998**, 13, 363-379.
15. A. J. Hernández-Maldonado, F. H. Yang, G. Qi, R. T. Yang, Appl. Catal. B: Environmental, **2005**, 56, 111-126.



13^o Congresso Brasileiro de Catalise
3^o Congresso de Catalise do Mercosul



ESTUDO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS

Raquel G. Gonçalves¹, Leonard G. Carvalho¹, Patrícia P. Britto¹, Pedro M. Araujo¹, Rafael T. P. Santos¹, Mariana M. V. M. Souza², Luciana Camacho¹, Donato A. G. Aranda¹

¹Greentec - Laboratório de Tecnologia Verde - Escola de Química - Centro de Tecnologia - UFRJ - Cidade Universitária - CP 68542 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil; Telefone: (0xx21) 2562-7423 - Telefone/Fax: (0xx21) 2562-7424 - Email: lucamacho@uol.com.br

²Escola de Química - Centro de Tecnologia - UFRJ

Resumo-Abstract

Compostos classificados como biodiesel, possíveis substitutos do diesel, são obtidos pela esterificação etílica ou metílica de óleos vegetais ou gorduras animais. No presente trabalho foram estudados diferentes catalisadores ácidos homogêneos na reação de esterificação de ácidos graxos de palma para a produção de biodiesel. As reações ocorreram em meio anidro ou hidratado, utilizando o etanol ou o metanol. Os ácidos graxos de palma são subprodutos do processo de refino do óleo de palma, possuem baixo valor agregado, podendo gerar biodiesel de baixo custo de produção. Foram realizados estudos cinéticos na presença e na ausência dos catalisadores homogêneos. O processo foi conduzido a 130°C, em reator Parr, com razão molar álcool/ácido graxo igual a 3,0. Os resultados obtidos mostraram melhores conversões para o ácido sulfúrico e o ácido metanosulfônico como catalisadores homogêneos.

Compounds classified as biodiesel, possible substitutes of petroleum diesel, are obtained by ethylic or methylic esterification of vegetable oils or animals fat. At the present work, different homogeneous acid catalysts were studied in the esterification reaction with palm fatty acids to produce biodiesel. Reactions were carried on anhydrous or hydrated media, using ethanol or methanol. Palm fatty acids are by-products from edible palm oil production, with cheap raw material, allowing a low cost biodiesel production. Kinetics studies were performed with and without the homogeneous catalysts. Experiments were performed at 130 °C, in Parr reactor, with molar ratio (alcohol/fatty acids) of 3.0. The results showed that high conversion was achieved with methanesulfonic acid and sulfuric acid as homogenous catalysts.

Introdução

O biodiesel é um combustível limpo, do ponto de vista ambiental, uma vez que é renovável e menos poluente. Quando queimado no motor a diesel, libera 50% menos material particulado e 98% menos enxofre que o diesel de petróleo, além de ser biodegradável e atóxico [1]. Devido às propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo, pode ser usado diretamente em motores convencionais, necessitando de mínimas modificações para operar. Também pode ser usado puro ou em mistura, uma vez que se mistura facilmente com o diesel de petróleo, tornando-se um aditivo e não requer armazenamento especial.

O biodiesel também apresenta a vantagem social de manutenção do homem no campo, uma vez que o cultivo das oleaginosas gera empregos, diminuindo a migração em massa da população local para as grandes cidades.

O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triglicerídeos com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol por meio de catálise básica homogênea [2,3]. Este processo é extremamente simples e permite a utilização de baixas temperaturas e catalisadores baratos, com conversões próximas a 100%. Entretanto, este processo tem como inconvenientes: i) a etapa de separação do glicerol é demorada e dispendiosa; ii) os óleos e gorduras utilizados devem possuir baixo teor de

ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que limita a sua utilização a óleos refinados, que são mais caros; iii) o custo associado aos óleos vegetais e gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80% do custo total de produção do biodiesel [4].

Para a produção do biodiesel em questão foi utilizado como matéria-prima o ácido graxo de palma, cedido pela empresa AGROPALMA S.A. e conhecido também como borra ácida. A empresa Agropalma S.A está inaugurando em Março/2005, uma fábrica de biodiesel com capacidade de 30 milhões de litros/ano. Trata-se da primeira fábrica de biodiesel do Brasil e a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo [5,6]. O ácido graxo de palma é um sub-produto da extração do óleo de palma. Na realidade, trata-se de uma mistura de ácidos orgânicos, com uma composição aproximada (ácido palmítico: 46,4%; ácido oleico: 41,2%; ácido linoleico: 11,1%, ácido láurico: 1,2% e ácido mirístico: 0,1%).

A reação escolhida foi a esterificação, ou seja, a reação dos ácidos graxos com álcool, neste caso, etanol e metanol. A reação de esterificação difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de resíduos (borra ácida) e a não formação de glicerol. Reação de esterificação é mostrada na Figura 1 abaixo:

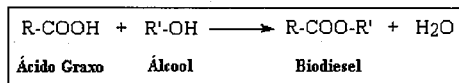


Figura 1. Reação de Esterificação.

No presente trabalho foram levantadas curvas cinéticas de reação utilizando diferentes ácidos como catalisadores homogêneos, para a esterificação etílica e metílica, em meio anidro e hidratado, de ácidos graxos de palma. O objetivo foi otimizar condições experimentais que permitam a utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, inclusive a utilização de álcoois hidratados, possibilitando, assim, a produção de biodiesel a um custo competitivo com o diesel de petróleo.

Experimental

Foram testados diferentes catalisadores homogêneos e seus resultados comparados com ensaios realizados na ausência de catalisador. A escolha dos catalisadores se deu devido às suas grandes disponibilidades e seus baixos custos. Dentre os catalisadores homogêneos utilizados estão:

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4),
- Ácido Fosfórico (H_3PO_4),

- Ácido Tricloroacético ($Cl_3C-COOH$) e
- Ácido Metanosulfônico (H_3C-SO_3H)

Os ácidos supracitados foram fornecidos pela VETEC, com pureza mínima de 98%.

O reator PARR 4842, utilizado nos experimentos, é do tipo autoclave, feito em aço inox, com volume útil de 600 mL e pressão máxima de trabalho de 10.000 psi. Possui tubo para retirada de amostras, bem como sistema de agitação e manta externa para aquecimento.

A concentração dos catalisadores escolhida foi de 0,1% (p/p) em relação ao reagente limitante (ácido graxo), e a razão molar álcool/ácido graxo (etanol ou metanol) foi de 3,0 [7].

As reações com catalisador (0,1% p/p) e sem catalisador foram realizadas a 130°C durante 60 minutos, com pressão e agitação constantes e iguais a 80 psi e 500 rpm, respectivamente.

Para a construção de curvas cinéticas de cada ensaio, foram retiradas alíquotas nos mesmos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 minutos de reação que foram imediatamente analisadas de acordo com o índice de acidez, que representa o teor de ácido livre da amostra. No início da reação, o valor do índice é bem alto, uma vez que nada do ácido graxo foi convertido. Ao longo da reação, com a conversão e formação de éster (biodiesel), espera-se uma redução da acidez. A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa de amostra que variou entre 0,5 e 1g.

Para avaliar o efeito da presença de água no meio reacional, foram feitos ensaios utilizando-se etanol comercial hidratado (aproximadamente 4% p/p de água) e metanol comercial hidratado (aproximadamente 4% p/p de água), sem catalisador e ensaios com o catalisador ácido homogêneo que apresentou melhor resultado quando feitas as reações em meio anidro: ácido metanosulfônico.

Resultados e Discussão

As curvas cinéticas de cada reação realizada são apresentadas a seguir.

A Figura 2 representa a comparação das curvas cinéticas dos ensaios (reações com os catalisadores ácidos homogêneos descritos anteriormente e reação feita na ausência de catalisador) realizados com etanol anidro, a 130°C, na razão molar 3:1.

Já a Figura 3 representa a comparação das curvas cinéticas dos ensaios (todos os catalisadores mais o

ensaio sem catalisador) realizados com metanol anidro, a 130°C, na razão molar 3:1.

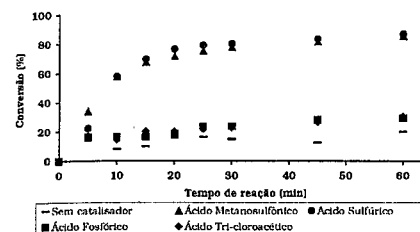


Figura 2. Curvas cinéticas dos ensaios com etanol anidro.

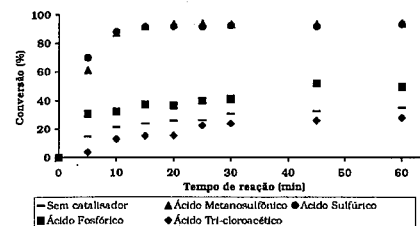


Figura 3. Curvas cinéticas dos ensaios com metanol anidro.

De acordo com os resultados mostrados acima, observa-se que as melhores conversões obtidas, tanto para as reações com etanol anidro quanto para as reações com metanol anidro, foram com os catalisadores ácido sulfúrico e ácido metanosulfônico. O maior rendimento observado para estes dois catalisadores pode ser explicado por sua maior força ácida, quando comparados com os demais.

O efeito negativo da água no rendimento da reação de esterificação pôde ser observado no ensaio realizado com etanol hidratado. No caso do metanol hidratado apenas se observou pequeno decréscimo. Nestes novos ensaios utilizou-se o ácido metanosulfônico como catalisador homogêneo da reação, como mostra a Figura 4 que compara as conversões, na presença e na ausência de catalisador.

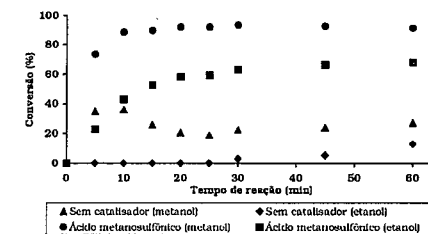


Figura 4. Curvas cinéticas dos ensaios na ausência e presença do ácido metanosulfônico, em etanol hidratado (4% p/p de água) e metanol hidratado (4% p/p de água).

A explicação para o efeito negativo no rendimento da reação de esterificação está baseada no equilíbrio das espécies ácidas com a carbonila presente nos ácidos graxos, que é mostrado na Figura 5 abaixo.

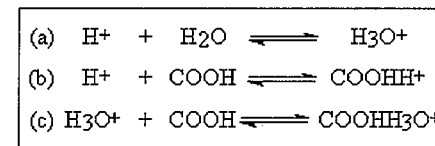


Figura 5. Reações de equilíbrio ácido-básico das espécies envolvidas na formação de biodiesel.

O equilíbrio mostrado em (a) só ocorre quando o meio é hidratado (no caso dos ácidos fosfórico e tricloroacético e dos álcoois hidratados). Neste caso, após o equilíbrio de (a), ocorre o mostrado em (c). Já para o meio anidro de fato, não acontece o equilíbrio mostrado em (a) e sim, o que é mostrado em (b).

A espécie H_3O^+ é muito mais estável que a espécie H^+ . Por conta disso, é muito mais difícil protonar a carbonila com H_3O^+ do que com H^+ . Assim, o equilíbrio de (b) fica muito mais deslocado para a direita que o de (c). Como as espécies do lado direito das equações (b) e (c) são intermediários fundamentais para a formação dos ésteres, temos que a espécie $COOH-H^+$ é muito mais fácil de ser formada que $COOH-H_3O^+$. Dessa forma, a reação em meio anidro acaba sendo favorecida em relação ao meio hidratado.

Conclusões

Através dos experimentos realizados neste trabalho pôde-se concluir que os melhores catalisadores homogêneos ácidos para a esterificação de ácido graxo de palma são os ácidos sulfúrico e metanosulfônico, sendo que o último ainda apresenta a vantagem de ser menos tóxico e corrosivo.

A presença da água diminui o rendimento da reação devido ao deslocamento do equilíbrio das espécies ácidas presentes no meio reacional.

Agradecimentos

À Agropalma S.A pela cessão do ácido graxo de palma.

Referências Bibliográficas

1. Aranda, D. A. G.; Rosa, L. P.; Oliveira, L. B.; Costa, A. O.; Pimenteira, C. A. P.; Mattos, L. B. R.; Henriques, R. M.; Moreira, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
2. Ma, F. & Hanna, A. Biodiesel production: a review. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 1-15, 1999.
3. Körbitz, W. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect. *Renewable Energy*, v. 16, p. 1078-1083, 1999.
4. Bender, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. *Biores. Technol.*, v. 70, p. 81-87, 1999.
5. Aranda, D. A. G. & Antunes, O. A. C. PI0301103-8, 2003.
6. Aranda, D. A. G. & Antunes, O. A. C. WO2004096962, 2004.
7. Silva, T. M.; Brito, P. P.; Carvalho, L. G.; Vicira, E.; Camacho, L. & Aranda, D. A. G. Biodiesel a partir da esterificação de ácido graxo, XV COBEQ, 2004.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Estudo Eletroquímico das Espécies Catalíticas de Titânio(IV) contendo o ligante Tris(pirazolil)borato

Marcelo P. Gil^a, Lílian M. T. Simpício^b, Zênis N. da Rocha^{b*}, João Henrique Z. dos Santos^a e Osvaldo L. Casagrande Jr.^a

^aLaboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS, 91570-970. ^bInstituto de Química, UFBA, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador - Bahia; *zenis@ufba.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho é apresentado um estudo eletroquímico das espécies catalíticas de titânio (IV) contendo o ligante tris(pirazolil)borato na polimerização de olefinas. Os complexos avaliados foram $(Tp^R)TiCl_3$ ($Tp^R = HB(3\text{-mesitila-pirazolil})_2(5\text{-mesitila-pirazolil})$) (Tp^{Ms*}), $HB(3\text{-mesitila-pirazolil})_3$ (Tp^{Ms}) e $HB(3,5\text{-dimetila-pirazolil})_3$ (Tp^{Me2}) e ainda o complexo $CpTiCl_3$, isolobal aos complexos com o ligante pirazolil. Os voltamogramas cíclicos dos $(Tp^R)TiCl_3$ ilustram para $R = Ms^*$ um potencial redox (E_r) em +60 mV, para $R = Ms$ de +40 mV e $R = Me_2$ com E_r de +145 mV. Todos os potenciais foram relatados vs $Ag/AgCl$ e envolve um elétron. Para o complexo $CpTiCl_3$, tem-se E_r de -290 mV. O perfil do voltamograma dos complexos $(Tp^{Ms*})TiCl_3$, $(Tp^{Me2})TiCl_3$ e $CpTi^{IV}Cl_3$ nas soluções em razões molares Al/Zr entre 0-10 ilustra, respectivamente, picos catódicos em -900 mV, -750 mV e -1020 mV atribuídos ao processo de redução do Ti(IV) na espécie ativa. Os valores da constante de velocidade de consumo das espécies ativas, obtidos a partir dos voltamogramas, foram 2,97, 3,24 e 2,68 s^{-1} para $(Tp^{Ms*})Ti^{IV}(CH_3)_2Cl_2$, $(Tp^{Me2})Ti^{IV}(CH_3)_2Cl_2$ e $CpTi^{IV}(CH_3)_2Cl_2$.

An electrochemical study of the titanium tris(pyrazolyl)borate active species in olefin polymerization is presented. The complexes evaluated were $(Tp^R)TiCl_3$ ($Tp^R = HB(3\text{-mesityl-pyrazolyl})_2(5\text{-mesityl-pyrazolyl})$) (Tp^{Ms*}), $HB(3\text{-mesityl-pyrazolyl})_3$ (Tp^{Ms}) and $HB(3,5\text{-dimethyl-pyrazolyl})_3$ (Tp^{Me2}) and another Ti(IV) complex, $CpTiCl_3$, which has an isolobal analogy related to pyrazolyl ligands. Cyclic voltammograms of $(Tp^R)TiCl_3$ with $R = Ms^*$ shows a redox potential (E_r) at +60 mV and $R = Ms$ has $E_r = +40$ mV. For $(Tp^{Me2})TiCl_3$, the value is +145 mV and -290 mV for $CpTiCl_3$ complex. In each case the process is monoelectronic and the potential is related vs $Ag/AgCl$. The current - potential profiles of $(Tp^{Ms*})TiCl_3$ and $CpTi^{IV}Cl_3$ complexes in Al/Zr ratios between 0-10 solutions illustrates cathodic peaks at -900 mV, -750 mV and -1,020 mV, assigned to the metallic center reduction in the active specie. The rate constants for the active specie consumption are 2.97 s^{-1} , 3.24 s^{-1} and 2.68 s^{-1} for $(Tp^{Ms*})Ti^{IV}CH_3)_2Cl_2$, $(Tp^{Me2})Ti^{IV}CH_3)_2Cl_2$ and $CpTi^{IV}(CH_3)_2Cl_2$.

1. Introdução

Voltametria cíclica tem se tornado uma técnica eletroanalítica amplamente usada em muitas áreas da Química. Essa técnica permite o estudo de processos de reação redox, a identificação de intermediários reacionais, bem como informações de cerca da estabilidade de produtos reacionais. Essa técnica baseia-se na variação do potencial aplicado em um eletrodo de trabalho, em ambas as direções, a uma determinada velocidade, enquanto a corrente é monitorada. Dependendo do tipo de análise, um ciclo completo, um ciclo parcial ou uma série de ciclos podem ser realizados.(1,2)

Aplicações em catálise da voltametria cíclica são inúmeras. Dentre os exemplos de sua aplicação, pode-se citar o monitoramento da oxidação catalítica eletroquímica sobre ligas Pt-Mo dispersas em carbono,(3) e a decomposição e redução de NO sobre

catalisadores homogêneos e heterogêneos.(4) A existência de dois pares redox foi observada em catalisadores de oxidação baseados na incorporação de vanádio em aluminossilicatos mesoporosos.(5) Em termos de catalisadores de polimerização, poucos trabalhos foram ainda dedicados à caracterização por voltametria cíclica das espécies catalíticas geradas nesses sistemas. Takayama *et alii* demonstraram que catalisadores heterobimetálicos Zr-Rh, ativos na polimerização de hexeno, contém o átomo de Zr com caráter rico em elétrons.(6) Complexos metalocênicos à base de Ti (7,8) e Zr (9) também foram também caracterizados por voltametria cíclica.

Complexos não-metalocenos dotados de ligantes distintos do anel ciclopentadienila englobam exemplos contendo ligantes do tipo amido, alcoxo, tris(pirazolil)borato (Tp).(10-14) Ao nosso conhecimento, apenas um trabalho aplicando essa

técnica na caracterização de catalisadores não-metalocênicos foi efetuado: Fernandes *et alii* investigaram o comportamento de catalisadores à base de Ni, em termos da atividade e incorporação de comonômero.(15)

Os estudos com diversos sistemas metaloceno/MAO (16-18), sugerem a formação de uma espécie do tipo $[L_2M(X)^+][MAOC]^-$, na qual $Mt = Ti, Zr, Hf, etc.$; $X = Cl, CH_3, etc.$ e $L =$ ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind), fluorenila (Fluo), etc. Uma espécie semelhante a esse par iônico deve também ser formado no sistema com titânio (IV) contendo o ligante tris(pirazolil)borato.(19)

Estudos espectroscópicos na região do ultravioleta - visível realizados com o sistema $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$ (19) ilustram que na presença do cocatalisador em atmosfera de etileno há reação entre o complexo e o MAO resultando na formação da espécie ativa para polimerização de olefinas.

O presente trabalho propõe o estudo e a caracterização de sistemas tris(pirazolil)borato de Ti/MAO, em diferentes razões molares (Al/Ti = 0-10), utilizando a voltametria cíclica e a eletrólise a potencial controlado.

2. Experimental

Todos os procedimentos experimentais foram conduzidos sob atmosfera inerte utilizando técnicas de Schlenk.

2.1 Reagentes Utilizados

Acetonitrila (Merck), utilizada como solvente na solução de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (Merck), que se refere ao eletrólito de suporte. MMAO (7% em heptano) foi fornecido pela Akzo Nobel e etileno pela White Martins. Os complexos titânio contendo o ligante tris(pirazolil)borato, $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$ (1), $\{Tp^{M^s}\}TiCl_3$ (2) e $\{Tp^{M^{2+}}\}TiCl_3$ (3) foram sintetizados conforme o procedimento descrito na literatura(20,21) e $CpTiCl_3$ (Aldrich) foi utilizado como recebido.

2.2 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas, voltametria cíclica e eletrólise foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG e G, modelo 273A da *Princeton Applied Research*. Os espectros eletrônicos foram registrados com uso de um espectrofotômetro da Hewlett - Packard modelo 8453. Para a realização dessas medidas fez-se uso de uma célula eletroquímica provida de uma tampa de teflon com quatro orifícios para adaptar a entrada de gás e os três eletrodos: um de trabalho, de carbono vítreo, no caso da voltametria e uma rede de platina para a eletrólise. Como eletrodo de referência usou-se $Ag/AgCl$, e como auxiliar, um fio de platina. O eletrólito utilizado foi uma solução tetrafluoroborato de tetrabutilamônio em acetonitrila, o qual não apresenta nenhum pico redox na faixa de potencial avaliada. Os valores de potencial formal de redução (E_p) se referem à média aritmética dos sinais anódicos e catódicos.

As soluções estudadas foram preparadas em diferentes razões molares Al/Ti, utilizando-se acetonitrila, previamente seca em peneira molecular, como solvente. Foram estudadas razões molares entre 0 e 10.

3. Resultados e Discussão

3.1 Voltamogramas Cíclicos dos complexos de titânio(IV)

Os voltamogramas cíclicos obtidos com os compostos de titânio (IV) contendo o ligante tris(pirazolil)borato (1 e 3) em estudo estão ilustrados na Figura 1. O perfil corrente *versus* potencial obtido é bastante semelhante para os dois complexos: iniciando-se a varredura em potencial +200 mV e seguindo em sentido negativo, pode-se observar para o complexo $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$ a presença de um sinal catódico bem definido em +25 mV (E_{pc1}) e anódico correspondente em +95 mV (E_{pa1}) com E_r de +60mV e $\Delta E = 70$ mV (Figura 1). Para o complexo 2 tem-se o par de picos em +5 mV (E_{pc1}) e +80 mV (E_{pa1}) com E_r de +40 mV e $\Delta E = 75$ mV. Para o complexo 3 ilustra-se E_{pc1} em +110 mV e E_{pa1} em +180 mV, com E_r de +145 mV e $\Delta E = 70$ mV.

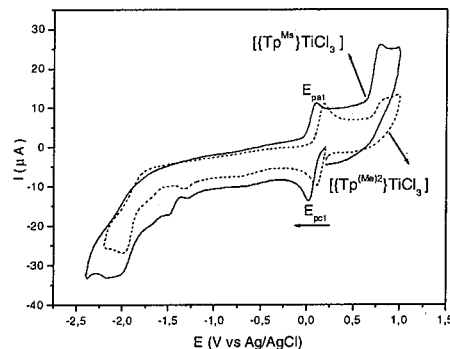
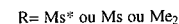
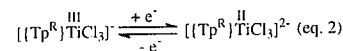
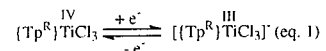


Figura 1. Voltamogramas cíclicos dos complexos $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$ e $\{Tp^{M^{(s2)}}\}TiCl_3$.

Os picos catódicos ilustrados em potenciais negativos e o anódico em torno de +800 mV, provavelmente envolvem o ligante coordenado, uma vez que os processos redoxes que ocorrem no ligante não coordenado, têm valores de potenciais próximos aos citados. Para o complexo $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$ o pico catódico em torno de -2000 mV, pode ser atribuído à redução $Ti^{IV/III}$.

O par de picos é atribuído ao processo de redução do titânio(IV) em 1, 2 ou 3. Esses complexos quando

reduzidos formam $\{Tp^{M^{s+}}\}Ti^{III}Cl_3$, $\{Tp^{M^s}\}Ti^{III}Cl_3$ ou $\{Tp^{M^{2+}}\}Ti^{III}Cl_3$ (eq. 1-Esquema 1).



Esquema 1.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos $\{Tp^{M^{s+}}\}Ti^{IV}Cl_3$ e $\{Tp^{M^{2+}}\}TiCl_3$ registrados com varreduras de 50 - 500 $mV.s^{-1}$ e faixa de potencial de -100 a +700 mV estão ilustrados na Figura 2. A razão de corrente de picos I_{pa}/I_{pc} apresenta valores na faixa de 0,95 - 0,78 para 1 e 1 - 0,81 para 3. A função corrente $I_{pc} \times v^{1/2}$ é constante, o que indica que o processo é controlado por difusão. O coeficiente de difusão (D_0) para a espécie oxidada foi determinado a partir da curva de $I_{pc} \times v^{1/2}$ e equação de Randles Sevcick (22), sendo o valor de $1,7 \times 10^{-7} cm^2.s^{-1}$ (1) e $2,49 \times 10^{-6}$ (3). Esses resultados estão dentro dos critérios de um processo eletroquímico reversível com reação química acoplada. Os resultados extraídos dos voltamogramas cíclicos dos complexos Tp^*TiCl_3 ($Tp^* = Tp^{M^{s+}}, Tp^{M^s}, Tp^*$) estão reunidos na tabela 1.

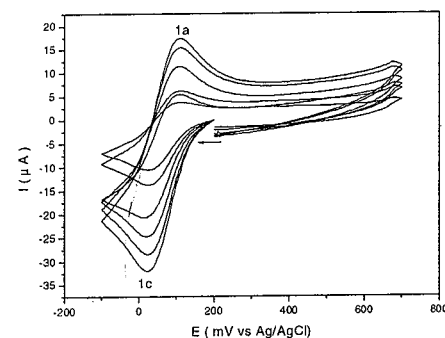


Figure 2. Voltamograma cíclico para $\{Tp^{M^{s+}}\}TiCl_3$, $v = 50-500 mV.s^{-1}$

O voltamograma cíclico para $CpTi^{IV}Cl_3$ mostra um par de picos com E_{pc} em -340 mV e $E_{pa} = -240$ mV, o que resulta um E_r de -290 mV (Figura 3). A razão de corrente de picos I_{pa}/I_{pc} apresenta valores na faixa de 1 - 0,85 para velocidade de varredura de 500 - 25 $mV.s^{-1}$. O

coeficiente de difusão para a espécie oxidada é $2,38 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$.

Tabela 1. Dados relevantes extraídos voltamogramas cíclicos em soluções contendo $Tp^{M^{s+}}TiCl_3$, $Tp^{M^s}TiCl_3$, $Tp^{M^{2+}}TiCl_3$.

	$Tp^{M^{s+}}TiCl_3$	$Tp^{M^s}TiCl_3$	$Tp^{M^{2+}}TiCl_3$
E_{cp}/mV vs $Ag/AgCl$	+25	+5	+110
E_{cp1}/mV vs $Ag/AgCl$	+95	+80	+180
E_r/mV	60	40	145
$\Delta E/mV$	70	75	70
$I_{pa}/I_{pc}^{(a)}$	0,78-0,95	-	0,81- 1,00
$D_0/cm^2.s^{-1(b)}$	$1,7 \times 10^{-7}$	-	$2,5 \times 10^{-6}$

^(a) E_r = média aritmética dos valores E_{pa} e E_{pc} ; ^(b)taxas de varredura: 0,05 - 0,5 $V.s^{-1}$.

O potencial de redução do $Ti^{IV/III}$ em $CpTi^{IV}Cl_3$ é mais negativo do que os complexos com ligante pirazolil, o que reflete numa maior estabilidade do $Ti(IV)$. Na Figura 3 verificam-se ainda picos catódicos em -1760 e -2150 mV, sendo estes atribuídos à redução $Ti(III)$ para $Ti(II)$ nas espécies químicas ilustradas nas equações 4 e 6 (Esquema 2). Através do referido esquema, verifica-se que após a primeira redução eletroquímica, o complexo aniônico formado $[CpTi^{III}Cl_3]^-$, em analogia com os estudos efetuados para o complexo de zircônio, $[Cp_2Zr^{III}Cl_2]^-$ (23), pode perder o anel ciclopentadienila (eq. 5). O processo de redução do produto é indicado pela equação 6.

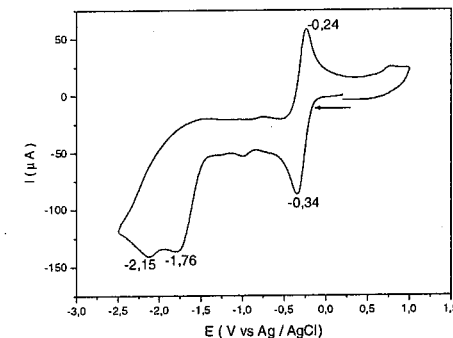
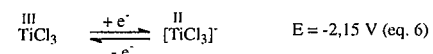
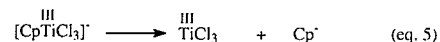
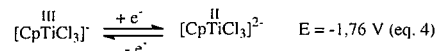
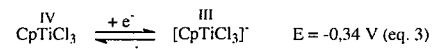


Figura 3. Voltamograma cíclico para $CpTiCl_3$, $v = 100 mV.s^{-1}$.

Os valores da razão de corrente de picos abaixo da unidade é consistente com uma reação química acoplada, após redução do Ti(IV), conforme representado na equação 3.



Esquema 2.

A atividade catalítica desses complexos para polimerização de etileno indica que o $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ é muito mais ativo do que o complexo $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$. Essa diferença pode ter uma contribuição do potencial catódico $\text{Ti}^{\text{IV/III}}$, onde no primeiro complexo, o valor mais alto para a redução indica uma maior estabilidade do Ti(IV), que se trata do estado de oxidação do íon metálico na espécie cataliticamente ativa para polimerização de etileno.

O complexo $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\}\text{TiCl}_3$ (3) apresenta menor atividade catalítica na polimerização do que os complexos análogos 1 e 2. Uma vez que o Ef para 3 é maior, este resultado ilustra que o efeito estérico se destaca em relação ao eletrônico.

Para o complexo $\text{CpTi}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$, espera-se uma maior atividade, visto que não há impedimento estérico como nos complexos 1-3.

3.2 Voltamogramas Cíclicos do $\{\text{Tp}^{\text{R}}\}\text{TiCl}_3$ e CpTiCl_3 em presença de MAO

Os voltamogramas cíclicos do complexo 1 em solução com razões de Al/Ti de 0, 5 e 10 em atmosfera de etileno estão ilustrados na Figura 4. Um perfil semelhante é apresentando para o complexo 3.

A varredura de potencial efetuada a partir de 200 mV no sentido de potencial negativo mostra um pico catódico posicionado ao redor -900 mV e ausente em $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$ e $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$ puros, e ainda outro pico catódico ao redor de -2000 mV. Para o complexo $\text{CpTi}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$, têm-se picos catódicos em -750 e -1020 mV.

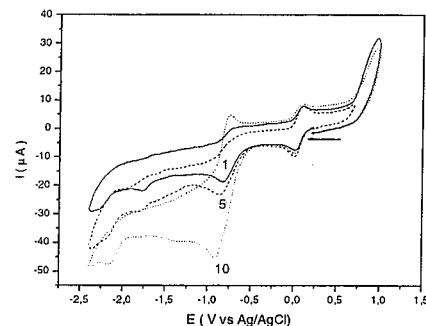


Figura 4 - Voltamogramas Cíclicos do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$ em presença de MAO (Al/Ti = 1, 5 e 10) em atmosfera de etileno.

Os estudos de espectroscopia na região do Ultravioleta - visível (19) ilustraram que a adição de MAO em solução de $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_3$ (Al/Ti = 300) mostra banda 465 nm, a qual só é ilustrada quando a mistura entre o complexo contendo o ligante tris(pirazolil)borato e o cocatalisador for efetuada sob atmosfera de etileno. Foi verificado através de alteração espectroscópica que o produto dessa mistura apresenta um processo de decomposição.(19) Essa decomposição também foi evidenciada através da alteração de corrente catódica do processo redox Ti(IV/III) à -900mV.

Conclusões

A determinação do potencial de redução $\text{Ti}^{\text{IV/III}}$, pode ser empregado como método de prospecção e avaliação da atividade catalítica de sistemas à base de ligante tris(pirazolil)borato, tais como: $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (1), $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (2) e $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\}\text{TiCl}_3$ (3), bem com o complexo isolobal a esses, CpTiCl_3 (4).

O comportamento eletroquímico de 1-4 ilustra processos centrados no titânio e no ligante. O potencial de redução para 1 é mais alto do que para 2, portanto uma tendência condizente com a maior atividade do complexo com o ligante assimétrico (1) visto que, o estado de oxidação da espécie ativa para polimerização de olefinas é IV.

A espécie ativa para a polimerização de olefinas, resultante da mistura dos complexos com cocatalisador foi evidenciada, em atmosfera de etileno e apresenta potencial de redução Ti(IV/III) em -900 mV.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTPETRO/CNPq, PADCT e FAPERGS pelo apoio financeiro. M. P. G. agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- 1 S. P. Kounaves in *Voltammetric Techniques. In: Handbook of Instrumental Analysis for Analytical Chemistry*. F. Settle. Ed.; Prentice Hall. New Jersey, 1997; Cap. 37, 711.
- 2 M.F.N.N. Carvalho, K. Mach, A.R. Dias, J.F. Mano, M.M. Marques, A.M. Soares e A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 331.
- 3 A. Oliveira-Neto, J. Perez, W. T. Napporn, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *J. Bras. Chem. Soc.* **2000**, 11, 39.
- 4 J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, Y. Wu, *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 58.
- 5 N. Verkathari, R. Srivashtava, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 177.
- 6 C. Takayama, Y. Yamaguchi, T. Mise, N. Suzuki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 948.
- 7 I. M. M. Fusing, D. Pletcher, R. J. Whitby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 470 (1-2), 109.
- 8 T. Weiss, K. Natappannan, H. Lang, R. Holze, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 533, 127.
- 9 F. G. Costa, L. M. T. Simplício, Z. N. da Rocha, S. R. Brandão, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2004**, 211, 67.
- 10 G. Talarico, V. Busico, L. Cavallo, *Organometallics* **2004**, 23, 5989.
- 11 C. De Rosa; T. Circelli; F. Auriemma; R.T. Mathers; G.W. Coates *Organometallics* **2004**, 23, 9034.
- 12 S.B. Cortright; J.N. Coalter; M. Pink; J.N. Johnston *Organometallics* **2004**, 23 5885
- 13 S.D Itel; L.K Johnson; M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- 14 V.C Gibson, S.K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003** 103, 283.
- 15 S. Fernandes, A. Soares, F. Lemos, M.A.N.D.A. Lemos, J. F. Mano, R. J. Maldanis, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, M. M. Marques, *J. Organometal. Chem.* **2005**, 690, 895-909.
- 16 D. Coevoet; H. Cramail; A. Defieux; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1451.
- 17 M. Atquillah, M. Faiz.; M. N. Akhtar; M. A Salim, S. Ahmed, J. H. Khan. *Surf. Interface Anal.* **1999**, 27, 728.
- 18 F. G. Costa; L. M. T. Simplício; Z. N. Rocha; S. T. Brandão. *J. Mol. Catal.* **2004**, 211, 67.
- 19 M.P. Gil, J.H.Z. dos Santos, O.L. Casagrande Jr., *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2004**, 209, 163.
- 20 S. Murtuza, O.L. Casagrande Jr., R.F. Jordan. *Organometallics.* **2002**, 21, 1747.
- 21 J. K. Kouba, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* **1976**, 9, 2313.



Experimentos em catálise heterogênea para o ensino de graduação: um sistema simples utilizando apenas um cromatógrafo a gás¹

Flávia C. C. Moura, Frederico G. Pinto, Eduardo N. dos Santos, Luis O. F. do Amaral e

Rochel M. Lago*

Departamento de Química - ICEx, UFMG. Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brasil. *rochel@ufmg.br

Resumo-Abstract

Resumo. Neste trabalho é descrito como complexos experimentos em catálise heterogênea podem ser realizados em laboratórios de ensino de graduação equipados com apenas um simples cromatógrafo a gás (CG). Neste sistema o catalisador é colocado no interior do *liner* do injetor do CG e os reagentes são injetados, vaporizados para a fase gasosa e levados através do leito catalítico pelo gás de arraste para a reação. Os produtos da reação são arrastados para a coluna do CG para a separação e análise através do detector de ionização de chama (DIC). Controlando-se a temperatura do injetor do CG, variando-se o gás de arraste e a velocidade do fluxo e injetando diferentes quantidades dos reagentes, podem ser determinados vários parâmetros em catálise heterogênea, tais como conversão, seletividade, energia de ativação e o efeito do tempo de contato. Três reações foram realizadas para demonstrar a simplicidade e a versatilidade deste sistema: a (i) hidrogenação e (ii) isomerização do 1,5-ciclooctadieno sob paládio e a (iii) decomposição de metanol com o catalisador Cu/ZnO.

Abstract. In this work it is described how complex experiments in heterogeneous catalysis can be carried out in undergraduate teaching labs using only a simple gas chromatograph (GC). In this system the catalyst is placed inside the GC injector liner and the reactants are injected, vaporized to gas phase and led through the catalyst bed by the carrier gas for reaction. The reaction products are carried to the GC column for separation and analysis by a FID detector. By controlling the GC injector temperature, varying the carrier gas, its flow rate and injecting different amounts of the reactant, several parameters in heterogeneous catalysis such as conversion, selectivity, activation energy, effect of contact time, can be determined. Three reactions were used to demonstrate the simplicity and versatility of this system: (i) the hydrogenation and (ii) isomerization of 1,5-cyclooctadiene over a Pd catalyst and (iii) the decomposition of methanol over a Cu/ZnO catalyst.

Introdução

A Catálise é uma área muito importante na educação em química, devido à sua natureza multidisciplinar e seu papel estratégico na indústria e na proteção ambiental. Entretanto, pouquíssimos experimentos em catálise com propósitos pedagógicos podem ser encontrados na literatura (2-14). Isto está provavelmente relacionado ao fato de que experimentos envolvendo reações catalíticas heterogêneas são bastante complexos, envolvendo uma série de equipamentos. Por exemplo, um experimento em

catálise heterogênea requer, cilindros de gás, controladores e medidores de fluxo, linha de gases, um reator com controle da temperatura, válvulas de injeção e um instrumento analítico como um cromatógrafo a gás para identificar e quantificar os produtos da reação. Neste trabalho é apresentado um sistema que utiliza apenas um simples cromatógrafo a gás para realização de complexos experimentos de catálise heterogênea sem a necessidade de qualquer outro equipamento (Figura 1). Neste sistema, o catalisador é colocado dentro do *liner* do injetor do CG e os reagentes são injetados com uma

micro seringa para produzir um experimento catalítico pulsado. Este sistema oferece várias vantagens, tais como: (i) é aplicável a qualquer modelo CG split-splitless com um *liner* que pode ser removido facilmente, (ii) é um sistema muito simples, (iii) o controle de temperatura da reação pode ser feito através da modificação da temperatura do injetor, (iv) permite o estudo de uma grande variedade de reações, modificando-se o catalisador, o gás de arraste e os reagentes injetados, (v) o estudo do tempo de contato é feito variando-se o fluxo do gás de arraste, (vi) a concentração dos reagentes pode ser variada através da quantidade de reagentes injetados e (vii) os produtos da reação são analisados *on line* em poucos minutos. Através destes parâmetros vários aspectos em catálise heterogênea podem ser estudados, tais como, conversão, seletividade, energia de ativação e o estudo do mecanismo de reação.

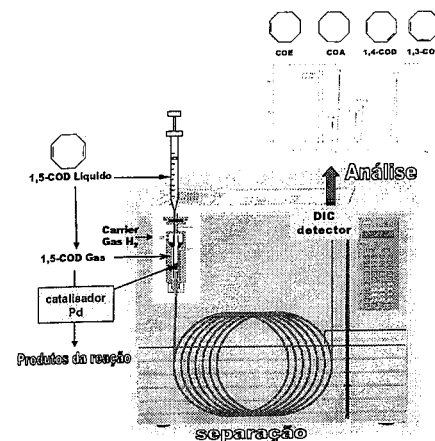


Figura 1. Representação esquemática do sistema catalítico CG.

Experimental

Os experimentos foram feitos em um cromatógrafo a gás GC17A Shimadzu equipado com um DIC (detector por ionização de chama) e uma coluna capilar Carbowax 20M (30m). Neste cromatógrafo a temperatura do injetor pode ser variada da temperatura ambiente até 350°C. Diferentes gases de arraste podem ser usados, tais como N₂, He, H₂, etc. A velocidade do fluxo do gás pode ser variada através do controle da pressão. Em um experimento típico, o catalisador sólido (ca. 2-5 mg) foi colocado entre lâs de quartzo dentro do *liner* do injetor, como mostrado esquematicamente na Figura 2.

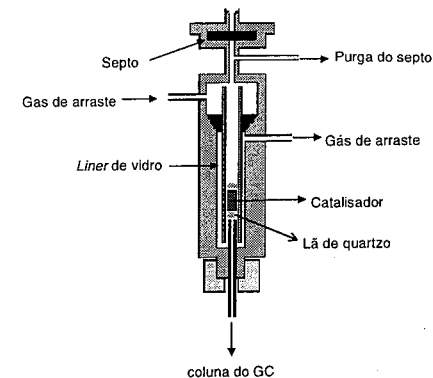


Figura 2. Representação esquemática do injetor do CG com o catalisador colocado dentro do *liner* de vidro.

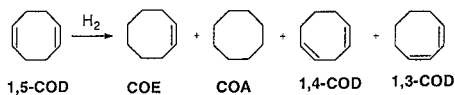
A remoção do *liner*, a introdução do catalisador e a inserção do *liner* no injetor do CG é um procedimento muito simples. A hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno foi estudada sob dois diferentes catalisadores de paládio: 5% de Pd metálico suportado em Al₂O₃ e paládio metálico disperso na superfície de lâs de quartzo, preparado pela injeção de 1 µL de uma solução do precursor Pd₂(π-allyl)₂Cl₂ a 10⁻¹ mol L⁻¹, o qual decompõe na lâs de quartzo, dentro do *liner* a 300°C para formar Pd⁰. O 1,5-COD, foi injetado com uma microseringa com volumes que variaram de 0,2 até 3,0 µL (1,6 a 24 µmol). As reações de isomerização foram feitas usando-se o mesmo procedimento descrito acima, somente substituindo H₂ por N₂ como gás de arraste. Para as reações com metanol foi utilizado o catalisador Cu/ZnO comercial (BASF).

Resultados e Discussão

Os equipamentos de cromatografia a gás operam tipicamente com gases de arraste tais como N₂, argônio ou He. Estes gases inertes podem ser usados para estudar várias reações, especialmente reações de decomposição e isomerização. Reações de hidrogenação podem também ser estudadas usando H₂ como gás de arraste. O uso de H₂ em CG como gás de arraste, é relativamente comum, especialmente em equipamentos com detector DIC. Entretanto, como o H₂ é inflamável, várias precauções devem ser tomadas para prevenir vazamentos e o acúmulo do gás no ambiente. Reações de oxidação são limitadas devido ao uso de oxigênio como gás de arraste, o qual poderia danificar a coluna do cromatógrafo. Em um sistema de reator CG, a temperatura é limitada pela temperatura do injetor, que tipicamente, pode alcançar 350°C. Neste trabalho são descritas algumas reações estudadas no sistema de reator CG.

Hidrogenação catalítica do 1,5-ciclooctadieno com catalisador de Pd

A hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) foi estudada devido à variedade de produtos possíveis nesta reação: cicloocteno (COE), ciclooctano (COA), 1,4-ciclooctadieno (1,4-COD) e 1,3-ciclooctadieno (1,3-COD) (Esquema 1) (15).



Esquema 1. Produtos de reação para a hidrogenação do 1,5-COD com catalisador de Pd.

Uma importante característica desta reação é que a seletividade dos produtos é fortemente dependente do catalisador usado e das condições de reação utilizadas. Isto permite uma interessante discussão dos efeitos dos diferentes parâmetros na seletividade da reação. Vários catalisadores comerciais para a hidrogenação podem ser usados para este propósito. Neste trabalho, as reações foram feitas em presença de dois catalisadores de Pd metálico: Pd (5%)/Al₂O₃ e Pd suportado em lã de quartzo. As seletividades observadas foram completamente diferentes, para os diferentes catalisadores de Pd. O Pd (5%)/Al₂O₃ resultou numa total hidrogenação do 1,5-COD para ciclooctano (COA). A conversão do 1,5-COD em diferentes temperaturas em presença de Pd (5%)/Al₂O₃ é mostrada na Figura 3.

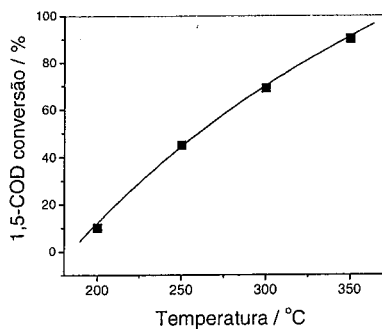


Figura 3. Conversão do 1,5-COD com Pd/Al₂O₃ a diferentes temperaturas.

Estes resultados podem ser usados para investigar o efeito da temperatura na reação. Pode ser observado que a conversão aumenta com a temperatura, atingindo 90% a 350°C. Através destes dados e usando a equação de Arrhenius ($\ln k = \ln A - E_a/RT$) pode ser estimada a energia de ativação aparente através do gráfico $\ln(\text{conversão})$ versus $1/T$ (Figura 4).

Considerando a constante R igual a 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹, foi obtida uma E_a de aproximadamente 52 kJ mol⁻¹.

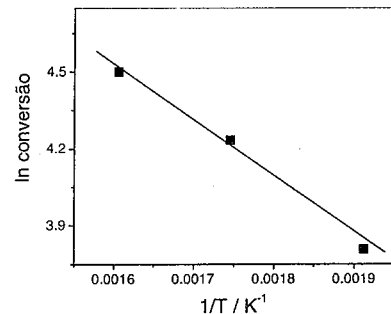


Figura 4. Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação do 1,5-COD em presença de Pd (5%)/Al₂O₃ catalyst.

Por outro lado, o catalisador de Pd⁰ disperso em lã de quartzo, obtido através do precursor Pd₂(allyl)₂Cl₂, mostrou atividade muito maior e produziu como produto principal o cicloocteno (COE) (Figura 5).

Através da Figura 5 pode ser discutido o efeito da temperatura na seletividade da reação. Pode ser observado que o aumento da temperatura da reação aumenta a seletividade para o produto de hidrogenação total, COA, concomitantemente com a diminuição da seletividade para COE. Estes resultados mostram claramente que em temperaturas maiores o COE é hidrogenado a COA. Nesta reação, foram obtidas seletividades muito baixas para os isômeros 1,3- and 1,4-COD.

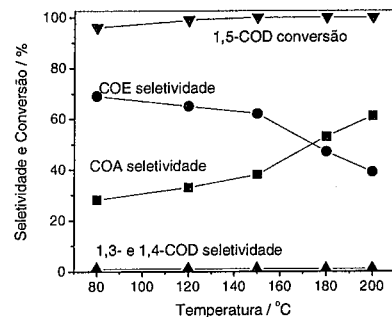


Figura 5. Conversão do 1,5-COD e produtos de seletividade para Pd⁰ suportado em lã de quartzo em diferentes temperaturas.

O efeito da concentração do 1,5-COD na seletividade dos produtos pode ser também demonstrado, injetando-

se diferentes quantidades do reagente. A Figura 6 mostra o efeito do volume de 1,5-COD injetado, na proporção COE/COA.

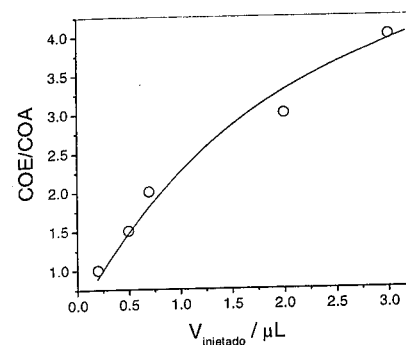
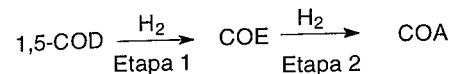


Figura 6. Efeito da concentração do 1,5-COD na proporção COE/COA.

Pode ser observado que o volume injetado aumenta a seletividade para COE em quatro vezes. Este resultado pode ser discutido em termos do seguinte caminho de reação:



Pode ser considerado que as Etapas 1 e 2 são competitivas e quando a concentração do 1,5-COD aumenta fortemente, a Etapa 1 é favorecida produzindo maiores quantidades de COE comparado ao COA. Se necessário o 1,5-COD pode ser diluído em um solvente inerte, como hexano, e injetado como uma solução. A presença do solvente inerte não interfere significativamente na reação.

Isomerização catalítica do 1,5-ciclooctadieno com catalisador de Pd

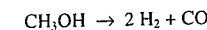
É possível estudar também a isomerização do 1,5-COD para 1,3-COD e 1,4-COD (Esquema 1) utilizando-se os mesmos catalisadores de Pd, porém substituindo-se o hidrogênio por N₂ como gás de arraste. Conversões menores, de aproximadamente 5 e 17 % são obtidas a 150 e 250°C, respectivamente. O produto com maior rendimento observado a 150°C é o isômero 1,4-COD. Com o aumento da temperatura, a conversão e a seletividade para 1,3-COD também aumentam (Tabela 1).

Tabela 1. Isomerização do 1,5-COD para 1,3- e 1,4-COD em presença do catalisador Pd/lã de quartzo (N₂, Vinj 0,2 μL).

Temperatura da reação / °C	Conversão 1,5-COD / %	1,3-COD/1,4-COD
150	5	40/60
250	17	60/40

Decomposição de metanol com catalisador Cu/ZnO

Outra reação simples que pode ser estudada no sistema catalítico CG é a decomposição do metanol usando N₂ como gás de arraste. A decomposição produz principalmente hidrogênio e monóxido de carbono de acordo com a equação:



Um catalisador típico para esta reação é Cu/ZnO, que é o catalisador utilizado industrialmente para a síntese do metanol a partir do gás de síntese (16). A reação também pode ser feita com outros catalisadores suportados tais como Pd, Pt e Rh (17). A Figura 7 mostra a conversão do metanol em função da temperatura da reação.

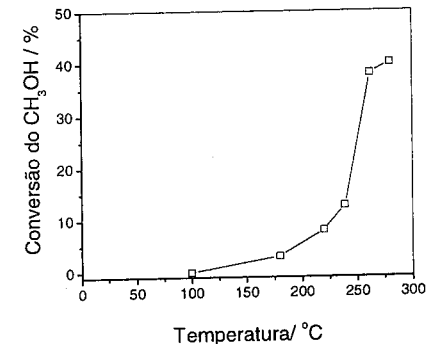


Figura 7. Conversão do metanol com o catalisador Cu/ZnO (5 mg de catalisador, V_{inj} 0,2 μL, gás de arraste N₂).

A partir destes dados foi também possível calcular a energia de ativação aparente de 58 kJ mol⁻¹ para esta reação.

Várias outras reações catalíticas podem ser estudadas neste sistema de reator CG, através da variação do gás de arraste, catalisador e do substrato. Alguns exemplos, tais

como desidratação, hidrogenação, isomerização e decomposição são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Exemplos de reações catalíticas que podem ser estudadas no sistema reator CG.

Reação	Catalisador	Substrato	Gás CG
Hidrogenação	Metais nobre suportados (e.g. Pd, Pt, Rh)	Olefinas (e.g. 1-hexeno, ciclohexeno, ciclooctadieno).	H ₂
Hidrogenação-descloração ^a	Metais nobre suportados (e.g. Pd, Pt, Rh)	Compostos organoclorados (e.g. CCl ₄ , CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂)	H ₂
Hidro-isomerização	Pt/zeolita	heptano	H ₂
Desidratação de álcoois	Catalisadores ácidos: Zeolitas	Etanol, propanol, butanol	N ₂ or He
Isomerização de olefinas	Metais nobre suportados (e.g. Pd, Pt, Rh)	Olefinas (tais como 1-hexeno) ou diolefinas (1,5-COD).	N ₂ or He
Decomposição	Cu/ZnO	metanol, formaldeído	N ₂ or He
Decomposição	Óxidos metálicos (e.g. MnO ₂ , Fe ₃ O ₄)	Alquil-hidroperóxido	N ₂ or He

a. Pequenas quantidades de HCl são formadas durante a reação e poderiam ser corrosivas para algumas partes do CG.

Conclusões

O sistema de reator CG descrito neste trabalho é muito simples e versátil. Laboratórios equipados com somente um cromatógrafo podem realizar complexos experimentos permitindo o estudo de diferentes reações catalíticas heterogêneas gás-sólido. Vários tópicos em catálise heterogênea tais como cinética, desativação do

catalisador, seletividade dos produtos e energia de ativação podem ser explorados nestes estudos usando este sistema experimental. Estes experimentos são adequados para cursos de graduação e ensino técnico, que necessitem trabalhos práticos em catálise heterogênea, propiciando também um aprendizado de vários aspectos sobre a técnica de cromatografia a gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, Fapemig pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. F.C.C. Moura, F.G. Pinto, E.N. dos Santos, L.O.F. do Amaral and R.M. Lago, *J. Chem. Educ.* **2005**, in press.
2. B. Mattson, J.Fujita, R. Catahan, W. Cheng, J. Grimann, T. Hoette, P. Khandhar, A. Matton, A. Rajani and P. Sullivan, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 768.
3. J. Bussi, C. Correa, C. Frugoni and A. Juan, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 170.
4. M. Luengo, A. Martin and P. Sermon, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 251.
5. S.T. Oyama and G. Samorjai, *Homogeneous*, *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 765.
6. D.M. Bibby and R.G. Copperthwait, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 634.
7. R.K. Grasselli, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 216.
8. J.M. White and C.T. Campbell, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 216.
9. W.D. Bennett, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 672.
10. M.R. Goldwasser and O. Leal, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 829.
11. A. Nieto, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 846.
12. D.E. Mears and J.E. Benson, *J. Chem. Educ.* **1966**, *43*, 325.
13. W.W. Russel, *J. Chem. Educ.* **1945**, *22*, 163.
14. J.A. Mitchell, *J. Chem. Educ.* **1932**, *9*, 2
15. F.C.C. Moura, R.M. Lago, E.N. dos Santos and M.H. Araujo, *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 541-545.
16. R.M. Lago, G.Bini, M.A. Pena and J.L.G. Fierro, *Topics in Catalysis*. **2003**, *22*, 245-251.
17. J. Greeley and M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3910-3919.



Homogeneous Catalyst for the Esterification of High Free Fatty Acid Content's Oils.

Jorge M. Marchetti, Victor U. Miguel, Alberto F. Errazu[†]

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET)

Camino Carrindanga Km 7 (8000) Bahía Blanca, Argentina

Abstract

Frying oils has become the newest raw material for the transesterification reaction of Biodiesel production. However this compounds come with a certain amount of free fatty acids (FFA). This impurity could be change to esters and the production of Biodiesel could be increase.

On this work is analyzed a high FFA's contents oils and the effect of the most relevant variables that are involve on the process. The point of view is focused over the effect of temperature, the consequence of molar ratio between alcohol and the oil, the outcome of changing the amount of catalyst as well as the result of vary the type of catalyst. It has been also made variation on the initial quantity of FFA that were on to the oil. It was used a high FFA oils to make a basic frying oils, for this purpose oils, FFA, alcohol and sulfuric acid and potassium hydroxide make by and important firm with reputation on the topic has been used.

The use of homogeneous catalyst (Potassium hydroxide and Sulfuric acid) are greats ways for the esterification of FFA into Biodiesel, they are quite similar on the equilibrium condition but with potassium hydroxide we have the soap formation reaction taking place, process that make our ester conversion lower from the value that is achieve when the FFA conversion is analyzed

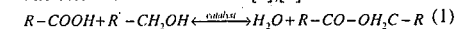
Introduction

The idea of use vegetable oils as fuel has been though since Rudolph Diesel used them for his engine. This new fuel has a great number of advantages over the normal diesel [1] [2] but it has been obtained from refine or crude oils only.

When frying oils is use there is another complication, we introduce one more reaction that takes place simultaneously with the transesterification, this is the esterification of the free fatty acid (FFA) to esters. We focus our interest on this reaction because the amount of FFA that came with a frying oil is quite

important and the properties of the future Biodiesel will change due to the composition and to the amount of the FFA [3], [4].

The esterification reaction is [5],[6]



On the production of Biodiesel using waste cooking oil [7] there is another reaction that it is competitive with the FFA reaction, the soap making reaction. When soap is make, we are consuming our catalyst and losing activity for the principal product we want to produce: Esters.

[†] Corresponding author: aerrazu@plapiqui.edu.ar
Tel: 54-291-4861700. Ext 269
Fax: 54-291-4861600

Although the are research done on the esterification of FFA with basic or acid catalyst [1],[8] as well as studies for the transesterification of frying oils to produce Biodiesel [9],[10],[11] the catalyst used on those work was potassium methoxide while on this work we used potassium and ethanol. We have also studied sodium hydroxide but the soap that it is form it is not soluble on the mix and make almost impossible to continue the reaction.

To complete the reaction stoichiometrically a 1:1 molar ratio of alcohol to oils plus FFA is required. Because the reaction it is an equilibrium reaction the excess of alcohol is used to displace it towards the ester formation.

We focus on the esterification of high contest FFA oils, where the big percentage of FFA could be a problem due to the formation of soap. We use potassium hydroxide because it soap is miscible with our mixture and sulfuric acid to compare both catalyst. The use of ethanol is to have a safe procedure and due to its low toxicity to a person.

Experimental

Materials and Methods

For this work we use potassium hydroxide and sulfuric acid as catalyst. As raw material we use absolute alcohol and a mix of refine oils and free fatty acid to make our ideal mixture. We made 4 different type of combination solutions with different amount of free fatty acids. We also use different measure of alcohol and different quantity of each catalysts. The fatty acid as well as the refine oils where provided by firm with reputation making those products.

Reaction Procedure

The reaction was carried out on a 500 ml reactor with a warmer jacket that allow us to set the reaction temperature. The process was carried out with 100 gr of raw mix with 10.684% of FFA, 32 gr of ethanol and 2.020gr of catalyst. The reaction time was set on 4 hours to the acid catalyst and 2 hours for the basic catalyst and the temperature was of 45°C. in both cases some samples at intermediates times were analyzed. The speed of agitation was set up in 200 rpm. We use a reactor like that one in figure 1.

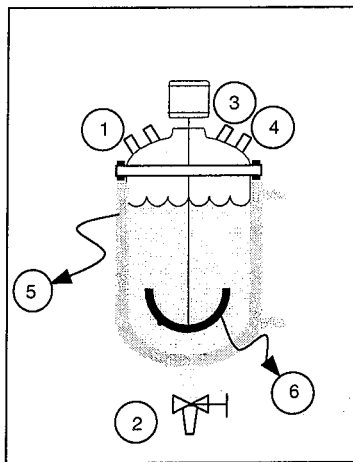


Figure 1: Reactor used

Where:

1. Temperature sensor
2. Sampling
3. Catalyst loading
4. Pressure sensor
5. Jacket
6. Stirrer

The samples were taken the reactor and washed with water to stop the reaction and to clean them from ethanol and the catalyst. The reaction sample and the water were shake it for 30 seconds to make a good stir between them. After the first rinse it was put into a centrifuge for 15 to 20 minutes to separate both phases. We analyze the upper phase which was the oils solution.

The most relevant variables that we want to analyze their effect on the system are the following ones:

- Reaction temperature.
- Ratio of alcohol to mix.
- Amount of catalyst due to the amount of refine oil.
- Types of catalyst.
- Amount of initial free fatty acids..

Results and Discussion

Effects of the amount of alcohol

For the acid experience we used a constant temperature of 45 degree and we used 200 RPM, the amount of oils was 100 gr. and 2.3 % of sulfuric. The

molar ratio of ethanol to raw mix was 6.126:1, 4.212:1 and 2.106:1. Figure 2 shows the plot of conversion of the oils.

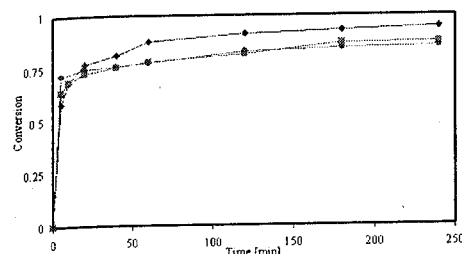


Figure 2. Effect of different amount of alcohol. Catalyst use = Sulfuric acid. (♦) N = 6.126, (■) N = 4.212, (●) N = 2.106

Is easy to see from figure 2 that when the amount of alcohol increase the reaction is slower at the beginning but reaches a higher equilibrium.

When it is use a base catalyst the result is similar and it can be seen on figure 3.

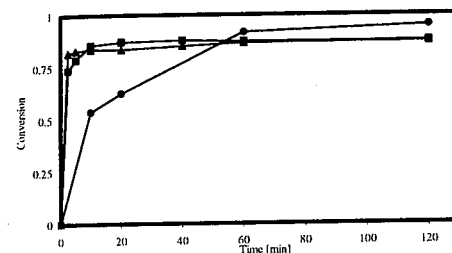


Figure 3. Effect of different amount of alcohol. Catalyst use = Potassium hydroxide (●) N = 6.126, (■) N = 4.212, (▲) N = 2.298

As well as on the acid catalyst the minus value of N, the small amount of alcohol gives a faster kinetics but reaches a lower final conversion. On the curve of N = 6.126 the big Gap between 20 and 60 minutes is due to a lost on the 40 minutes sample.

Effects of the amount of catalyst

On this situation we want to see the effect that brings an increase on of percentage of catalyst added to the system. As well as on the previous analyze we have separate the basic catalyst from the acid catalyst to have a better knowledge of the result. We carry out the reaction with a molar ratio of 6.124:1 of alcohol to oils,

the reaction was at 45 degree and we made it at 200 rpm. This were the conditions for both catalyst.

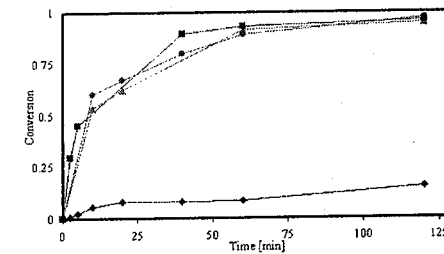


Figure 4. Effect of different amount of catalyst. Catalyst use = Potassium hydroxide (▲) S = 2.272, (♦) S = 5.003, (■) S = 10.014 and (●) S = 0.000.

It is easy to appreciate that when there is not catalyst on the system the conversion is lower to 25 % for the same time that all the other experience have needed to reaches the equilibrium conversion. As the amount of catalyst do not affect the final conversion the effect of it is obviously at the initials time where if the amount of potassium hydroxide on the system increase, the reaction is faster.

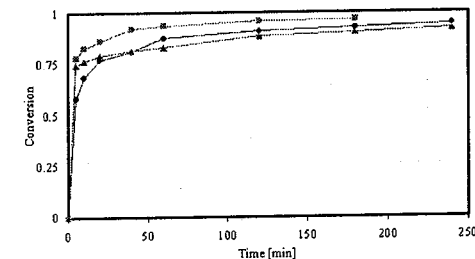


Figure 5. Effect of different amount of catalyst Catalyst use = Sulfuric acid (▲) S = 1.028, (■) S = 5.139 and (●) S = 2.261.

On figure 5 we have the same tendency that on figure 4 for potassium as catalyst. We have almost the same final conversion and the difference between them are on the speed of reaction. On this figure it has been omitted the plot for no catalyst at all.

Effects of the Temperature

On this case we made variation on the reaction temperature, we have analyzed the case for T =35, 45 and 55 degree. We use both catalyst with an amount around 2.25 % for basic and 2.261 for the acid one.

For a base catalyst we found:

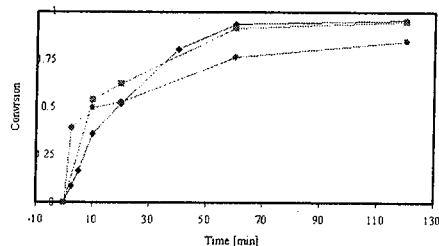


Figure 6. Effect of changing the temperature. Catalyst use = Potassium hydroxide (♦) T = 35, (■) T = 45 and (●) T = 55.

As expected for an exothermic reaction the value of final conversion gets smaller as the temperature increase, this is the case show on figure 6. For bigger temperature the kinetics is faster but the final value is smaller. However for the use of sulfuric acid as catalyst the result is the opposite, there we have an endothermic reaction and the equilibrium conversion is higher as the temperature increase, as it could be seen on figure 7.

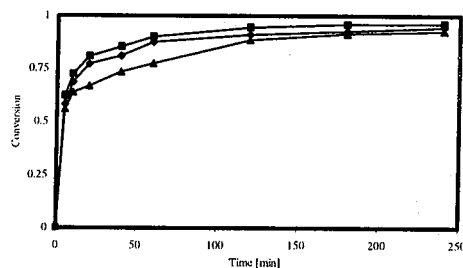


Figure 7 Effect of changing the temperature. Catalyst use = Sulfuric acid (▲) T = 35, (♦) T = 45 and (■) T = 55.

On figure 7 we see the normal behavior of a endothermic reaction. On this plot it is not easy to see that the higher temperature is the faster one on the beginning but from 10 minutes of reaction the curves start to follow different path and became more clear each tendency.

Effects on the amount of initial free fatty acid

On this work we use some refine oils with free fatty acid, frying oils always came with an amount of FFA on it and it is very difficult to know a priori which kind of catalysts is better due to this percentage. We have prepared 4 different raw oils with diverse amount of

FFA. The percentage where 2.812, 11.55, 27.22 and 76.445 %.

For the basic catalyst we did not use the highest amount of FFA and we incorporate the lowest value of 2.812%.

Opposite to this situation was the case of the sulfuric catalyst where the 76.455 % has been taken into account but we have not analyze the case for 2.812%. The operational temperature was 45 degree and the alcohol-oils molar ratio was set on 6.124:1 while the amount of catalyst was around 2.25 %.

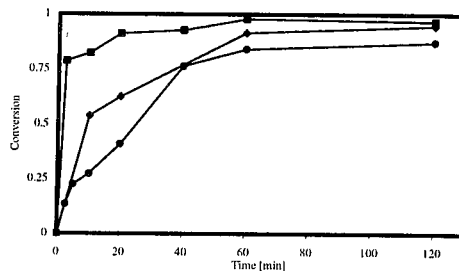


Figure 8. Effect of different amount of FFA. Catalyst use = Potassium hydroxide (●) FFA initial = 2.812%, (♦) FFA initial = 11.55 and (■) FFA initial = 27.22%.

For the acid catalyst, figure 9, the curve for the highest value of FFA it is not over the rest of them as expected. The problem is that this great amount of FFA made the alcohol being the limiting reactant and when this is over no more reaction takes place.

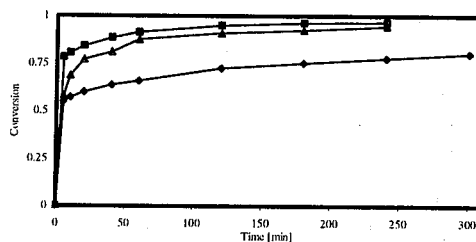


Figure 9. Effect of different amount of FFA. Catalyst use = Sulfuric acid, (▲) FFA initial = 11.55, (■) FFA initial = 27.22 and (♦) FFA initial = 76.445.

On this plot there is not significantly change on the initial speed due that all of them start at the same value and through the first 10 minutes they continue almost on the same curve.

Comparison of homogeneous catalyst.

All the previous research was made to allow us to make a choice between an acid or a basic catalyst. On

the basics catalyst sodium hydroxide was used too, however the result was a big amount of soap that forbid the stirrer to continue mixing the raw materials. When potassium has been used there was a soap formation too, but on this case it was soluble on the mix and allow us to continue with the reaction.

On figure 10 we plot the variation of conversion with time for a temperature of 45 degree, a N = 6.124 and S = 2.261 % (approx)

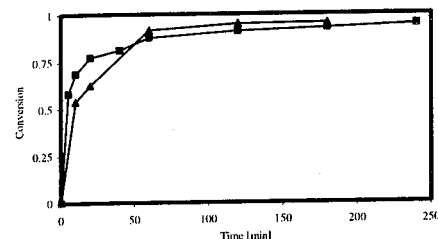


Figure 10. Comparison of different catalysts. (▲) Potassium hydroxide and (■) Sulfuric acid.

From figure 10 it is easy to see that the reaction made with acid is faster on the first 40 minutes but it needs a longer time to reach the same equilibrium conversion, while the basic catalyst has the additional issue that soap is made during the esterification and on our case it was impossible to use sodium hydroxide due to this problem

Conclusions

It could be seen on figure 10 that the basic catalyst reaches on a shorter time the equilibrium conversion and its value it is a little higher than the final conversion achieve by the acid catalyst.

The conversion, due to the consumption of the free fatty acid using/acid catalyst, it is complete to ester, however, the conversion of free fatty acid, using potassium hydroxide as catalyst, will not only give us esters, but it will also produce soap, an undesirable product that it could not be quantify by the analyze method used on this work.

The final conversion increase as the alcohol-oils rate increase, this is on both cases equal as it show on figure 2 and 3. The same situation happened when the amount of catalyst is change, as higher values of S, the rate reaction increase but they achieve the same final conversion. This is plot on figure 4 and 5 and it also show that the final conversion it is independent of the amount of catalyst as it was expected, obviously, the final value change from basic to acid catalyst.

As thought, the increase of FFA on the system make us have higher conversion of esters but when we

use the oils with 76.445 % there was an unusual situation and we get a lower final conversion, because of this great amount of FFA, the alcohol has been the limit reactant making the reaction reaches a final conversion different from the equilibrium. On figure 8, for a basic catalyst the increase on FFA not only make a higher final conversion but also increase the rate reaction.

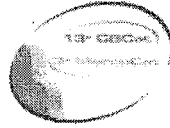
Although the homogeneous catalyst are suitable for the esterification reaction of oils with high contents of free fatty acid, the reaction that should be use will need a few equipment to performer the necessary wash of the outgoing stream to obtain a pure product. To have a more productive process we will study some heterogeneous catalyst that will make us simplifier the design of a productive plant..

Acknowledgement

Jorge Mario Marchetti would like to thank the National Committee of Scientific and Technical Research (CONICET) for given a doctoral grant that allow him to realize this work..

References

- G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil. *Bioresource Technology*. 92 (2004) 297-305.
- A. Srivastava, R. Prasad. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 4 (2000) 111-133.
- G. Knothe. *Fuel Processing Technology* (Article in press).
- D.P. Geller, J.W. Goodrum. *Fuel* 83 (2004) 2351-2356.
- G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil. *Ingeniería Química* (2001) 135-145.
- Perez, Graciela B. Ph. D thesis. *Planta Piloto de Ingeniería Química*. UNS-CONICET. (2003).
- Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates. *Bioresource Technology* 89 (2003) 1-16.
- C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, Y. Maeda. *Ultrasonic Sonochemistry*. Article in press.
- Ma, A.H. *Milford Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.
- A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan. *Fuel*. Article in Press.
- L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. Article in Press.



Inmovilización de lipasa de *Pseudomonas fluorescens* en quitosano en polvo. Aplicación en reacciones de esterificación.

María Laura Foresti*, María Luján Ferreira*

PLAPIQUI-UNS-CONICET, Camino La Carrindanga Km 7 CC 717, 8000 Bahía Blanca, R. Argentina. (*)E-mail: lforesti@plapiqui.edu.ar, mlferreira@plapiqui.edu.ar.

Resumo-Abstract

La lipasa de *Pseudomonas fluorescens* fue inmovilizada por enlace covalente sobre quitosano pretratado con glutaraldehído. El biocatalizador obtenido se utilizó en la esterificación de ácido oleico y etanol sin solventes agregados. A fin de hallar las condiciones de reacción en las que el catalizador preparado conduce a la máxima producción del éster, se estudió el efecto de diversos parámetros en la conversión del ácido oleico. Manteniendo fijas las restantes condiciones, se variaron alternativamente la temperatura, en el rango de 35°C a 75°C, el contenido de agua inicial (0 a 20%), y la masa de catalizador agregado (0 a 200 mg).

Los resultados de las reacciones realizadas mostraron que las mayores conversiones se obtienen en síntesis realizadas a 45°C, con 20% de agua inicial agregada. En lo que refiere a la influencia de la masa de catalizador en la conversión de 24 horas, la misma aumentó con la masa utilizada. Sucesivas reacciones de reuso mostraron que luego del tercer uso el catalizador preparado conserva un 52% de la actividad inicial. La reducción progresiva de la actividad del catalizador se atribuye a la pérdida de masa de catalizador en cada reuso y a la desactivación gradual del mismo.

Lipase from *Pseudomonas fluorescens* was immobilised by covalent link onto powdered chitosan pretreated with glutaraldehyde. The biocatalyst produced was used in the esterification of oleic acid and ethanol in absence of solvents. With the aim of finding the reaction conditions that, with the prepared catalyst, highest ester production is achieved, the influence of different parameters on oleic acid conversion was studied. With all other conditions fixed, temperature in the range of 35°C to 75°C, initial water content (0 to 20%), and catalyst mass (0 to 200 mg) were varied one per time.

Results have shown that highest conversions were found in reactions performed at 45°C with 20% of added water. In reference to the influence of biocatalyst mass in 24-hour conversion, it increased with the mass of catalyst used. Successive reuses of the produced biocatalyst showed that after the third cycle the prepared catalyst retains 52% of its initial activity. The progressive activity reduction of the biocatalyst is attributed to the loss of solid during the successive reuses and to its gradual deactivation.

Introducción

Las lipasas son enzimas versátiles para su uso en reacciones de hidrólisis, esterificaciones, biotransformaciones y resolución de mezclas racémicas. Sin embargo, los elevados costos de las lipasas disponibles comercialmente aún limitan su nivel de aplicación a gran escala. En consecuencia en los últimos años diversos materiales económicos han comenzado a evaluarse como soportes insolubles para la inmovilización de enzimas. Entre ellos, CaCO₃ (1), cáscara de arroz (2), celulosa (3), quitina (4,5) y quitosano (6-8).

Existen varios métodos para la inmovilización de enzimas en soportes sólidos. En general puede dividirse en dos clases generales: métodos químicos, en los cuales se establecen enlaces químicos con la lipasa, y métodos físicos, en los que existen interacciones débiles entre la enzima y el soporte. En este trabajo la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* se inmovilizó sobre quitosano en polvo por enlace covalente. Además de su bajo costo, el quitosano tiene numerosas ventajas para su uso como soporte, incluyendo su baja toxicidad y alta reactividad química permitiendo la fijación de enzimas.

Los protocolos para la inmovilización de enzimas por enlace covalente a menudo comienzan con un paso de

modificación o activación de la superficie del soporte. Los grupos amino nativos o los grupos activos resultantes de la modificación superficial pueden unirse a los grupos aldehídos usando glutaraldehído.

En el presente trabajo, se estudia la performance de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada sobre quitosano pretratado con glutaraldehído, en la síntesis de etiloleato y en distintas condiciones de operación. El efecto de la temperatura de reacción, el contenido de agua del sistema y la masa de catalizador en la conversión de ácido oleico ha sido estudiado. Adicionalmente, se testó la factibilidad del reuso del catalizador en reacciones de síntesis sucesivas.

Si bien existen numerosos reportes de reacciones mediadas por lipasa de *Candida rugosa* inmovilizada sobre quitosano por enlace covalente (8-9), dentro del conocimiento de los autores, este es el primer trabajo en el que se inmoviliza lipasa de *Pseudomonas fluorescens* sobre quitosano en polvo.

Experimental

Materiales

La lipasa AK de *Pseudomonas fluorescens* (20000 U/g) fue donada por Amano Enzyme Inc. El quitosano en polvo (60 mesh) usado como soporte pertenece a Primex Ingredients ASA, Norwegian, lote TM 369. Obtenido a partir de cáscaras de langostinos, tiene un grado de deacetilación de 85.2% y un peso molecular de 70000-80000 Da. Contiene no más de 15 ppm de metales pesados y 50 ppm de hierro. El ácido oleico de 99% de pureza pertenece a J.T. Baker y el etanol absoluto (99%) y el éter sulfúrico a Dorwil. El hidróxido de potasio usado en la titulación es de Merck. La solución de buffer de pH 7 pertenece a Aneida y el octano de lavado fue suministrado por Laboratorio Ceblaco. La solución de glutaraldehído al 25% en agua es de Fluka.

Activación del quitosano

Se agregaron 1.5 gramos de quitosano en polvo a 200 ml de solución de glutaraldehído en buffer al 0.025% w/w. Se agitó la mezcla durante 30 minutos a 800 rpm, se recuperó el sólido por filtración (QUIT/GLU 0.025) y se lo secó a 50°C durante una noche. La concentración de la solución de glutaraldehído usada en la preactivación del soporte se fijó en base a estudios previos (10), en los que, testada la performance de la lipasa soportada en quitosano activado con glutaraldehído al 0.025% w/w, al 0.25% w/w y sin activar, se demostró que el quitosano pretratado con solución de glutaraldehído al 0.025% w/w, condujo al derivado de la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* con mayor actividad y estabilidad.

Inmovilización

Se adicionaron 600 mg de lipasa AK de *Pseudomonas fluorescens* a 50 ml de buffer de pH 7, y se agitó la

solución de forma de solubilizar la lipasa. Luego de una etapa de filtrado para retener compuestos insolubles, se agregó a la solución obtenida el quitosano de la etapa de activación. Transcurridas 8 horas de inmovilización el sólido (PF/QUIT/GLU 0.025) fue separado por filtración, lavado con agua destilada y secado a 50°C hasta peso constante.

Reacción de síntesis

En todas las síntesis la mezcla reactiva consistió en 3 gramos de ácido oleico, 0.5 gramos de etanol absoluto (N= moles de etanol/moles de ácido oleico =1), y cantidades variables de agua destilada W, (W= masa de agua/masa de ácido oleico *100). En el estudio de parámetros realizado, se partió de una reacción base (W =20%, 45°C, 50 mg de PF/QUIT/GLU 0.025), variándose los parámetros (contenido acuoso, temperatura y masa de catalizador) de uno por vez. La reacción se llevó a cabo en viales de 10 ml, mantenidos a temperatura constante y agitados a 350 rpm. La síntesis comenzó con el agregado de PF/QUIT/GLU 0.025.

La reacción se siguió durante 24 horas, tomándose muestras a intervalos prefijados. Las mismas se obtuvieron con métodos de muestreo cuidadosos y optimizados (11), usando jeringas y viales con septums que evitaran el contacto de las muestras con la atmósfera. Las muestras se disolvieron en 10 ml de una mezcla etanol/éter sulfúrico 50/50 v/v y se titularon con una solución alcohólica de KOH usando fenolftaleína como indicador del punto final.

Resultados y Discusión

Inmovilización

El quitosano resultó un material de fácil manejo y recuperación, aún después de 8 horas de inmovilización bajo agitación magnética (450rpm).

Las figuras 1 y 2 muestran microfotografías electrónicas del quitosano usado como soporte.

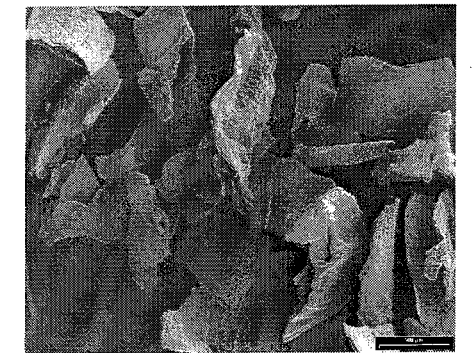


Figura 1. Microfotografía electrónica de PF/QUIT/GLU 0.025 (magnitud original 40X)

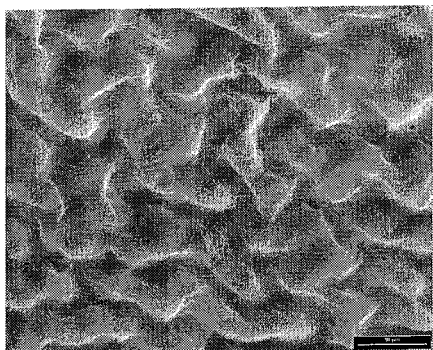
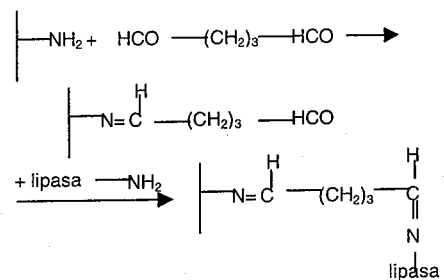


Figura 2. Microfotografía electrónica de PF/QUIT/GLU 0.025 (magnitud original 2000X)

El pretratamiento del soporte con glutaraldehído generó puntos de anclaje para la lipasa a través de los grupos amino de sus residuos lisina, ácido glutámico y aspártico y arginina. El esquema 1 muestra el enlace soporte-glutaraldehído-lipasa.



Esquema 1. Enlace quitosano-glutaraldehído-lipasa.

Efecto del medio acuoso agregado al sistema

El agua juega un rol importante en la estructura y función de las enzimas. En las reacciones de esterificación, las lipasas a menudo presentan una actividad de agua inicial óptima para un cierto contenido de agua en el medio de reacción, pero su comportamiento difiere según la fuente de la lipasa (12), del soporte y del solvente.

La figura 3 muestra el efecto del contenido acuoso del sistema, W, en el progreso de la síntesis de etiloleato mediada por PF/QUIT/GLU 0.025. Todas las experiencias se realizaron a 45°C, usando 50 mg de catalizador.

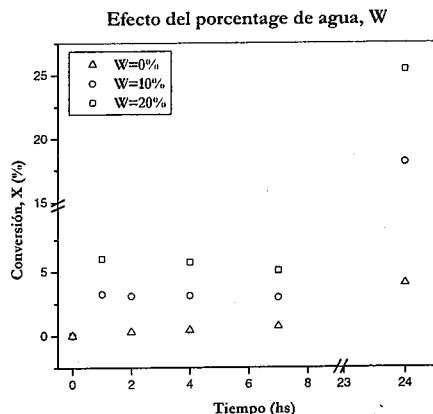


Figura 3. Efecto de W en la conversión de ácido oleico, catalizada por 50 mg de PF/QUIT/GLU 0.025. 350rpm, 45°C, N=1.

Si bien la mayoría de las publicaciones sobre reacciones de esterificación mediadas por lipasas reportan como contenidos óptimos de agua valores inferiores al 5%, los resultados obtenidos en la síntesis de etiloleato mediada por PF/QUIT/GLU 0.025 muestra que, para el período de tiempo durante el que se siguió la síntesis, porcentajes crecientes de medio acuoso conducen a mayores conversiones. El efecto del agua en la conversión del ácido graso no es un fenómeno particular de la síntesis sin solvente de etiloleato catalizada por PF/QUIT/GLU 0.025. Comportamientos similares se verificaron en la síntesis de etiloleato en medio bifásico mediada por lipasa de *Candida rugosa* libre y adsorbida sobre PP (13), *Candida antarctica* B libre y adsorbida sobre PP (14), y por las lipasas de *Candida rugosa* y *Candida antarctica* B inmovilizadas en quitosano (10,15).

La cantidad de agua presente en la mezcla reactiva condiciona el tipo de sistema obtenido, pudiendo resultar el mismo homogéneo, microemulsionado (tipo micelas reversas ácido graso/agua/ácido graso) o bifásico. La naturaleza del medio bifásico generado desde el inicio de la reacción para mezclas con W=10% y W=20%, justificaría las tendencias encontradas (16). Se ha propuesto que la presencia de la fase acuosa extraería permanentemente el agua generada en la reacción, desplazando el equilibrio hacia productos, de la misma forma que sucede en los reactores de membrana.

En lo que refiere al pH del medio acuoso agregado a la mezcla de reacción la conversión de 24 horas obtenida con 20% de buffer de pH 7 (20.7%) resultó inferior a la hallada con 20% de agua destilada (pH 5.8) (25.4%).

por lo se utilizó agua destilada en las experiencias que siguieron.

Efecto de la temperatura de reacción

Los máximos de temperatura exhibidos por las reacciones enzimáticas son el resultado de la confluencia de dos efectos contrapuestos producidos por el aumento de temperatura: el incremento de la velocidad de reacción y, al mismo tiempo, el aumento de la velocidad de desactivación. Debido a que la desactivación de la enzima tiene una energía de activación superior que la reacción, cuando se incrementa la temperatura la velocidad de desactivación aumenta con mucha mayor rapidez que lo que lo hace la velocidad de la reacción.

La figura 4 muestra el progreso de la síntesis de etiloleato con 20% de agua destilada agregada a 35°C, 45°C, 65°C y 75°C, usando como catalizador 50 mg de PF/QUIT/GLU 0.025.

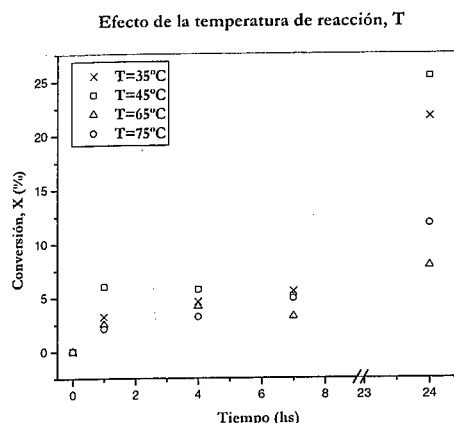


Figura 4. Efecto de la temperatura de reacción en la conversión de ácido oleico, catalizada por 50 mg de PF/QUIT/GLU 0.025. 350rpm, W=20%. N=1.

Las cinéticas presentadas demuestran que el catalizador despliega su mayor actividad a 45°C. A temperaturas inferiores, la velocidad de reacción se reduce lo cual se plasma en las menores conversiones alcanzadas a 35°C. A niveles térmicos entre 65°C y 75°C el catalizador se desnaturaliza rápidamente, limitándose la conversión final a valores muy por debajo de los obtenidos a 45°C. Comparando la respuesta a la temperatura de PF/QUIT/GLU 0.025 y la forma soluble de PF (17), la inmovilización en quitosano aumenta la estabilidad térmica del catalizador, encontrándose una temperatura óptima para la lipasa inmovilizada de 10°C por encima de la hallada para la lipasa soluble. En lo que respecta a la lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada en otros soportes, la forma adsorbida en polipropileno manifestó la misma temperatura óptima

que PF/QUIT/GLU 0.025 (17). Ambos soportes lograron conferirle una estructura rígida a la lipasa que aumentó su estabilidad térmica, permitiendo la operación a temperaturas superiores sin manifestarse efectos de desactivación térmica.

Efecto de la masa de catalizador agregado

Cantidades crecientes de PF/QUIT/GLU 0.025 se agregaron a la mezcla de reacción con W=20%. En la figura 5 se muestran las cinéticas obtenidas a 45°C catalizadas por 50, 150 y 200 mg PF/QUIT/GLU 0.025.

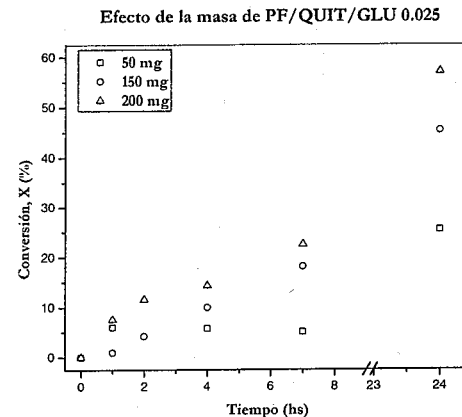


Figura 5. Efecto de la masa PF/QUIT/GLU 0.025 agregada en la conversión de ácido oleico, 45°C, 350rpm, W=20%, N=1.

La adición de cantidades crecientes de catalizador aumentaron la conversión de 24 horas alcanzada en la síntesis. Mientras que con 200 mg se alcanzó 57.4% de conversión del ácido oleico inicial, en condiciones similares, con 50 mg de biocatalizador la conversión medida fue de 25.4%. Si bien, en el equilibrio la conversión alcanzada resultará independiente de la masa de catalizador utilizado, la mayor concentración de lipasa incrementa la velocidad de reacción, lo cual se manifiesta en la obtención de mayores conversiones en las primeras horas de síntesis.

Si embargo, el cálculo de la actividad específica (moles convertidos por hora y mg de catalizador) pone de manifiesto un claro fenómeno de aglomeración que hace que a medida que se incrementa la masa de catalizador agregada, ésta se use menos eficientemente. La formación de aglomerados de catalizador reduce la concentración de enzima efectiva disponible. Si bien los sustratos tienen total acceso a la enzima ubicada de la superficie externa de los agregados, las enzimas que se encuentren en el interior no estarán disponibles para ejercer su función catalítica. El fenómeno de agregación del biocatalizador se encontró también para la lipasa de

Candida antarctica B inmovilizada sobre quitosano (15), y para las lipasas de *Pseudomonas fluorescens*, *Candida rugosa* y *Candida antarctica B* solubles e inmovilizadas en polipropileno (17,13,14).

Reuso del catalizador

La estabilidad operacional de la enzima inmovilizada fue ensayada usando 200 mg de catalizador en la síntesis de etiloleato en reacciones sucesivas continuadas durante 24 horas. Al final de este período la lipasa inmovilizada fue recuperada por filtración y lavada para remover todo el sustrato o producto que pudiera haber quedado retenido en la matriz. La mezcla elegida para el lavado fue octano/buffer de pH 7 5/95 v/v, seleccionada en función de los buenos resultados hallados en PF/PP (18) pretratada con esta mezcla. El uso de alcohol u otros solventes puros habrían causado la desactivación de la lipasa. El catalizador así recuperado se secó durante una hora a 45°C, y luego fue agregado a una nueva mezcla de reacción.

La tabla 1 recopila la conversión de 24 horas de ácido oleico lograda en los sucesivos reusos de 200 mg iniciales de PF/QUIT/GLU 0.025.

Tabla 1. Reuso de PF/QUIT/GLU 0.025 en síntesis de etiloleato.

Nº uso	X ₂₄ (%)
1	57.0
2	42.0
3	29.7
4	22.3
5	11.4

W=20%, 45°C, 350 rpm, N=1, 24 horas, 200 mg iniciales de PF/QUIT/GLU 0.025.

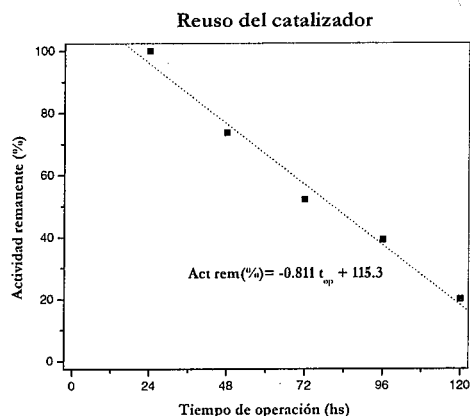


Figura 6. Actividad remanente de 200 mg PF/QUIT/GLU 0.025 en reusos sucesivos en la síntesis de etiloleato, W=20%, 45°C, 350 rpm, N=1, 24 horas.

En la figura 6, por su parte, se presentan los resultados en unidades de actividad remanente en función del tiempo de operación acumulado. El 100% corresponde al primer uso.

Los datos presentados ponen de manifiesto la reducción gradual de la actividad de los 200 mg iniciales de PF/QUIT/GLU 0.025 en reusos sucesivos (24 horas/45°C). En el quinto uso del catalizador la actividad enzimática sufrió una reducción del 80%.

En función de la unión de tipo química establecida en PF/QUIT/GLU 0.025, la caída de actividad observada en el biocatalizador no resulta atribuible a la pérdida de enzima del soporte. En cambio, las causas de la reducción de actividad serían dos: la desactivación parcial de la lipasa y, sobre todo, la pérdida de sólido en los sucesivos reusos. Si bien el quitosano en polvo es un material de relativo fácil manejo y apreciable resistencia mecánica, luego de sucesivas reacciones de 24 horas con elevada agitación magnética, en la práctica no resulta posible la recuperación de la totalidad de la masa de catalizador fresco agregado en el primer uso. Por otra parte, la desactivación del biocatalizador por inhibición con alcohol, ácido graso e inclusive por el éster, no puede descartarse.

A partir de la representación de los datos como actividad residual versus horas de operación acumuladas se calculó el tiempo de vida medio del biocatalizador aplicando el modelo de decaimiento invertido lineal (19). El ajuste con la ecuación de primer orden incluida en la figura 6, reveló un tiempo de vida medio de PF/QUIT/GLU 0.025 de 80.5 horas.

Conclusiones

La lipasa de *Pseudomonas fluorescens* inmovilizada sobre quitosano en polvo preactivado con solución de glutaraldehído al 0.025% w/w es un catalizador activo en la síntesis de etiloleato en medio libre de solvente. En lo que refiere a la optimización de las condiciones de reacción, el medio bifásico obtenido por agregado de porcentajes relativamente elevados de medio acuoso al sistema condujo al aumento de las conversiones medidas en las primeras horas de reacción. En cuanto a la temperatura de reacción, el catalizador despliega su máxima actividad a 45°C. En niveles térmicos entre 65°C y 75°C el catalizador se desnaturaliza reduciendo su actividad en un 69% con respecto a la actividad máxima hallada a 45°C. El estudio del efecto de la masa de catalizador en la conversión a etiloleato puso de manifiesto un claro fenómeno de aglomeración del catalizador, el cual reduce la eficiencia del miligramo de sólido agregado. En cuanto a la estabilidad operacional, si bien la actividad del catalizador se reduce gradualmente con los reusos, PF/QUIT/GLU 0.025 puede usarse hasta tres veces, manteniendo un 52% de la actividad inicial.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Conicet y a la Fundación Antorchas por el financiamiento otorgado.

Referencias Bibliográficas

- R. Rosu, Y. Iwasaki, N. Shimizu, N. Doisaki, T. Yamane, *J. Biotechnol.* **1998**, 66, 51.
- J. Tantrakulsiri, N. Jeyashoke, K. Krisanangkura, *JAACS* **1997**, 200, 173.
- M.G. Carneira-da-Cunha, J.M.S. Rocha, J.M.S. Cabral, M.H. Gil, F.A.P. Garcia, *LAAR* **2002**, 32, 69.
- F.M. Gomes, E.B. Pereira, H.F. de Castro, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 17.
- P.A. Felse, T. Panda, *Bioprocess. Eng.* **1999**, 20, 505.
- A.E. Eberhardt, V. Pedroni, M. Volpe, M.L. Ferreira, *Appl. Catal., B: Environmental* **2004**, 47, 153.
- E.B. Pereira, G.M. Zanin, H. F. Castro, *Braz. J. Chem. Eng.* **2003**, 20, 4, 343.
- M.G. Carneira-da-Cunha, J.M.S. Rocha, F.A.P. Garcia, M.H. Gil, *Biotechnol. Tech.* **1999**, 13, 403.
- J. Shaw, R. Chang, *Biotechnol. Bioeng.* **1990**, 35, 132.
- M.L. Foresti, M.L. Ferreira, trabajo enviado a las Jornadas Argentinas de Catálisis, Santa Fé, 2005.
- M.L. Foresti, M.L. Ferreira, aceptado en *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2205, 381(7), 1408.
- RH Valivety, PJ Halling, AP Peilow, AR Macrae, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, 1122, 143.
- M.L. Foresti, A. Errazu, M.L. Ferreira, trabajo aceptado en *Biochem. Eng. J.*
- M.L. Foresti, M.L. Ferreira, trabajo aceptado en *Catalysis Today*.
- M.L. Foresti, M.L. Ferreira, trabajo aceptado en 3º Mercocat, Foz Iguazu, Brasil.
- M. Briozzo, M.L. Foresti, G. Trubiano, M. L. Ferreira, V. Bucalá y S. Bottini, trabajo aceptado en ENPROMER 2005, Río de Janeiro, Brasil
- M. L. Foresti, M. L. Ferreira en anales del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, México, 2004, 107.
- M. L. Foresti, G. A. Alimenti, M. L. Ferreira, *Enzyme Microb. Technol.* **2004**, 36, 2-3, 338.
- L.P. Fonseca, J.P. Cardoso, J.M.S. Cabral, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1993**, 58 (1), 27.

Mecanismo de Crescimento de Nanofibras de Carbono sobre Ni/C

Ricardo Vieira[†], Cuong Pham-Huu, Julien Amadou, Marc J. Ledoux

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 du CNRS, ECPM, Université Louis Pasteur, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

Part of the ELCASS (European Laboratory of Catalysis and Surface Science)

Resumo-Abstract

Nanofibras de carbono (NFC) com um diâmetro uniforme de 30 nm e rendimento aproximado 50 g/g de Ni/h foram geradas por decomposição catalítica do C_2H_2 em presença de H_2 sobre níquel (1 % em peso) suportado em microfibras de carbono, constituindo assim uma forma macroscópica final. Os compósitos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) a fim de verificar a relação entre as partículas de níquel e as NFC geradas. Aparentemente o crescimento das NFC segue diferentes mecanismos: o mecanismo de crescimento de base (*base growth*) que envolve especialmente as grandes partículas de níquel, o mecanismo de crescimento de topo (*tip growth*) que envolve as partículas menores de níquel e o mecanismo de crescimento do tipo polvo excepcionalmente, o mais frequente e envolve todas as partículas. Em todos os casos, o rearranjo das partículas de níquel da forma globular para uma estrutura mais facetada figura como o fator que mais contribui para o alto rendimento na obtenção das NFC.

Carbon nanofibers (CNFs) with a uniform diameter of ca. 30 nm and yield approaching 50 g/g of Ni/h have been grown by the catalytic decomposition of C_2H_2/H_2 mixture over nickel (1 wt. %) supported on graphite microfibers which constitutes the macroscopic shape of the final composite. The composites were characterized by Scanning Electron Microscopy and by Transmission Electron Microscopy in order to get more insight about the relationship between the starting nickel catalyst particles and the as-grown CNFs. Apparently the CNFs growth proceeds from different mechanisms: base growth mechanism involving especially the large nickel particles, tip growth mechanism involving exceptionally the smaller nickel particles and tip/octopus-growth mechanism, the most frequent involving all particles. In all cases, the rearrange of the nickel particles from a globular to a more faceted structure seems to be responsible for a high carbon nanofibers yield.

Introdução

Durante a última década, vários grupos estudaram o mecanismo de crescimento de NFC e este assunto ainda continua sendo objeto de debates. De Jong e Geus (1) recentemente revisaram o fenômeno de crescimento de estruturas de carbono. Em geral, os metais mais utilizados pelo método catalítico de síntese de NFC por vapor deposição são o ferro, o cobalto e o níquel. Estes metais podem dissolver átomos de carbono e/ou formar carbetos do metal (meta-estável). Os gases frequentemente empregados na síntese são o metano, o etano, o acetileno

ou o monóxido de carbono. As temperaturas de reação variam de 400 °C a 900 °C. Assim, são produzidas NFC com diâmetros oscilando entre 10 e 100 nm e de alguns milímetros de comprimento, dependendo do tempo de duração e do procedimento de síntese. Baker e Harris (2) explicaram a formação de NFC a partir da decomposição catalítica de hidrocarbonetos ou do CO sobre a metade de uma partícula metálica, segundo tal mecanismo, o carbono se difunde pela superfície e se precipita na metade oposta da partícula. As partículas metálicas fortemente ancoradas no suporte seguem o mecanismo *base growth* gerando a nanofibra na parte superior da

partícula enquanto esta continua fixada ao suporte. As partículas com fraca ancoragem deixam o suporte e deslocam-se no topo da nanofibra obedecendo ao mecanismo *tip growth*. Os autores propõem que o tamanho das partículas metálicas controlam os diâmetros dos filamentos formados.

Mais tarde Alstrup (3) sugere que os planos Ni (110) e Ni (100) são mais eficazes na dissociação dos hidrocarbonetos e que as nanofibras germinam sobre os planos Ni (111).

Hoogenraad (4) propõe um modelo de crescimento de NFC considerando que o carbono adsorvido forma uma fase meta estável de carbeto do metal em torno da partícula, a qual se decompõe formando uma placa de grafite. Então a partícula descola-se do suporte por ação da placa de grafite, o metal é re-exposto, forma-se novamente a fase meta estável e conseqüentemente, outra placa de grafite. O empilhamento destas placas dará origem a uma NFC. Porém este modelo explica somente o crescimento do tipo *tip growth*, onde a nanofibra arranca a partícula metálica do suporte engendrando atrás dela um empilhamento de placas de grafite.

Diversos autores (5-9) admitem os mecanismos do tipo *tip growth* e *base growth* para explicar o crescimento dos nanofilamentos de carbono preparados pelo método de vapor deposição.

O objetivo deste trabalho é propor um mecanismo de crescimento de nanofibras de carbono, *base growth* e/ou *tip growth* dependendo do tamanho da partícula do catalisador, conduzindo finalmente a um crescimento na forma de polvo (*octopus growth*) a partir de uma única partícula de níquel.

Experimental

Um disco de feltro de grafite (Carbone Lorraine Co.) com 30 mm de diâmetro e 5 mm de altura composto de microfibras de carbono com 15 µm de espessura, apresentando uma superfície específica inferior a $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, foi impregnado com 1 % em peso de níquel. Este material foi secado a 110 °C durante 12 h, calcinado a 350 °C durante 2 h e em seguida reduzido a 400 °C durante 2 h sob hidrogênio (10-12)

As NFC foram sintetizadas em um reator de quartzo tubular (diâmetro de 30 mm por 600 mm de comprimento) a 680 °C, em pressão atmosférica, na presença de uma mistura reacional composta de etano e hidrogênio, com fluxo de 20 e 100 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. As condições reacionais foram determinadas por um planejamento experimental de otimização focado no rendimento (em torno 100 %) e na superfície específica (superior a $85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O compósito final foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (Jeol 6700F) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Topcon 002B). As medidas de superfície específica foram efetuadas em uma unidade BET (Coulter AS 3100) por volumetria de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Ni suportado em feltro de grafite

A figura 1 mostra grandes partículas de níquel agregadas em determinadas regiões da microfibra de grafite, indicando que o metal encontra-se pouco disperso. A baixa dispersão das partículas de níquel foi atribuída à fraca interação entre o metal e os planos basais com caráter hidrofóbico do suporte.

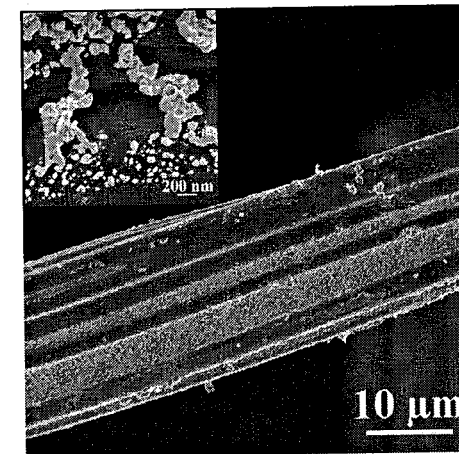


Figura 1. Imagens obtidas por MEV do níquel suportado sobre microfibra de carbono após redução a 400 °C durante 2 h sob hidrogênio.

Caracterização do compósito a base de NFC

O rendimento em NFC após 2 h de síntese foi de aproximadamente 100 % em peso, ou seja, 50 g de NFC/g de Ni/h, levando em consideração a carga inicial de 1 % em peso de Ni. Um rendimento mais elevado poderia ser obtido com aumento da duração da síntese. Porém, o aumento do rendimento diminui a ancoragem das nanofibras na estrutura do suporte, ocasionando desta forma perdas quando o material é submetido a um pós-tratamento por ultra-som.

A presença de H_2 na mistura reacional influencia na obtenção de NFC mais finas e regulares, com menos defeitos na estrutura. Resultados similares foram relatados por Vander Wal e Hall (13) utilizando C_2H_2 e C_2H_4 na presença ou ausência de hidrogênio para a preparação de nanotubos de carbono (NTC) sobre uma tela metálica. Park e Keane (14) observaram que os defeitos na estrutura das NFC reduziram com o aumento da concentração de hidrogênio na mistura reacional. O H_2 evita também a formação de carbono na superfície do metal o que provoca a desativação do catalisador. Todavia, a concentração de H_2 na mistura reacional deve

[†] Laboratório de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rod. Presidente Dutra Km 40, 12630-000 Cachoeira Paulista - SP. Endereço eletrônico: rvieira@lcp.inpe.br

ser otimizada a fim de evitar a remoção de carbono da superfície das NFC e a conseqüente formação de CH_4 .

Ting e Liu (15) sugeriram que durante a síntese o Ni era transformado superficialmente em NiC apresentando uma estrutura de fase FCC permitindo o crescimento subsequente de nanofibras nos planos Ni (111), conduzindo assim a uma estrutura semelhante a um polvo. Os autores concluíram que os planos cristalográficos do níquel deviam sofrer rearranjo durante o crescimento das NFC.

A Figura 2 apresenta a morfologia do compósito a base de NFC após a síntese a 680 °C. As NFC preparadas segundo esta metodologia apresentaram diâmetros extremamente homogêneos (em média 30 nm) apesar da baixa dispersão inicial do catalisador níquel. Estes resultados são diferentes daqueles descritos na literatura onde o diâmetro da NFC é diretamente ligado ao tamanho da partícula do catalisador (16, 17).

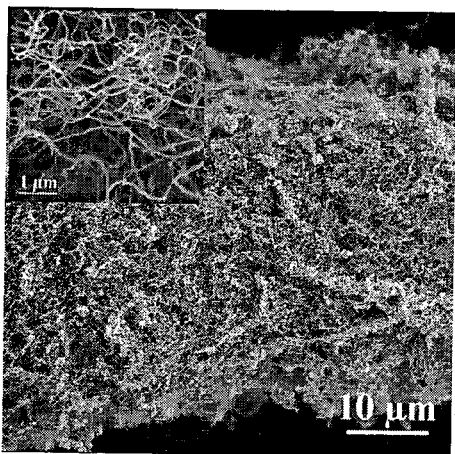


Figura 2. Imagens obtidas por MEV de uma microfibras de carbono completamente coberta por um denso emaranhado de NFC.

As imagens obtidas por MET, apresentadas na Figura 3, confirmam a homogeneidade nos diâmetros das NFC sintetizadas. A imagem de alta resolução mostra o empilhamento das placas de grafite resultando em uma NFC com estrutura do tipo *fishbone* e distâncias de inter planar de aproximadamente 0,34 nm. É importante notar a ausência de carbono amorfo, o que indica uma alta seletividade do método de síntese de NFC. Este fato foi atribuído à baixa temperatura de síntese a qual inibe significativamente a pirólise espontânea do hidrocarboneto.

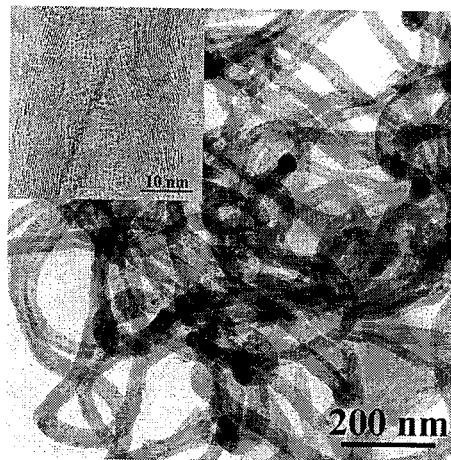


Figura 3. Imagens obtidas por MET de NFC sintetizadas pelo método de vapor deposição.

Mecanismo de crescimento tipo polvo

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o diâmetro final das NFC não depende do tamanho inicial da partícula do catalisador. De acordo com a figura 4, as NFC precipitam em diversas faces da partícula de níquel exibindo assim um mecanismo de crescimento do tipo polvo *base growth*.

Ermakova et al. (18) observaram um semelhante comportamento no crescimento de NTC sobre um catalisador a base de ferro.

Um outro mecanismo pode ser sugerido para o crescimento das NFC, no qual pequenas partículas de níquel são arrancadas da superfície do suporte ou mesmo de uma grande partícula do metal (Figura 5). Esta partícula continua a se rearranjar cristalograficamente conduzindo a um outro mecanismo de crescimento do tipo polvo *tip growth*. No início do crescimento as pequenas partículas de níquel são suspensas por diversas NFC que crescem em diferentes direções. Este fenômeno explica a total cobertura da superfície das microfibras de carbono precursoras, mesmo não havendo uma boa dispersão do catalisador na superfície do suporte.

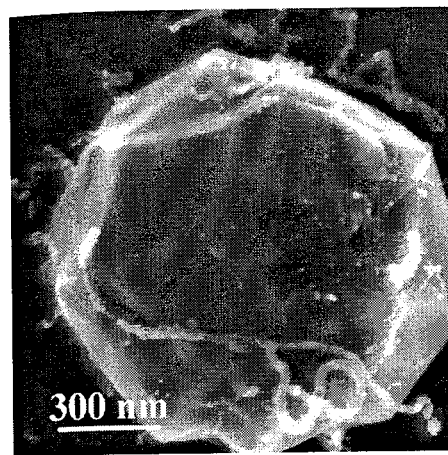


Figura 4. Imagem obtida por MEV de uma grande partícula de Ni gerando pequenas NFC após 10 minutos de síntese.

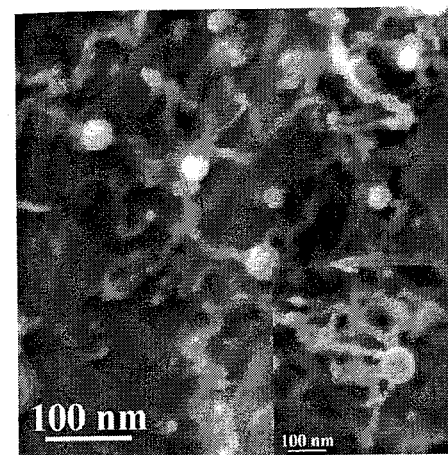


Figura 5. Imagens obtidas em MEV durante os primeiros minutos de crescimento das NFC, ou seja, 2 minutos de reação.

As diferentes etapas do mecanismo de crescimento tipo polvo (*octopus growth*) das NFC foram ilustradas na figura 6: (i) na etapa inicial da germinação, a superfície da partícula de níquel é saturada pelo carbono conduzindo à formação de uma zona estreita rica em carbono e níquel; (ii) o carbono dissolvido precipita nos planos mais favoráveis ao crescimento da NFC; (iii) pequenas partículas do metal podem arrancadas da

partícula maior por capilaridade e conduzidas ao topo pelo interior do nanofilamento de carbono; (iv) quando a partícula de níquel é re-exposta ela se rearranja; (v) o carbono continua a se dissolver na superfície do níquel e encontra novos planos que favorecem a precipitação de NFC iniciando assim uma nova germinação na mesma partícula. Assim as NFC crescem em todas as direções podendo até se ancorar no suporte. De acordo com Emmenegger et al. (19) a fragmentação da partícula do catalisador continua acontecendo durante a síntese. Esta fragmentação conduz à formação de novos centros ativos menores, devido à formação de um carbeto metálico meta estável. Em seguida o carbeto se decompõe resultando em carbono e partículas do metal.

As pequenas partículas de níquel (<50 nm) depositadas diretamente sobre o suporte podem produzir nanofibras de carbono segundo os mecanismos *tip growth* ou *base growth*, dependendo da força que esta está ancorada ao suporte.

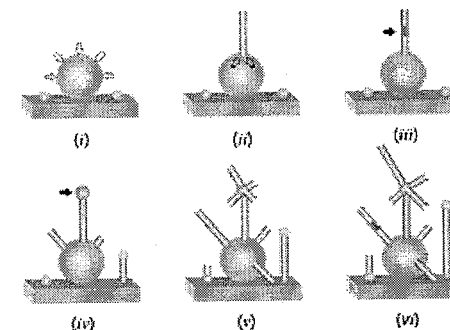


Figura 6. Esquema do mecanismo tipo polvo de germinação de NFC sobre partículas de Ni.

Conclusões

O feltro de grafite impregnado com níquel revelou-se um bom catalisador para a preparação de NFC a baixa temperatura apresentando alto rendimento. A baixa dispersão do metal parece não influenciar no rendimento da reação. As caracterizações por MEV e por MET evidenciaram que o diâmetro das NFC é independente do tamanho de partícula inicial de níquel e que vários nanofilamentos podem germinar simultaneamente de uma mesma partícula. Aparentemente, as NFC crescem obedecendo a um mecanismo do tipo polvo seja a partir de uma grande partícula de níquel ou de uma partícula fragmentada capaz de se rearranjar e formar diversos planos propícios à germinação das NFC. Uma parte da nanofibra formada penetra no suporte macroscópico engendrando uma elevada estabilidade mecânica ao

compósito final, convalidando assim sua aplicação como suporte catalítico.

Referências Bibliográficas

1. K. P. De Jong; J. W. Geus *Catal. Rev.-Sci Eng.* **2000**, *42*, 481.
2. R. T. K. Baker; P. S. Harris, *Formation of Filamentous Carbon in Chemistry and Physics of Carbon 14*, Marcel Dekker, New York, 1978.
3. I. Alstrup *J. Catal.* **1988**, *109*, 241.
4. M. S. Hoogenraad, Tese de doutorado, Utrecht University, 1995.
5. A. Huczko *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 617.
6. R. T. K. Baker *Carbon* **1989**, *27*, 315.
7. D. C. Li; L. Dai; S. Huang; A. W. H. Mau; Z. L. Wang *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 349.
8. S. B. Sinnott; R. Andrews; D. Qiam; A. M. Rao; Z. Mão; E. C. Dickey; F. Derbyshire *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 25.
9. C. J. Lec; J. Park *Carbon* **2001**, *39*, 1891.
10. C. Pham-Huu; R. Vieira; L. Charbonnière; R. Ziessel; M. J. Ledoux; *French Patent* 01-15178, 2001.
11. R. Vieira; C. Pham-Huu; N. Keller; M. J. Ledoux *Chem. Commun.* **2002**, 954.
12. R. Vieira; M. J. Ledoux; C. Pham-Huu *Appl. Catal. A* **2004**, *274*, 1.
13. R. L. Vander Wal; L. J. Hall *Carbon* **2003**, *41*, 659.
14. C. Park; M. A. Keane *J. Catal.* **2003**, *221*, 386.
15. J. M. Ting; R. M. Liu *Carbon* **2003**, *41*, 601.
16. J. F. Colomer; C. Stephan; S. Lefrant; G. van Tendeloo; I. Willems; Z. Konya; A. Fonseca; Ch. Laurent; J. B. Nagy *Chem Phys Lett.* **2000**, *317*, 83.
17. M. L. Toebes; J. H. Bitter; A. J. van Dillen; K. P. De Jong *Catal. Today* **2002**, *76*, 33.
18. M. A. Ermakova; D. Yu. Ermakov; A. L. Chuvilin; G. G. Kuvshinov *J. Catal.* **2001**, *201*, 183.
19. C. Emmenegger; J. M. Bonard; P. Mauron; P. Sudan; A. Lepora; B. Grobety; A. Züttel; L. Schlapbach *Carbon* **2003**, *41*, 539.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Preparação de eletrocatalisadores PtSn/C pelo método da redução por álcool para aplicação como ânodo na oxidação direta de etanol em células a combustível.

Estevam V. Spinacé*, Teonas R.R. Vasconcelos, Almir Oliveira Neto e Marcelo Linardi

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900 São Paulo-SP
e-mail: espinae@ipen.br

Resumo-Abstract

Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados com razões atômica Pt:Sn de 75:25, 50:50 e 25:75 pelo método da redução por álcool, utilizando etileno glicol como solvente e agente redutor, e caracterizados por EDX, XRD e voltametria cíclica. A eletro-oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa. O eletrocatalisador PtSn/C com razão atômica Pt:Sn de 50:50 apresentou melhor desempenho na região de potencial de interesse para células a combustível utilizando etanol diretamente como combustível.

PtSn/C electrocatalysts with Pt:Sn atomic ratios of 75:25, 50:50 and 25:75 were prepared by the alcohol-reduction process, using ethylene glycol as solvent and reducing agent, and were characterized by EDX, XRD and cyclic voltammetry. The electro-oxidation of ethanol was studied by cyclic voltammetry using the thin porous coating technique. PtSn/C electrocatalyst with a Pt:Sn atomic ratio of 50:50 showed a superior performance in the potential range of interest for direct ethanol fuel cell.

Introdução

As células a combustível atuais mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio no cátodo. No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura, o que dificulta o seu uso para certas aplicações como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis [1-8]. Ultimamente, as células a combustível que utilizam álcoois diretamente como combustível (*Direct Alcohol Fuel Cell – DAFC*) vêm despertando bastante interesse. O metanol é o combustível mais estudado e também o que apresenta os melhores resultados [4,8]. Para o Brasil o etanol é uma alternativa mais interessante, pois ele é produzido em grandes quantidades a partir de fontes renováveis além de ser menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO₂ é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade de quebra da ligação C-C e da formação de CO como intermediário que desativa o catalisador de platina [4,8]. Portanto,

eletrocatalisadores mais ativos são essenciais para a eletro-oxidação de etanol.

Recentemente, Lamy e colaboradores [9,10] observaram que eletrocatalisadores PtSn/C apresentavam-se mais ativos na eletro-oxidação de etanol que os eletrocatalisadores PtRu/C, reconhecidamente os mais ativos para a oxidação de metanol e misturas H₂/CO. Os eletrocatalisadores PtSn/C com razão atômica Pt:Sn variando de 100:10 a 100:50 foram preparados pelo método da co-impregnação-redução e foi encontrado que a composição ótima de estanho estava na faixa de 10-20 átomo%. Nestas condições, a atividade dos eletrocatalisadores foi intensificada e a desativação devido ao CO proveniente da quimissorção dissociativa do etanol foi reduzida. Porém, a eletro-oxidação do etanol a CO₂ não foi completa levando a formação de produtos como acetaldeído e ácido acético.

Xin e colaboradores [11-15] estudaram a eletro-oxidação de etanol utilizando eletrocatalisadores binários e ternários a base de platina preparados pelo método do

poliol. Foi observado que, dentre diversos elementos testados, a adição de W aumenta a atividade de eletrocatalisadores PtRu/C. No entanto, a atividade do eletrocatalisador PtRu/W/C era inferior a dos eletrocatalisadores PtSn/C. Além disso, eletrocatalisadores PtSn/C com razões atômica de 66:33, 60:40 e 50:50 foram mais ativos que os eletrocatalisadores com razões atômica de 75:25 e 80:20. O melhor desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C na eletro-oxidação de etanol foi atribuído ao chamado mecanismo bifuncional e a interações eletrônicas entre a Pt e o Sn [15].

Neste trabalho, eletrocatalisadores PtSn/C com razões atômica Pt:Sn de 75:25, 50:50 e 25:75 foram preparados pelo método da redução por álcool [16,17] e testados na eletro-oxidação de etanol.

Experimental

Preparação e Caracterização dos eletrocatalisadores PtSn/C

Os eletrocatalisadores PtSn/C foram preparados pelo método da redução por álcool [16,17] desenvolvido no IPEN/CNEN-SP. Foram utilizados $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) e $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (Aldrich) como fonte de metais, etileno glicol (Merck) como solvente e agente redutor e Carbon Vulcan XC72R como suporte. Os sais metálicos e o suporte de carbono foram adicionados a uma mistura de etileno glicol/água (75/25, v/v) e a mistura foi refluxada por 2 h. Após, o sólido foi filtrado, lavado com água e seco. A carga nominal de metal nos eletrocatalisadores foi de 20% em massa.

As razões atômica Pt:Sn foram determinadas por análise de raios-X por energia dispersiva (EDX) usando um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 com um feixe de elétrons de 20 KeV e equipado com um microanalisador EDAX DX-4.

As análises por difração de raios-X (XRD) foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Multiflex usando uma fonte radiação $CuK\alpha$. O tamanho médio de partículas foi calculado utilizando-se a equação de Debye-Scherrer

Eletro-oxidação de etanol

A eletro-oxidação de etanol foi estudada por voltametria cíclica utilizando a técnica do eletrodo de camada fina porosa [18,19]. O eletrodo de camada fina porosa foi preparado pela adição de 20 mg do catalisador e 3 gotas de solução de Teflon em 50 mL de água. A mistura resultante foi colocada em um sistema de ultrassom por 10 min sob agitação. Após este período a mistura foi filtrada em um filtro Millipore HAWPO4700. A mistura ainda úmida foi então retirada do filtro com auxílio de uma espátula e colocada sobre a cavidade do eletrodo (0,30 mm de profundidade e 0,36 cm^2 de área), sob leve pressão, procurando deixar a superfície o mais homogênea possível. A quantidade de eletrocatalisador

no eletrodo de trabalho foi determinada com precisão de 0,0001 g. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Microquímica modelo MQP01 acoplado a um computador. Os perfis voltamétricos dos diferentes eletrocatalisadores foram obtidos em uma célula eletroquímica de um compartimento, contendo um eletrodo de referência de hidrogênio e um contra-eletrodo de platina platinizado. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com uma velocidade de varredura de 10 mV/s. Os estudos da eletro-oxidação de etanol foram realizados em solução 1,0 mol L^{-1} de etanol em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 . Nestes experimentos os valores de corrente (I) foram expressos em amperes e normalizados por grama de platina ($A g_{Pt}^{-1}$). A quantidade de platina foi calculada considerando a massa de eletrocatalisador presente no eletrodo de trabalho multiplicada por sua porcentagem de platina. O eletrocatalisador PtRu/C E-TEK (20% massa, razão atômica Pt:Ru de 1:1, Lote #302401) foi utilizado para comparação por ser considerado como referência em termos de desempenho na oxidação de misturas H_2/CO e na oxidação direta de metanol [4].

Resultados e Discussão

As razões atômica Pt:Sn dos eletrocatalisadores obtidos foram bastante similares às razões atômica nominais e o tamanho médio de partículas encontram-se na faixa de 2,0-2,5 nm (Tabela 1)

Tabela 1. Razões atômicas Pt:Sn e tamanho médio de partículas

Razão atômica Pt:Sn Nominal	Razão atômica Pt:Sn - EDX	Tamanho médio partículas (nm)
75:25	72:28	2,4
50:50	52:48	2,0
25:75	29:71	-

Os difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores são mostrados na Figura 1.

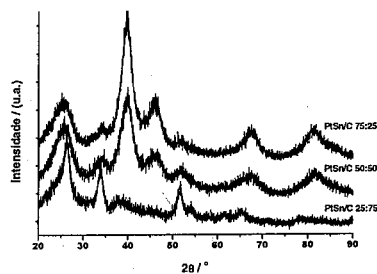


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos eletrocatalisadores.

Os eletrocatalisadores PtSn/C com razões atômica Pt:Sn de 50:50 e 75:25 apresentam quatro picos de difração a aproximadamente $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 67^\circ$ e 82° característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) de platina e ligas de platina [19]. O pico largo a aproximadamente 25° é proveniente do suporte de carbono Vulcan XC72R. Curiosamente, os picos típicos relativos à estrutura fcc da platina não são evidentes para o eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn de 25:75. O difratograma desta amostra apresenta picos a aproximadamente $2\theta = 27^\circ, 34^\circ, 52^\circ, 54^\circ, 62^\circ$ e 66° , os quais são característicos da fase SnO_2 cassiterita [20]. Os picos da fase cassiterita ($2\theta = 27^\circ, 34^\circ$) são também observados nos difratogramas das amostras com razões atômica 50:50 e 75:25, porém, em menor proporção. Xin e colaboradores [11-15] prepararam eletrocatalisadores PtSn/C por um procedimento similar usando etileno glicol como agente redutor. As análises por difração de raios-X dos materiais obtidos também apresentavam os picos típicos da estrutura fcc de platina e ligas de platina, no entanto, picos da fase cassiterita não foram observados. Isto pode ser provavelmente devido os eletrocatalisadores terem sido preparados sob fluxo de argônio, enquanto que, neste trabalho os eletrocatalisadores foram preparados em atmosfera aberta.

Os voltamogramas cíclicos (VC) dos eletrocatalisadores, na ausência de etanol, são mostrados na Figura 2.

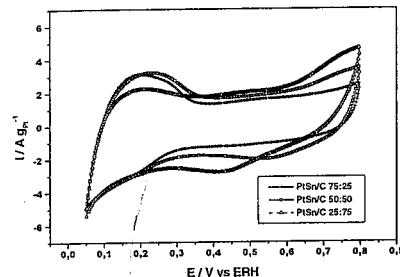


Figura 2. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Para todos os eletrocatalisadores os VC não apresentam a região de adsorção-desorção do hidrogênio (0,0-0,4V) bem definida, o que é característico de materiais contendo platina na forma de liga [21-23]. Os VC mostram um aumento de corrente na região de dupla camada (0,4-0,8V) com o aumento do conteúdo de estanho, o que pode ser atribuído ao aumento de espécies de estanho na forma de óxidos [21-23], como observado nas análises por difração de raios-X.

A eletro-oxidação de etanol foi estudada variando a concentração de 0,1 a 1,0 mol L^{-1} (Figura 3). Para todos os eletrocatalisadores, os valores de corrente na região de adsorção-desorção de hidrogênio (0,0-0,4 V) diminuíam com o aumento da concentração de etanol, muito provavelmente, devido à adsorção de etanol na superfície do catalisador [17]. Para valores de potencial maiores que 0,3 V, os valores de corrente aumentam com o aumento da concentração de etanol até a concentração de 1,0 mol L^{-1} .

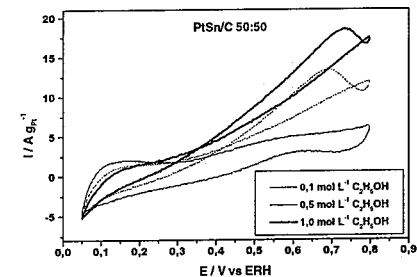


Figura 3. Voltamogramas cíclicos do eletrocatalisador PtSn/C 50:50 com diferentes concentrações de etanol em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C na eletro-oxidação de etanol é mostrado na Figura 4. Neste caso, para todos os catalisadores os valores de corrente na ausência de etanol (corrente de fundo) foram subtraídos dos valores de corrente na presença de etanol e o resultado foi normalizado por grama de platina, considerando que a adsorção e desidrogenação de etanol ocorre somente nos sítios de platina a temperatura ambiente [24-27]. Em comparação ao eletrocatalisador comercial PtRu/C E-TEK observa-se que a eletro-oxidação de etanol inicia-se a valores de potenciais mais baixos quando se utiliza os eletrocatalisadores PtSn/C. Além disso, os valores de corrente dos eletrocatalisadores PtSn/C na faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de etanol em células a combustível (0,2-0,6 V) são maiores que os observados para o eletrocatalisador PtRu/C, com exceção do eletrocatalisador PtSn/C 75:25 na região de potencial entre 0,5 e 0,6 V. Assim, como também observado por outros autores [9-15], os eletrocatalisadores PtSn/C apresentam um melhor desempenho que os eletrocatalisadores PtRu/C na oxidação direta de etanol.

Em relação aos eletrocatalisadores PtSn/C, observa-se que para o eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn de 75:25 a oxidação do etanol inicia-se somente a 0,35 V e os valores de corrente são menores que os obtidos para os eletrocatalisadores com maiores quantidades de

estanho. Para estes eletrocatalisadores, Pt:Sn 50:50 e 25:75, a oxidação de etanol já é observada a partir de 0,25 V e os valores de corrente são similares na faixa de potencial entre 0,25 e 0,40 V. Acima de 0,4 V o eletrocatalisador Pt:Sn 50:50 apresenta um melhor desempenho. Comparando-se o desempenho dos eletrocatalisadores em função da razão atômica Pt:Sn, estes resultados são semelhantes aos obtidos por Xin e colaboradores [11-15] utilizando eletrocatalisadores preparados por um procedimento similar ao utilizado neste trabalho e diferentes dos obtidos por Lamy e colaboradores [9,10] utilizando eletrocatalisadores preparados pelo método da co-impregnação-redução. Assim, estes resultados sugerem que o desempenho dos eletrocatalisadores PtSn/C é fortemente depende do método de preparação.

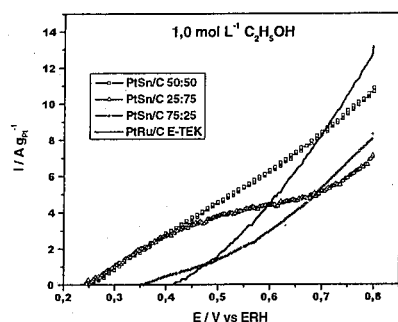


Figura 4. Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores PtSn/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol com uma velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , considerando somente a varredura anódica corrigida com relação ao eletrólito suporte.

Conclusões

O método da redução por álcool permite obter eletrocatalisadores PtSn/C ativos na eletro-oxidação de etanol. A análise por difração de raios-X mostrou que as nanopartículas apresentam a estrutura cúbica de face centrada típica de platina e ligas de platina e a presença de uma fase SnO_2 cassiterita, a qual aumenta com o conteúdo de estanho. Para os eletrocatalisadores com maiores teores de estanho a eletro-oxidação de etanol inicia a valores de potenciais mais baixos, no entanto, o melhor desempenho na faixa de potencial de interesse para a oxidação direta de etanol em células a combustível (0,2-0,6 V) foi observado para o eletrocatalisador com razão atômica Pt:Sn de 50:50.

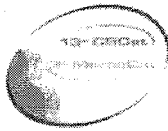
Agradecimentos

A FAPESP e ao CNPq pelos auxílios recebidos.

Referências Bibliográficas

1. E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* **2002**, *23*, 262.
2. H. Wendt, M. Linardi and E.M. Arico, *Quim Nova* **2002**, *25*, 470.
3. H. Wendt, M. Götz and M. Linardi, *Quim. Nova* **2000**, *23*, 538.
4. E. V. Spinacé, A.O. Neto, E.G. Franco, M. Linardi, E.R. Gonzalez, *Quim. Nova* **2004**, *27*, 648.
5. L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5.
6. B.C.H. Steele, A. Heinzel, *Nature* **2001**, *414*, 345.
7. L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353.
8. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J-M. Léger, *J. Power Sources* **2002**, *105*, 283.
9. F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 439.
10. C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J-M. Léger, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3901.
11. W. Zhou, Z. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, P. Tsiakaras, Q. Xin, *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *46*, 273.
12. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li, Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* **2004**, *126*, 16.
13. W.J. Zhou, W.Z. Li, S.Q. Song, Z.H. Zhou, L.H. Jiang, G.Q. Sun, Q. Xin, K. Poulitanitis, S. Kontou, P. Tsiakaras, *J. Power Sources* **2004**, *131*, 217.
14. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Kontou, K. Poulitanitis, P. Tsiakaras, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 797.
15. L. Jiang, G. Sun, Z. Zhou, W. Zhou, Q. Xin, *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 665.
16. E. V. Spinacé, A. O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, Brazilian Patent INPI-RJ, PI0304121-2, 2003.
17. E. V. Spinacé, A. O. Neto, T.R.R. Vasconcelos, M. Linardi, *J. Power Sources* **2004**, *137*, 17.
18. A. Oliveira Neto, M.J. Giz, J. Perez, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A272.
19. F. Colmati Jr., W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E. A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 474.
20. W.S. Cardoso, M.S.P. Francisco, A.M.S. Lucho, Y. Gushiken, *Solid State Ionics* **2004**, *167*, 165.
21. R.B. Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **2003**, *49*, 85.
22. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, *J. Power Sources* **2003**, *124*, 426.

23. E.V. Spinacé, A.O. Neto, M. Linardi, *J. Power Sources* **2004**, *129*, 121.
24. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Carins, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1795.
25. S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3607.
26. M. Christov, K. Sundmacher, *Surf. Sci.* **2003**, *547*, 1.
27. L. Dubau, F. Hahn, C. Countanceau, J-M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 407.



Preparação e Caracterização de Catalisadores TiO₂ e Ag/TiO₂: Comparação entre o método da impregnação e o método sol-gel.

Giselle Gomes de Oliveira*, Nádia R. C. Fernandes Machado e Onélia A. Andreo dos Santos

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Fax: (44) 263-3440, e-mail: gomes@wnet.com.br*; onelia@deq.uem.br.

Resumo-Abstract

A estrutura cristalina e as propriedades dos catalisadores são fortemente dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos. Catalisadores altamente dispersos e com composição controlada são desejáveis para a maioria das reações heterogêneas. Contudo, devido à dificuldade em se obter catalisadores sólidos, com composição uniforme e estrutura controlada, por meio de métodos tradicionais tais como a impregnação, têm-se procurado métodos para se preparar catalisadores com composição homogênea e área superficial específica elevada, tais como o método da mistura química, também conhecido como método sol-gel. Desta forma, este trabalho teve por objetivo preparar catalisadores de TiO₂ e Ag/TiO₂ pelo método sol-gel e pelo método da impregnação com excesso de solvente e avaliar as suas propriedades por medidas de área superficial específica (método B.E.T.), determinação do volume de poros, diâmetro médio de poros, análise termogravimétrica (ATG), difração de raio x (DRX), redução à temperatura programada (RTP) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

The crystalline structures and catalytic properties of catalysts are generally dependent of its synthesis method. When the catalysts were prepared by different methods it was observe changes in the activity, crystallinity and selectivity. Catalysts useful in heterogeneous reactions should have high dispersion and with controlled compositions. However, due to the difficulty of preparation of solids materials with uniform composition and controlled structures by the traditional methods, such as impregnation, new methods to prepare catalysts with homogeneous composition and controlled specific surface area have been studied, such as the method of chemical mixture, also know as sol-gel method. This way the aim of this work is to synthesize TiO₂ and Ag/TiO₂ by the sol-gel method and by the impregnation method with excess of solvent and evaluated their properties by measures of specific surface area (B.E.T. method), determination of pore volume, mean diameter, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), reduction at the temperature programmed (TPR) and scanning electron microscopy (SEM).

Introdução

Os catalisadores caracterizados como semicondutores geralmente são óxidos, utilizados na forma de fina suspensão ou imobilizados, que podem adquirir com certa facilidade diferentes estados de oxidação, mas para serem empregados nos processos fotocatalíticos devem ter as seguintes características (1); foto-atividade, capacidade de utilizar luz visível e/ou ultravioleta próximo, inerte biologicamente e quimicamente, foto-estabilidade e baixo custo. A maioria dos semicondutores apresenta um *band gap* na região ultravioleta próxima. Desta forma, a sua ativação é dependente do fornecimento de radiação artificial, geralmente proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão. (2).

Vários são os fotocatalisadores utilizados, sendo o TiO₂ o mais ativo na presença de luz UV e o mais estudado nos experimentos de degradação de compostos orgânicos. Os fotocatalisadores vêm sendo largamente estudados por possuírem grande aplicabilidade em reações envolvidas na preservação do meio ambiente, custo relativamente baixo, não serem tóxicos e permitirem a total mineralização de compostos orgânicos em CO₂, água e ácidos minerais (3-4). O dióxido de titânio é um fotocatalisador eficiente, fácil de ser utilizado, relativamente barato, fotoestável, quimicamente estável em um ampla faixa de pH e não tóxico. Desta forma, várias aplicações da fotocatalise na presença deste material vem sendo estudadas (5-6). Contudo, as propriedades dos catalisadores são fortemente

dependentes do método de preparação dos mesmos. Mudanças na atividade, cristalinidade e na seletividade são observadas quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos (7-8). A estrutura cristalina e as características texturais do sólido são extremamente importantes para a catálise, uma vez que determinam a quantidade dos sítios ativos na superfície, o formato dos poros e a sua dimensão. Estas características do catalisador controlam a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, desorção dos produtos formados e governam a atividade e seletividade numa reação catalítica (7). O método sol-gel favorece a interação entre a fase metálica e a fase oxidada em sistemas metal-óxido por promover o contato íntimo entre estas duas fases, além de permitir modificações nas propriedades estruturais do catalisador, uma vez que os resíduos orgânicos quimicamente e firmemente ligados no gel afetam a área superficial específica dos catalisadores (8-10). O método da mistura química consiste nas etapas de complexação, solidificação por resfriamento/gelificação, secagem e ativação (11). O objetivo básico do método da mistura química é transferir a uniformidade das soluções homogêneas, contendo vários componentes, para o estado sólido. Dessa forma, neste método é essencial preparar uma solução homogênea contendo os precursores catalíticos e coagular uniformemente a solução. Para satisfazer estes requisitos é necessário buscar precursores catalíticos e solventes apropriados. Quando os precursores catalíticos são extremamente diferentes uns dos outros com relação a sua taxa de hidrólise, deve-se testá-los com relação aos seus níveis de reatividade pela complexação com solventes polares ou aumentar sua taxa de troca ligante com a adição de um ácido ou uma base.

Por outro lado, o método da impregnação é prático, rápido e eficiente e que consiste na impregnação da fase ativa em um suporte sólido, geralmente um óxido. A preparação pode ser realizada com excesso de solução e consiste nas etapas básicas de tratamento do suporte, homogeneização e secagem.

No presente trabalho, TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ foram preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C e submetidos à caracterização. Para efeito de comparação foram também preparados catalisadores 1%Ag/TiO₂ pelo método da impregnação com excesso de solvente, além do TiO₂, comercial, que após calcinação a 200°C foram caracterizados por diferentes técnicas.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Catalisadores suportados: Para preparar o catalisador de prata com carga metálica nominal de 1% em massa, 19,8g de dióxido de titânio (da Aldrich), em nenhum tratamento prévio, foram colocados em um balão, que se ajusta ao sistema de um rotaevaporador, e umedecidos com 20mL de água desionizada, quantidade suficiente para formar

uma pasta, e a esta com leve agitação, foi adicionado o nitrato de prata (AgNO₃, P.A. da Synth) previamente dissolvido em 6 mL de água desionizada. Após, o balão do rotaevaporador foi mantido em rotação constante por 20 horas. O longo tempo de contato entre a solução precursora e o suporte destina-se a obter uma melhor distribuição do metal sobre o suporte. Em seguida o balão contendo o precursor do catalisador foi retirado do rotaevaporador e colocado em uma estufa a 100°C, por 24 horas para secagem em ar.

Catalisadores sol-gel: Para preparar o catalisador sol-gel 1%Ag/TiO₂ utilizou-se a seguinte metodologia: 0,25 g de AgNO₃ foram dissolvidos em 14 mL de etileno glicol (HOCH₂-CH₂OH, da Merck) à temperatura ambiente (12). Esta solução foi transferida para um balão de três bocas com agitação e este acoplado a um condensador de refluxo e mergulhado em um banho de glicerina com um sistema de aquecimento com temperatura controlada. Em seguida adicionou-se 96g de hexileno glicol [2 metil-2,4-pentanodiol (C₆H₁₂O₂), da Merck] que permaneceu sob agitação por 30 minutos na temperatura de 90°C. A quantidade de hexileno glicol foi calculada com relação à massa de isopropóxido de titânio (IV) [Ti(Oiso-C₃H₇)₄, pureza > 97%, da Aldrich] usada, na razão mássica isopropóxido de titânio/hexileno glicol = 0,6. Paralelamente, sob atmosfera inerte, dissolveu-se 57,6g de isopropóxido de titânio em 50 mL de etanol anidro (CH₃CH₂OH, da Mallinckrodt), que após adicionada ao balão foi mantida sob agitação e temperatura constante de 90°C por um período de 4 horas. Após, retirou-se a atmosfera inerte e adicionou-se em três etapas, uma solução contendo 96 mL de etanol e 86 mL de água desionizada, o intervalo entre cada adição foi de aproximadamente 20 minutos, com a solução sob agitação constante. Após a terceira adição o sistema foi mantido sob agitação constante por 3 horas à 90°C e, após este período desligou-se o aquecimento e a agitação, e a mistura resultante foi mantida em repouso, durante 20 horas na temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi primeiramente submetido a uma pré-secagem em rotaevaporador e a uma destilação a vácuo e, após a uma secagem em linha de alto vácuo por 24 horas a 170°C.

A titânia sol-gel foi preparada de modo similar seguindo o mesmo procedimento descrito na preparação do catalisador 1%Ag/TiO₂. Contudo, eliminando-se a etapa de dissolução do precursor metálico.

Os catalisadores, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, pelo método sol-gel e o dióxido de titânia (TiO₂), comercial foram calcinados a 200°C em atmosfera oxidante de ar sintético por um período de 4 horas.

Caracterização dos catalisadores

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros: As medidas da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico e diâmetro

médio de poros foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 serie da QUANTA CHROME tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Na determinação da área superficial específica as amostras foram previamente tratadas a 150°C por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): As análises ATG foram realizadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nestas análises, aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N₂) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Redução à temperatura programada (RTP): Nos ensaios de RTP cerca de 100 mg do catalisador, previamente calcinado (precursor óxido), foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura de gás redutor, contendo 1,75% de hidrogênio e 98,25% de argônio, a uma vazão de 30 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Difração de Raios X: Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação CuK_α, (V=40 KV, I=30 mA) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, os quais permitiram verificar a cristalinidade e espécies presentes na superfície do sólido analisado.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU Modelo IC-50 e Microscópio SS-550 Superscan. As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura do sólido analisado.

Resultados e Discussão

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros.

Os valores de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para o catalisador óxido TiO₂ comercial, bem como para o catalisador preparado pelo método da impregnação com excesso de solvente e para aqueles preparados pelo método sol-gel, não calcinados e calcinados em atmosfera oxidante de ar sintético a 200°C por 4 horas, encontram-se nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente. Os dados obtidos mostram que o catalisador suportado apresenta área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros da mesma ordem de grandeza do respectivo óxido usado como suporte, o que é característico do método da impregnação. De acordo com os resultados apresentados

na Tabela 2, o TiO₂ comercial, e o catalisador suportado a base de prata apresentaram elevados valores para o volume total de poros, sendo ligeiramente menores para amostras calcinadas do que para as amostras não calcinadas. Resultados similares são obtidos para o diâmetro médio de poros, com exceção da titânia que apresentou um diâmetro de poros para amostras calcinadas maior do que para amostras não calcinadas.

Tabela 1. Área B.E.T. dos catalisadores, calcinados e não calcinados.

Área Superficial Específica (m ² /g)		
Catalisadores	Não Calcinados	Calcinados
TiO ₂ comercial	9	8
1%Ag/TiO ₂ suportado	11	8
TiO ₂ sol-gel	6	30
1%Ag/TiO ₂ sol-gel	190	165

Tabela 2. Volume específico de poros dos catalisadores, calcinados e não calcinados.

Volume de Poros (cm ³ /g) x 10 ³		
Catalisadores	Não Calcinados	Calcinados
TiO ₂ suportado	6.81	5.53
1%Ag/TiO ₂ suportado	9.67	5.79
TiO ₂ sol-gel	7.78	10.83
1%Ag/TiO ₂ sol-gel	102.6	75.32

Tabela 3. Diâmetro médio de poros dos catalisadores, calcinados e não calcinados.

Diâmetro Médio de Poros (Å)		
Catalisadores	Não Calcinados	Calcinados
TiO ₂ suportado	25	36
1%Ag/TiO ₂ suportado	42	37
TiO ₂ sol-gel	48	27
1%Ag/TiO ₂ sol-gel	31	26

Por outro lado, de acordo com a Tabela 1, os catalisadores sol-gel a base de prata "suportados" em titânia apresentaram elevados valores para a área superficial específica, sendo maiores para amostras não calcinadas do que para amostras calcinadas, enquanto que para a titânia, houve um aumento considerável no valor da área superficial específica com o tratamento térmico de calcinação.

A titânia sol-gel promovida com prata apresenta elevados valores para o volume específico total de poros, independente do tratamento térmico de calcinação

enquanto que estes resultados não são observados para a titânia sol-gel que apresentaram volume específico de poros bem menores, cerca de 10 vezes menor do que os demais catalisadores, independente do tratamento térmico de calcinação. A titânia sol-gel, não calcinada, apresenta um diâmetro médio de poros maior do que aquele obtido para a titânia comercial, também não calcinada. O volume de poros do catalisador sol-gel é significativamente maior do que aquele obtido para o similar suportado. Desta forma, os resultados obtidos permitem comprovar que o método sol-gel é eficiente em produzir catalisadores com alta área superficial específica e, com volume específico elevados.

Análise termogravimétrica (ATG)

Os perfis de calcinação do catalisador suportado e do respectivo óxido usado como suporte, mostram que não ocorreram perdas significativas de massa com o aquecimento programado da amostra, evidenciada pela ausência de picos nos perfis de ATG/DATG. A perda percentual de massa observada para cada catalisador pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida durante a preparação dos catalisadores e durante a manipulação das amostras. As perdas percentuais de massas, observadas foram de 1,5% para a TiO₂, e 2,2% para o catalisador 1%Ag/TiO₂ suportado. Por outro lado, os perfis ATG/DATG de calcinação dos catalisadores preparados pelo método sol-gel mostram a presença de vários picos, indicando que ocorreu perda de massa em diferentes regiões de temperatura, região de baixas temperaturas, entre 100°C e 180°C, e região de altas temperaturas, entre 300°C e 450°C, sendo de 19,4% para o TiO₂ e 27,7% para o 1%Ag/TiO₂. De fato, o catalisador sol-gel antes da etapa de calcinação contém os solventes usados na preparação do catalisador e os resíduos orgânicos derivados destes solventes e de grupos alcóxidos dos materiais iniciais. Estes solventes e resíduos orgânicos são eliminados com tratamentos térmicos, o que explica o aparecimento de picos em diferentes regiões de temperatura. Desta forma, os picos que aparecem na região de baixas temperaturas correspondem à perda de água adsorvida na superfície dos catalisadores, à perda de água das intercâmbias e etanol adsorvidos na matriz gelatinosa. Os picos que aparecem na região de altas temperaturas podem ser atribuídos à eliminação de cloro, proveniente do sal precursor e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente resíduos de dióis, usados na preparação dos catalisadores, conduzindo à formação de óxidos e óxidos mistos (8). Portanto, os resultados obtidos com a análise ATG complementam aqueles obtidos na determinação da área B.E.T. expostos anteriormente, em que a alta área superficial específica obtida para os catalisadores sol-gel pode ser atribuída à eliminação, com tratamentos térmicos, dos resíduos orgânicos química e firmemente ligados no gel seco.

Redução à temperatura programada (RTP).

Os perfis de RTP obtidos para a titânia comercial e sol-gel mostram claramente a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, o que num primeiro instante poderia indicar que nestas condições estariam livres de qualquer tipo de contaminantes e livre de cloro, o qual poderia liberar-se na forma de HCl (8). No entanto, esse comportamento para a TiO₂ é considerado um tanto anômalo, por tratar-se de um óxido redutível. O catalisador suportado 1%Ag/TiO₂, por sua vez, apresentou dois picos largos de redução e de pequena intensidade. Os picos de redução observados correspondem a duas espécies diferentes de prata sobre a titânia em diferentes estados de oxidação, ocorrendo provavelmente a formação de uma espécie do tipo titanato de prata (prata estabilizada na superfície do catalisador por interação com o suporte titânica) a qual seria reduzida no segundo pico. Por outro lado, o catalisador sol-gel 1%Ag/TiO₂ apresentou um único pico de redução de baixa intensidade com máximo de temperatura em aproximadamente 200°C, que pode ser associado à redução de uma espécie oxidada de prata, Ag⁺¹ → Ag⁰, que não apresenta interação com o suporte.

Difração de Raios X

As Figuras 1 e 2 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos com a difração de raios x para os catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 4 horas. Os picos observados para os catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ foram comparados com dados padrões publicados pela JCPDS (1995).

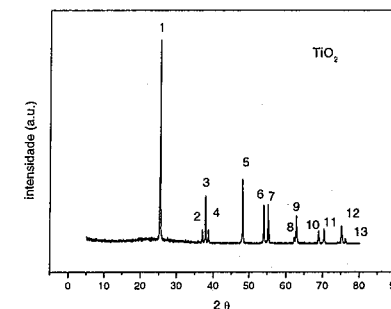


Figura 1. Difratograma de raio-x do TiO₂, calcinado a 200°C por 4 horas.

Para o catalisador TiO₂ comercial pode-se observar, uma definição das regiões cristalinas da TiO₂ na forma anatase, com o aparecimento de espécies do tipo Ti₉O₁₇. Para o catalisador suportado 1%Ag/TiO₂, observou-se dois pequenos picos característicos da TiO₂ na forma cristalina rutile, além dos picos observados no difratograma do TiO₂, ou seja, predominância da fase anatase. Observa-se ainda o aparecimento de um pico de baixa intensidade característico da prata. Contudo, é

importante ressaltar que existe uma dificuldade em se identificar a Ag e a sua interação com a TiO_2 , uma vez que a mesma foi usada em pequenas quantidades para compor os catalisadores (1%) e o equipamento utilizado apresenta limites de identificação e quantificação.

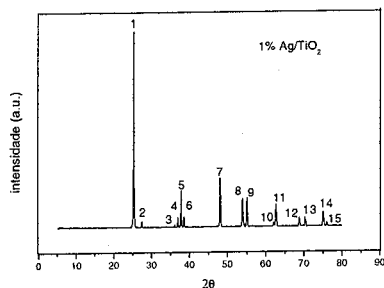


Figura 2. Difratoograma de raio x do 1%Ag/TiO₂ calcinado a 200°C por 4 horas.

As Figuras 3 e 4 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos para os catalisadores sol-gel TiO_2 e 1%Ag/TiO₂, calcinados a 200°C por 4 horas. De acordo com o difratograma os catalisadores sol-gel apresentam-se praticamente amorfos, com apenas alguns picos característicos da fase cristalina anatase. Resultados similares foram obtidos com a TiO_2 xerogel (13).

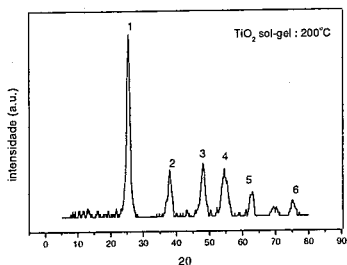


Figura 3. Difratoograma de raios x do TiO_2 sol-gel, calcinado a 200°C por 4 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas para os catalisadores 1% Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente e para o óxido comercial TiO_2 , calcinados a 200°C por 4 horas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias para o catalisador de 1%Ag/TiO₂, foram obtidas para um aumento de 6000 vezes enquanto que para o TiO_2 as micrografias foram obtidas para um aumento de 7000 vezes. Observa-se que a titânia apresenta claramente uma estrutura superficial de baixa porosidade, confirmando os

resultados obtidos por meio da determinação da área B.E.T., e que a adição de prata na titânia não provocou modificações aparentes, na faixa de ampliação estudada, na morfologia do catalisador e o que se observa é a mesma estrutura porosa da titânia.

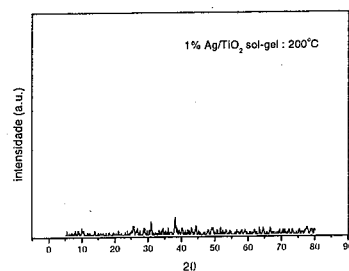


Figura 4. Difratoograma de Raio-X do 1%Ag/TiO₂ sol-gel, calcinado a 200°C, por 4 horas.

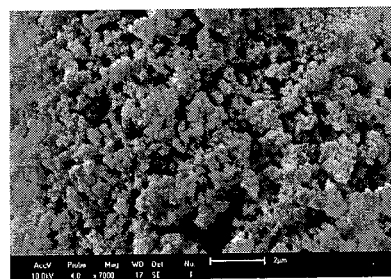


Figura 5. Micrografia do 1%Ag/TiO₂ Suportado Calcinado a 200°C por 4 horas, aumento de 6000 vezes.

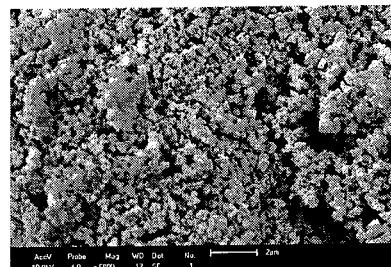


Figura 6. Micrografia do TiO_2 , Calcinado a 200°C por 4 horas, aumento de 7000 vezes.

As Figuras 7 e 8 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas para os catalisadores TiO_2 e 1%Ag/TiO₂ preparados pelo método sol-gel, calcinados a 200°C por 4 horas em atmosfera de ar sintético. Observa-se por meio das fotografias que a titânia sol-gel apresenta uma estrutura superficial semelhante a da TiO_2 comercial,

com os cristais formando grandes aglomerados. Por outro lado, o catalisador 1%Ag/TiO₂ sol-gel aparenta possuir uma estrutura mais rígida e menos porosa do que a titânia pura, o que pode ser notado por meio dos contornos de seu relevo estrutural, transmitindo a impressão de ser formado por um único bloco. Devido às limitações do equipamento não foi possível identificar a presença do metal (Ag) nos catalisadores. A análise permitiu apenas visualizar a morfologia dos óxidos que compõem a superfície dos catalisadores se encontram em maiores quantidades.

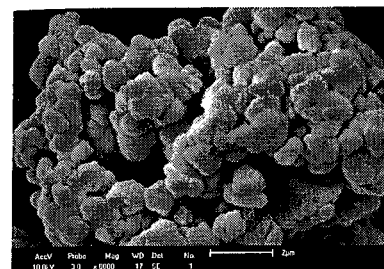


Figura 7. Micrografia do TiO_2 , Calcinado a 200°C por 4 horas, aumento de 6000 vezes.

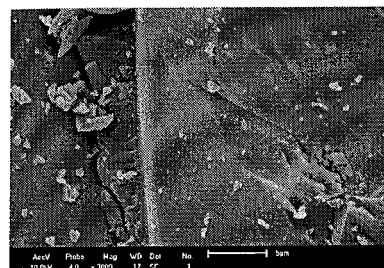


Figura 8. Micrografia do 1%Ag/TiO₂ Suportado, Calcinado a 200°C por 4 horas, aumento de 6000 vezes.

Conclusões

O método sol-gel é eficiente em produzir catalisadores com áreas superficiais específicas e volume de poros elevados. O método sol-gel produz catalisadores que apresentam uma boa dispersão e homogeneidade química, com área superficial específica cerca de 20 vezes maior do que os catalisadores suportados, preparados pelo método da impregnação do metal em suportes de baixa porosidade. Desta forma, os catalisadores sol-gel apresentam uma estrutura porosa enquanto que os catalisadores suportados e o suporte titânia são praticamente de baixa porosidade, o que pode ser confirmado pelas análises de MEV.

Assim, dependendo do método de preparação, pode-se produzir materiais sólidos com área superficial e estrutura porosa controláveis. Pelo método sol-gel área superficial e porosidade elevadas; pelo método da impregnação: área superficial e porosidade baixas.

Os resultados de DRX mostram que o método sol-gel produz materiais amorfos, diferentemente daqueles obtidos pelo método da impregnação, que apresentaram alta cristalinidade, com predominância da fase cristalina anatase.

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. J.M. Herrmann *Catalysis Today*, **1999**, 53, 115
2. M. Saquib, M. Muneer, *Dyes and Pigments*, **2002**, 53, 237.
3. R. T. Pelegrini, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
4. P. Peralta-Zamora, A. Kunz, S. G. Moraes, *Chemosphere*, **1999**, 38, 835.
5. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 342.
6. A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 735.
7. C.B. Rodella, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2001.
8. O. A. A. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
9. J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmenes, A. Vazquez, A. Garcia-Ruiz, X. Bokhimi, *Catalysis Today*, **2001**, 68, 21.
10. J. G. Alonso, C. G. Alonso, N. P. Povh, O. A. A. Santos, In: Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Mérida-Yucatán-México, vol.1., Setembro.
11. F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, In: Preparation of Catalysts IV, Delmon, B.; Grange, P.; Jacobs, P. A. and Poncelet, G., Elsevier (ed.), Amsterdam, **1987**, 45-54.
12. K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2000**, 25, 239.
13. Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun, W. Bingku *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1997**, 108, 235.



Síntese de MCM-41 Apresentando Diferentes Tamanhos de Poros e Propriedades Ácidas

Wanderson Vittorazzi Fasolo, Francisco dos Santos Bastos, Willian Melo Poubel, Diogo Ribeiro Costa e Lindoval Domiciano Fernandes*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, km7, Seropédica - RJ, 23890-000, Fax: 5521-2682-1865, e-mail: lindoval@ufrj.br.

Resumo-Abstract

Amostras da peneira molecular mesoporosa MCM-41 apresentando diferentes diâmetros de poros foram preparadas partindo-se de um gel com a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,12 CTABr: 0,28 TMAOH:100 H₂O. O diâmetro dos poros das amostras foi controlado variando-se o tempo e a temperatura de síntese. Das amostras preparadas, 3 foram selecionadas para funcionalização. Assim, 15, 30 e 45% (em base mássica) de ácido tungstenofosfórico foram incorporados sobre estas amostras por impregnação úmida. As amostras funcionalizadas foram avaliadas cataliticamente na reação de craqueamento do cumeno a 250°C. Foi observado que estas amostras eram ativas para o craqueamento do cumeno, porém apresentavam uma taxa de desativação muito acentuada.

MCM-41 mesoporous molecular sieves presenting different pore diameters were prepared from a gel having the following molar composition: 1.0 SiO₂:0.12 CTABr: 0.28 TMAOH:100 H₂O. The pore diameter of the samples were controlled by varying synthesis time and temperature. Among the samples that were prepared, three were chosen for functionalization. Then, 15, 30 and 45wt% of tungstenofosphoric acid was incorporated on these samples by wet impregnation. Functionalized Si-MCM-41 samples were catalytically evaluated by the cumene cracking reaction at 250°C. It could be observed that these samples were active for cumene cracking but presented high deactivation rate.

Introdução

As peneiras moleculares microporosas de forma geral, e as zeólitas em particular, são importantes catalisadores e adsorventes. Sua utilização, no entanto, está restrita a processos em que moléculas relativamente pequenas estão envolvidas, devido ao tamanho de seus poros de até cerca de 8 Å. A busca de novos materiais, apresentando propriedades de peneiras moleculares e poros em uma faixa de diâmetros mais alta, levou à descoberta pelos cientistas da Mobil em 1992 de uma família de materiais denominada de M41S (1). Estes novos materiais apresentam diâmetros de poros bem definidos na faixa de 20-100 Å arranjados uniformemente no espaço.

A MCM-41, um dos membros dessa família, possui um arranjo hexagonal de poros uniformes e bem definidos, com canais lineares constituídos por uma matriz de sílica

(2-4). Além disso, apresentam área superficial superior a 700 m²g⁻¹, alta porosidade e elevada capacidade adsorção. Devido aos seus poros de diâmetros bem definidos, permitem a difusão seletiva de moléculas em seu interior. Além disto, a funcionalização destes materiais para gerar centros ácidos permite a sua utilização para promover reações orgânicas envolvendo a formação de carbocátions.

O potencial de uso de materiais mesoporosos em catálise abrange uma grande gama de processos químicos industriais, tais como: a alquilação, isomerização e desproporcionamento de hidrocarbonetos (4), entre outros. A utilização destes materiais em substituição aos catalisadores ácidos homogêneos clássicos, como H₂SO₄, HF e AlCl₃, se deve, entre outros fatores, à sua baixa ação corrosiva, facilidade de separação do produto final, baixa

periculosidade, facilidade de manejo e possibilidade de regeneração (4). Entretanto, a Si-MCM-41 praticamente não apresenta acidez, limitando a sua utilização direta em catálise (5). Porém, estes materiais, devido à sua elevada área superficial, são excelentes suportes para catalisadores ácidos (6), como o ácido tungstenofosfórico (7-13).

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da funcionalização de amostras de Si-MCM-41, tornando-as ativas em catálise ácida. Para tal, foi incorporado ácido tungstenofosfórico sobre as amostras de Si-MCM-41 apresentando diferentes tamanhos de poros e as amostras resultantes foram avaliadas na reação de craqueamento do cumeno.

Experimental

Síntese das Amostras de Si-MCM-41

Foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese das amostras de Si-MCM-41 e sua funcionalização: sílica pirolisada (Aerosil 200, Degussa), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH 25%, Aldrich), brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, Vetec) e ácido tungstenofosfórico (HPW, Vetec).

Em uma síntese típica, baseada no procedimento de Corma *et al.* (5-6), 0,63 g de sílica pirolisada foram dissolvidas em 6,32 g de solução 25% de TMAOH e 2,72 g de CTABr foram dissolvidos em 107,22 g de água deionizada. A solução de sílica foi adicionada na solução de CTABr, sendo a mistura agitada por 30 min 3,1 g de sílica amorfa foram adicionados sobre a suspensão resultante. Após 15 min de agitação, o gel formado, que apresentava a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂: 0,12 CTABr: 0,28 TMAOH: 100 H₂O, foi colocado em autoclaves de Teflon e aço e aquecido a 100, 135 ou 150°C por um determinado período de tempo (1-20 dias). Após esse tempo, o material sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco em estufa por uma noite. Por fim, a amostra obtida foi calcinada em ar sob condições estáticas a 540°C por 6 h a uma taxa de aquecimento de 0,5°C.min⁻¹ com patamares de 60 min cada a 150 e 350°C.

As amostras foram denominadas MX(T,t), onde X é igual a A, B ou C para razões molares SiO₂/Al₂O₃ iguais a 100, 50 e 26, respectivamente. T se refere a temperatura de síntese e t ao tempo.

Incorporação do Heteropoliácido

Sobre as amostras de Si-MCM-41 preparadas, 15, 30 e 45% (em massa) de ácido tungstenofosfórico foram incorporados via impregnação úmida (10-13). Para tal, 1 g da amostra de Si-MCM-41 foi suspensa em uma solução contendo a quantidade adequada de ácido dissolvido em 10 cm³ de água deionizada e a suspensão obtida foi agitada por 4 horas. Após esse tempo, a amostra foi filtrada e seca em estufa.

Caracterização das Amostras

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras foram obtidos utilizando-se um difratômetro Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15 A. A varredura foi feita de 4 a 50° (2θ) com intervalos de 0,05° e tempo de aquisição de 2 s.

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K utilizou-se um aparelho ASAP2000 da Micromeritics. Antes das medidas, as amostras foram pré-tratadas a 300°C por 3 h, sob vácuo. A partir destas isotermas, a área superficial específica foi calculada pelo método BET, enquanto que o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelos métodos t e Brockhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill (Equação 1) para descrever a espessura estatística do filme (14), respectivamente. No método t, a Equação (2), sugerida por Kruk *et al.* (15), foi utilizada para correlacionar a espessura estatística do filme com a pressão relativa. Na determinação da distribuição de diâmetro de poro foi utilizado o ramo da adsorção da isoterma.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\alpha}{r^3} \quad (1)$$

$$t = \left\{ \frac{60,65}{0,03071 - \log(P/P_0)} \right\}^{0,3958} \quad (2)$$

Avaliação Catalítica

As amostras foram avaliadas cataliticamente utilizando-se a reação de craqueamento de cumeno a 250°C em um reator tubular de vidro. Antes da reação, o catalisador foi ativado submetendo-o a uma calcinação a 300°C, sob uma vazão de 80 cm³.min⁻¹ de nitrogênio, por 60 min, sendo o aquecimento feito a 8°C.min⁻¹ com dois patamares de 30 min cada a 100 e 200°C. A alimentação foi feita por borbulhamento de nitrogênio pelo reagente através de um saturador mantido a temperatura ambiente. Os produtos foram analisados por um cromatógrafo a gás equipado com coluna capilar HP-INNOWax de 60 m de comprimento e um detector de ionização de chama.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de MCM-41 calcinadas obtidas na síntese a 100, 135 e 150°C por vários períodos de tempo, partindo-se de um gel com a seguinte composição molar: 1,0 SiO₂:0,12 CTABr:0,28 TMAOH:100 H₂O. Nesta figura pode-se observar que as amostras obtidas em tempos de síntese mais longos a 100°C apresentam difratogramas com picos mais estreitos e de maior

intensidade. Isto indica que amostras mais ordenadas são obtidas em maiores tempos de síntese. Comparando-se os difratogramas das amostras sintetizadas durante o mesmo tempo, mas em temperaturas diferentes nota-se que amostras mais ordenadas são obtidas em temperatura mais altas. Pode-se observar pela Figura 1 que o pico de difração (100) se desloca para ângulos mais baixos com o aumento da temperatura ou do tempo síntese, indicando um aumento do tamanho da cela unitária. Esta observação pode ser confirmada na Tabela 1, onde são apresentados os valores da distância interplanar $d_{(100)}$ para algumas das amostras obtidas em condições diferentes de síntese. Nesta tabela podemos notar que esta distância variou de 37,7 Å, para a amostra obtida a 100°C por 24 horas até 59,6 Å para a amostra sintetizada a 150°C por 48 horas.

Não foram observadas diferenças significativas nos difratogramas das amostras obtidas quando a razão molar H_2O/SiO_2 foi variada entre 26-100, mantendo-se as demais condições (tempo e temperatura de síntese) constantes.

A adsorção de N_2 sobre as amostras de MCM-41 obtidas resultou em isotermas do tipo IV, com a presença de histerese. Todas as amostras de MCM-41 apresentavam um degrau de adsorção para pressões relativas intermediárias ($P/P_0 = 0,3-0,6$) muito pronunciado, indicando a presença de mesoporos com diâmetro uniforme. As amostras obtidas a temperaturas mais altas e/ou em um tempo de síntese mais longo apresentaram este degrau situado em valores mais altos de pressão relativa, indicando que os mesoporos apresentavam diâmetros maiores. Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização textural obtidos a partir destas isotermas. Nesta, observa-se que o diâmetro de poro segue a mesma tendência observada em relação à distância interplanar $d_{(100)}$, ou seja, aumento do diâmetro com o aumento do tempo e da temperatura de síntese, como esperado. Também podemos notar um aumento da espessura da parede dos poros com o

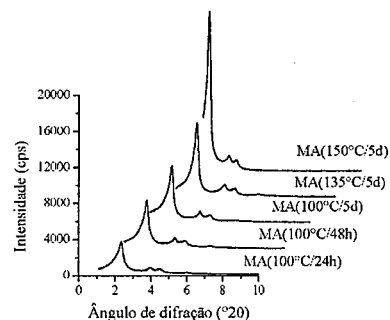


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras calcinadas de MCM-41, sintetizadas a 100-150°C por diferentes períodos de tempo (1-5 dias) a partir de um gel apresentando razão molar H_2O/SiO_2 igual a 100.

aumento do tempo e da temperatura de síntese. Nestas isotermas, após o degrau de adsorção devido aos mesoporos primários, observa-se que a quantidade adsorvida permanece praticamente constante, indicando ausência de mesoporosidade secundária.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os difratogramas das amostras MA(150°C/48h) e MA(100°C/5d) após a impregnação com o ácido tungstenofosfórico. Nestas figuras observa-se que a amostra sintetizada a temperatura mais alta praticamente não sofreu perda do grau de ordenamento com a impregnação do heteropoliácido. No entanto, a amostra M(100°C/5d) sofreu uma perda acentuada da cristalinidade quando impregnada com 45% de heteropoliácido e uma perda parcial de ordenamento para os outros teores (Figura 3). Isto indica que a amostra M(150°C/48h) possuía maior resistência às condições de impregnação, provavelmente

Tabela 1. Caracterização das amostras de MCM-41 por difração de raios X e adsorção do nitrogênio

Amostra	Distância interplanar $d_{(100)}$ (Å)	Área superficial BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)		Diâmetro de poros (Å)		Espessura da parede (Å)
			t-plot	BdB ^(a)	t-plot	BdB ^(a)	
MA(100°C/24h)	37,7	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)
MA(100°C/15d)	40,1	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)	nd ^(b)
MA(135°C/5d)	40,9	911	0,72	0,93	32,0	32,3	14,9
MA(150°C/24h)	50,1	785	0,78	1,08	38,7	39,1	18,7
MA(150°C/48h)	59,6	723	0,80	1,03	45,0	46,1	22,7

(a) Broekhoff-deBoer utilizando a equação de Frenkel-Halsey-Hill

(b) não determinado

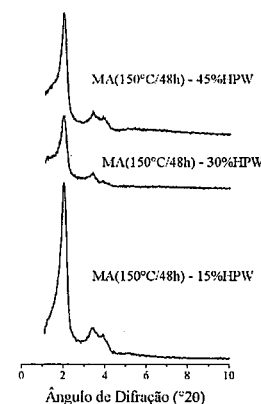


Figura 2. Difratogramas de raios X da amostra MA(150°C/48h) impregnadas com 15, 30 e 45% de heteropoliácido.

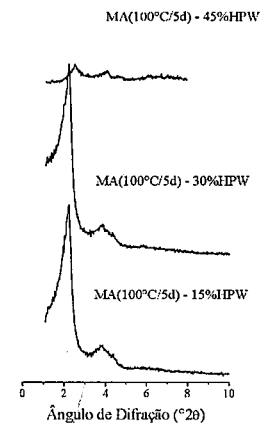


Figura 3. Difratogramas de raios X da amostra MA(100°C/5d) impregnadas com 15, 30 e 45% de heteropoliácido.

devido à maior espessura de suas paredes (Tabela 1).

Inicialmente, algumas amostras de Si-MCM-41 foram testadas como catalisadores para o craqueamento de cumeno a 250°C a uma velocidade espacial de cerca de $1,0 g_{cum}^{-1}h^{-1}$. Conversões de cumeno menores que 1% indicaram que estas amostras não apresentavam atividade significativa.

A seguir foram testadas as amostras de Si-MCM-41 funcionalizadas por impregnação com ácido tungstenofosfórico. Nas Figuras 4, 5 e 6 são apresentados os resultados de conversão de cumeno para a formação de leves (craqueamento) e de pesados (desproporcionamento e alquilação) sobre as amostras preparadas a partir da

MA(150°C/48h), MA(135°C/5d) e MA(100°C/5d), respectivamente.

Observa-se nestas figuras que as amostras preparadas a partir da MA(150°C/48h) tiveram uma atividade catalítica inicial mais elevada para o craqueamento, porém desativavam muito rapidamente. Este comportamento foi independente da quantidade de heteropoliácido incorporada a amostra. Esta maior atividade da MA(150°C/48h) provavelmente se deve ao seu maior tamanho de poros.

Comparando-se as amostras MA(150°C/48h) apresentando diferentes teores de heteropoliácido incorporado observam-se atividades semelhantes. Isto provavelmente se deve a uma compensação do efeito da maior quantidade de sítios ácidos pelo maior bloqueio dos poros quando quantidades maiores de heteropoliácido são incorporadas.

Na Figura 6 observa-se que a amostra contendo o maior teor de heteropoliácido foi a mais ativa apesar de seu difratograma de raios X indicar um colapso considerável da estrutura.

Pelas Figuras 4-6 observa-se que a atividade das amostras para a formação de pesados reduz mais lentamente em função do tempo de campanha do que a atividade para o craqueamento.

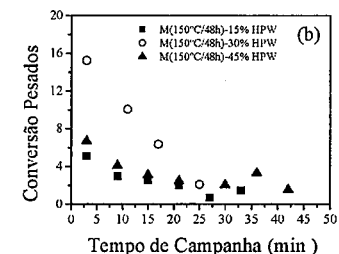
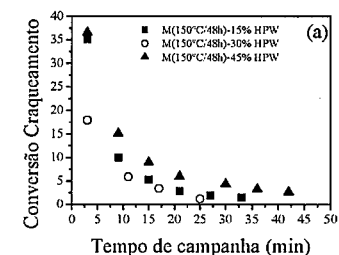


Figura 4. Atividade para o craqueamento (a) e para a formação de pesados (b) em função do tempo de campanha para as amostras preparadas a partir da MA(150°C/48h).

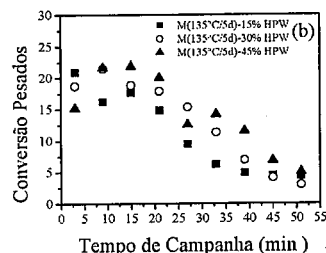
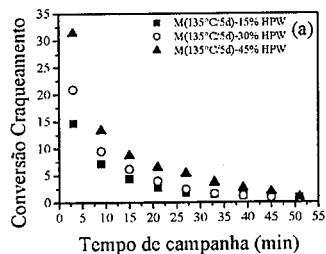


Figura 5. Atividade para o craqueamento (a) e para a formação de pesados (b) em função do tempo de campanha para as amostras preparadas a partir da MA(135°C/48h).

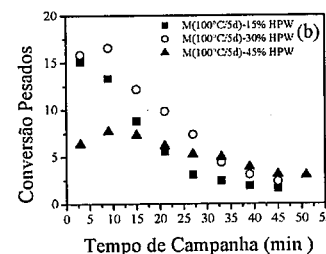
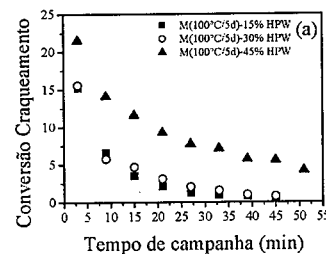


Figura 6. Atividade para o craqueamento (a) e para a formação de pesados (b) em função do tempo de campanha para as amostras preparadas a partir da MA(135°C/54).

Conclusões

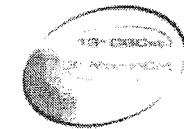
Foram obtidas amostras de Si-MCM-41 apresentando diferentes valores para a distância interplanar e, conseqüentemente, para o diâmetro de poro por reestruturação hidrotérmica. Estas amostras, após sua funcionalização por impregnação com ácido tungsteno-fosfórico se mostraram ativas para o craqueamento do cumeno a 250°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPq pelas bolsas de Iniciação Científica. WVF agradece à FAPERJ pela bolsa de mestrado. Agradecemos também ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRRJ pelas análises por DRX.

Referências Bibliográficas

1. J.S. Beck *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
2. S. Biz & M.L. Occelli, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *27*, 329.
3. U. Ciesla & F. Schüth, *Microp. Mesop. Materials* **1999**, *27*, 131.
4. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
5. A. Corma *et al.*, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2123.
6. F.S. Bastos *et al.*, in *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 28.
7. R. Tismaneanu *et al.*, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *171*.
8. J. Cejka *et al.*, *Microp. Mesop. Materials* **2001**, *44-45*.
9. C. Perego *et al.*, *Catalysis Today*, **2002**, *73*.
10. D. McIntosh *et al.*, *Microp. Mesop. Materials* **2000**, *37*.
11. A. Ghanbari-Siahkali *et al.*, *App. Catal. A. Gen.*, **2000**, *192*.
12. P.A. Jalil *et al.*, *Appl. Catal. A. Gen.* **2004**, *257*.
13. P.A. Jalil *et al.*, *Appl. Catal. A. Gen.* **2001**, *207*.
14. W.W. Lukens; P. Schmidt-Winkel; D. Zhao; J. Feng; G.D. Stucky *Langmuir*, **1999**, *15*, 5403.
15. M. Kruk; M. Jaroniec; A. Sayari, *Langmuir*, **1997**, *13(23)*, 6267.



Síntese de Surfactantes Altamente Biodegradáveis pela Transesterificação de Ésteres de Ácidos Graxos com Sacarose

Alexandra Lindner*, Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, SP – Brasil

alindner@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Diferentes condições reacionais foram testadas na síntese de ésteres graxos de sacarose. Os ésteres graxos metílicos foram preparados a partir de óleo de soja por catálise básica ou a partir de ácidos graxos puros, como palmítico, esteárico e oléico, por catálise ácida. Estes ésteres foram submetidos a reações de transesterificação com sacarose na presença de catalisadores inorgânicos ou enzimáticos. As reações com catalisadores inorgânicos são muito mais rápidas, mas melhores rendimentos e seletividades foram obtidos quando lipases e solventes foram utilizados.

Different conditions of synthesis were examined for the sucrose fatty acid esters. The methyl fatty acid esters were prepared from soybean oil by basic catalysis or from pure fatty acids, as palmitic, stearic and oleic ones, by acid catalysis. These esters were submitted to the transesterification with sucrose in the presence of inorganic or enzymatic catalysts. Reactions conducted with inorganic catalysts are very much faster, however, better yields and improved selectivities for monoesters were achieved in the presence of lipases and solvents.

Introdução

Os surfactantes constituem uma importante classe de substâncias encontradas em artigos de higiene e limpeza, cosméticos, alimentos, bebidas e medicamentos. Como alternativa aos surfactantes clássicos, existem os ésteres graxos de açúcares de baixos índices de substituição. São tensoativos não-iônicos, biodegradáveis tanto em meio aeróbico como anaeróbico (i), aplicados como emulsificantes de misturas óleo/água, estabilizantes, conservantes e agentes antimicrobianos (ii) que podem ser obtidos a partir de recursos renováveis pela transesterificação de ésteres graxos metílicos com sacarídeos. Os ésteres graxos são obtidos pela transesterificação de óleos vegetais com álcoois (iii). No Brasil, o óleo mais abundante é o de soja, e o sacarídeo, sacarose (açúcar de cana).

As reações de transesterificação são reações lentas, reversíveis, que podem ser aceleradas por catalisadores ácidos, básicos, enzimáticos, pelo aumento da temperatura e da razão entre os substratos. Como ácidos podem ser utilizados o sulfônico (iv), o sulfúrico e o clorídrico (v); entre as bases estão os alcóxidos (vi),

hidróxidos (vii) e carbonatos (viii) de metais alcalinos e bases nitrogenadas (ix,x). As enzimas utilizadas nestas reações normalmente são lipases. Um grande apelo ao uso industrial de lipases deve-se a condições brandas de reação e pela obtenção de produtos mais "limpos".

No presente trabalho são mostrados resultados das reações de transesterificação de sacarose com ésteres metílicos graxos catalisadas por uma zeólita ácida (β), hidróxido de sódio, carbonato de potássio e lipases suportadas em resinas acrílicas, na presença e ausência de solventes (acetona ou *tert*-butanol). Também foram realizadas algumas reações com glicose como substrato hidrofílico.

Experimental

Síntese dos ésteres metílicos.

Aproximadamente 10,0 g de óleo de soja Liza (31 mmol em ésteres), 10,0 g de metanol (310 mmol) e 5 mol% de NaOH permaneceram sob agitação e refluxo por 5 h. Ao final, a fase metanólica da reação foi acidificada (pH próximo a 6) com HCl(aq) 0,5 M. Extraiu-se com hexano e água, sendo que a fase orgânica foi seca

com $MgSO_4$, filtrada, o solvente evaporado à vácuo e os ésteres metílicos destilados a vácuo em Kugelrohr (180 °C, 10 mbar).

Preparou-se HCl metanólico anidro gotejando-se aproximadamente 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) sobre um volume aproximadamente igual de HCl, produzindo HCl gasoso que foi absorvido em 150 mL de metanol. Aproximadamente 20 g dos ácidos graxos foram agitados por 30 min no álcool acidificado à temperatura ambiente. O produto foi isolado por extração hexano/água lavando-se a fase orgânica até a neutralidade. A fase orgânica foi seca com $MgSO_4$, filtrada, o solvente evaporado à vácuo e o produto destilado em Kugelrohr (180 °C, 10 mbar).

Síntese dos ésteres de sacarose

Além dos ésteres metílicos sintetizados, foi utilizado o estearato de vinila (Aldrich). Os solventes e ésteres envolvidos na síntese foram secos com peneira molecular 5 Å; os açúcares (sacarose e glicose), os catalisadores K_2CO_3 , NaOH e zeólita β , foram macerados, secos sob vácuo (10 mbar) e aquecimento (100 °C) e mantidos em dessecador. Como catalisadores enzimáticos foram utilizados Novozym® 435 (*Candida antarctica*) e Lipozyme® TL IM (*Thermomyces lanuginosus*), constituídos de resina acrílica e lipases, ambos da Novozymes®.

As reações de sacarose (3,4 g) com ésteres vinílicos (3,0 g) utilizando catalisadores básicos (165 mg, 12 mol%) ou zeólita β (1,6 g de sacarose, 2,5 g de palmitato de metila e 0,2 g de catalisador) foram conduzidos sob agitação e vácuo de 30 mbar, a temperaturas de 105, 120 e 140 °C. Os períodos foram de 6 h para as reações catalisadas por base e 24 h para o ensaio com zeólita.

As reações enzimáticas foram conduzidas sob agitação à temperatura de 50 ou 60 °C, por períodos de 48 ou 72 h. Utilizou-se peneira Å 5 (-2 g em cada ensaio) e como solventes acetona ou *tert*-butanol. Ensaio sem solvente foram realizadas sob vácuo de 10 mbar.

As reações sem solvente tiveram seu conteúdo lavado com hexano e solução aquosa a 5% de NaCl à 40 °C, filtrado e ambas as fases foram coletadas num funil de separação. O hexano foi resfriado até 5-10 °C, os ésteres de maior índice de substituição foram precipitados, filtrados e lavados com hexano a frio. A fase aquosa foi tratada com *tert*-butanol a 50 °C para a remoção dos produtos de baixa substituição; a solução alcoólica foi seca com $MgSO_4$, adicionou-se metil-etil-cetona, filtrou-se e os solventes foram removidos em rota-evaporador.

As misturas das reações enzimáticas com solvente foram filtradas a vácuo entre 40 e 50 °C, separando-se os ésteres dos materiais sólidos insolúveis (açúcar, catalisadores e peneiras). O solvente do filtrado foi removido, adicionou-se metil-etil-cetona, resfriou-se à 5-10 °C e os produtos de baixo índice de substituição foram precipitados, filtrados e lavados com metil-etil-cetona a frio. O solvente desta 2ª solução filtrada foi removido; adicionou-se hexano e resfriou-se a 5-10 °C para a precipitação dos produtos de maior índice de

substituição, que foram filtrados e lavados com hexano a frio.

Caracterizações e quantificações

O rendimento da síntese dos ésteres metílicos de soja foi calculado a partir do espectro de ressonância magnética nuclear de 1H (9). Os ésteres metílicos puros foram pesados após a destilação em Kugelrohr.

Os produtos de transesterificação com sacarose foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e espectroscopia na região do infravermelho. A quantificação foi feita pela massa isolada dos produtos de médios e baixos índices de substituição e os para os rendimentos, os ésteres de sacarose de média substituição foram considerados diésteres e os de baixa, monoésteres. Os ésteres de baixo índice de substituição foram caracterizados pela redução da tensão superficial da água e concentração micelar crítica.

Resultados e Discussão

Síntese de ésteres metílicos

Os espectros de infravermelho da Fig. 1 (A e B) mostram a formação dos ésteres metílicos a partir do óleo de soja através do deslocamento do $\nu_{C=O}$ de 1750 cm^{-1} para 1744 cm^{-1} e pelo aparecimento da banda 1437 cm^{-1} para δ_{C-H} de grupos metila (metoxila). Foram observadas ainda as bandas em 1197 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} de ν_{as} e δ_s C-C(=O)-O.

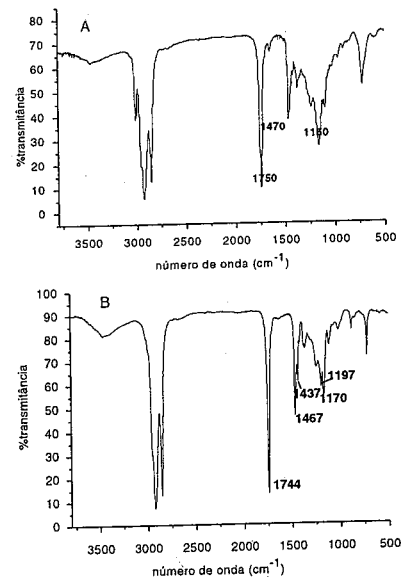


Figura 1. Espectros de infravermelho do óleo de soja (A), e dos ésteres metílicos obtidos a partir dele (B).

Os espectros de ressonância magnética nuclear mostrados na Fig. 3 (A e B) mostram o desaparecimento dos sinais dos hidrogênios do glicerol em 4,2 ppm e 4,5 ppm e o aparecimento do singlete dos hidrogênios das metoxilas em 3,7 ppm. Os ésteres palmítico, esteárico e oléico foram analisados também por RMN 1H . Todos os ésteres foram obtidos com rendimentos superiores a 95%.

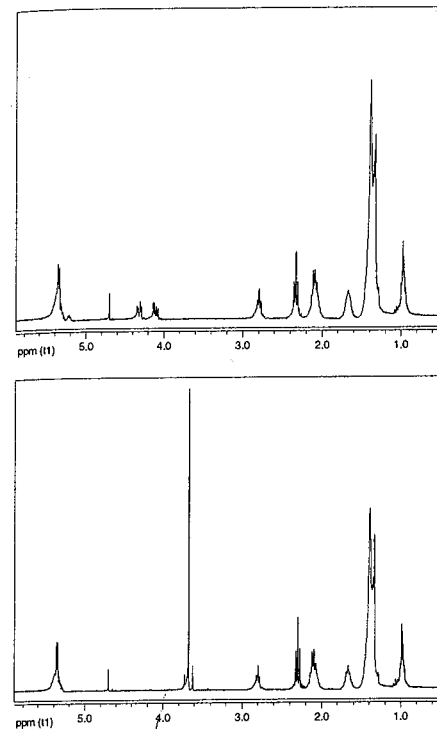


Figura 2. Espectros de ressonância magnética nuclear de 1H do óleo de soja (A) e dos ésteres metílicos obtidos a partir do mesmo (B).

Síntese dos ésteres de sacarose

Apesar das lipases apresentarem regioselectividades variáveis dependentes das condições de reação (xi), levam a substituições em posições semelhantes às reações catalisadas por bases (xii), como indicado na Fig. 3. As substituições ocorrem uma por vez. A utilização de enzimas normalmente favorece produtos de menor substituição.

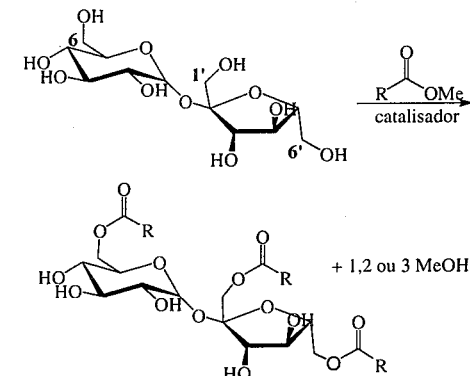


Figura 3. Substituições mais prováveis da sacarose na transesterificação.

Resultados das reações com catalisadores inorgânicos

As reações dos ésteres graxos com sacarídeos são mais difíceis de ocorrer do que aquelas para a formação dos ésteres metílicos. Tal fato deve-se à menor acidez dos hidrogênios dos sacarídeos em relação à acidez do hidrogênio metanólico, além de diferentes polaridades.

A Tab. 1 apresenta as condições de reação e os resultados dos ensaios por catálise inorgânica. Os ésteres vinílicos e o éster palmítico foram escolhidos após obter-se resultados inferiores com ésteres metílicos de soja. Ésteres vinílicos são mais reativos devido à formação de aldeído na transesterificação, o que minimiza a reação inversa e o éster palmítico tende a ser mais reativo por ser uma molécula menor. O ensaio I resultou no melhor rendimento entre os testes de catálise inorgânica. Contudo, foram gerados produtos de maior substituição em maior proporção do que para o ensaio II, que foi realizado a uma temperatura inferior; este apresentou menor rendimento com maior seletividade para monoésteres. O ensaio III, apesar de realizado com uma base mais forte, levou a um rendimento bastante inferior devido à degradação dos reagentes e formação do sal de ácido esteárico.

O ensaio IV, com um catalisador ácido heterogêneo, resultou num bom rendimento com maior seletividade para monoésteres, mas com tempo de reação maior. Ensaio com ácidos próticos e/ou apróticos homogêneos produziram açúcar invertido em função da fragilidade da ligação glicosídica. Sucroésteres dificilmente são produzidos pela esterificação direta dos ácidos graxos com a sacarose por catálise ácida, pois normalmente ocorre a hidrólise do açúcar. No entanto, catalisadores ácidos com características específicas podem ser ativos na reação.

Tabela 1. Reações de sacarose com ésteres graxos catalisadas por bases e zeólita β . (As reações foram realizadas sob vácuo de 30 mbar.)

Ensaio	Catal. (mol %)	Sac. (g)	Éster (g)	Tempo (h)	Temp. (°C)	Rend. (%)	Selet. Mono. (%)
I	K ₂ CO ₃ (12)	3,4	estearato de vinila (3,0)	6	140	20,9	53,2
II	K ₂ CO ₃ (12)	3,4	estearato de vinila (3,0)	6	105	16,1	61,8
III	NaOH (12)	3,4	estearato de vinila (3,0)	6	120	3,1	100
IV	Zeo β (0,2 g)	1,6	palmitato de metila (2,5)	24	120	17,4	66,4

Resultados das reações catalisadas por enzimas

A Tab. 2 mostra as condições e resultados para os ensaios realizados sob catalise enzimática.

O preparado Lipozyme[®] TL IM foi mais ativo frente aos ésteres metílicos de soja (ensaios 1 a 3) e ao oleato de metila (ensaio 4) do que a ésteres saturados puros (Foram obtidos rendimentos menores que 3%). A seletividade para monoésteres foi melhor reagindo-se os ésteres de soja com sacarose em relação às reações com glicose.

A glicose foi utilizada como substrato hidrofílico em alguns ensaios por ser uma molécula menor e mais solúvel em meio orgânico, portanto, mais reativa. Melhores rendimentos foram obtidos para os ensaios com glicose (2,3 e 6) comparando-se com os ensaios realizados com sacarose (1 e 5). Porém, os ésteres de sacarose estabilizam melhor emulsões óleo/água pois contém uma extremidade polar proporcionalmente maior.

O catalisador Novozym[®] 435 mostrou maiores atividades para reações com ésteres saturados. Reações com ésteres metílicos de soja ou oleato de metila não geraram produtos, provavelmente, ao bloqueio dos sítios ativos.

Melhores rendimentos e seletividades para monoésteres foram obtidos nos ensaios com solvente, o que pode ser observado comparando-se os resultados dos ensaios 2-3, 7-8 e 11-12.

O ensaio 9 teve melhor rendimento e seletividade se comparado ao 8. O éster vinílico, quando reage, libera o álcool vinílico que imediatamente tautomeriza-se a acetaldeído, desfavorecendo a reação inversa. No entanto, o acetaldeído deve ser removido (a vácuo) do meio de reação, pois é inibidor da atividade enzimática (xiii).

A proporção em massa entre os catalisadores enzimáticos e os substratos graxos não teve grande influência nos rendimentos. A baixa solubilidade dos açúcares é o maior fator limitante destas reações, o que também é mostrado pela baixa influência da concentração dos ésteres graxos (ensaios 10 e 11).

Caracterização dos ésteres de sacarose

O espectro da Fig. 4 mostra o ν_{OH} das hidroxilas da sacarose (~3420 cm⁻¹), a banda de $\nu_{C=O}$ deslocada com relação aos ésteres metílicos (de 1744 para 1734 cm⁻¹) e bandas mais intensas para os ν_{C-O} (~1300 a 1000 cm⁻¹). Os espectros dos produtos mais substituídos apresentam bandas de hidroxilas menos intensas e de metilenos (2928 e 2852 cm⁻¹) mais intensas.

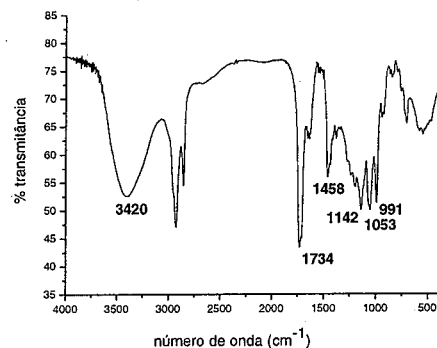


Figura 4. Espectro de infravermelho de ésteres de sacarose de baixo índice de substituição.

O espectro de ressonância de ¹³C da Fig. 5 mostra os sinais de ésteres insaturados de sacarose com baixo índice de substituição. Em 174,1 ppm encontra-se o sinal do carbono carboxílico e em 130,5 ppm dos carbonos vinílicos. Na região de 105 ppm a 61 ppm estão os sinais referentes aos carbonos da sacarose e abaixo de 35 ppm os carbonos não-funcionalizados dos ácidos graxos.

Tabela 2. Reações de sacarose e glicose com ésteres graxos catalisadas por enzimas.

Ensaio	Catal. (g)	Açúcar (g)	Éster (g)	Tempo (h)	Temp (°C)	Solv (mL) ^a	Catal/És ter. ^b	Rend. (%)	Selet. Mono. (%)
1	Lipozyme 0,15	1,00	ést. met. soja (1,80)	72	60	-	0,08	26,2	73,4
2	Lipozyme 0,15	0,55 ^c	ést. met. soja (0,90)	72	60	-	0,17	29,1	55,3
3	Lipozyme 0,15	0,55 ^c	ést. met. soja (0,90)	72	50	acetona (25)	0,17	30,1	71,2
4	Lipozyme 0,15	1,00	oleato metila (1,80)	72	60	-	0,17	23,2	68,2
5	Novo 435 0,30	1,00	estearato vinila (1,80)	48	60	-	0,17	10,6	59,7
6	Novo 435 0,30	0,53 ^c	estearato vinila (1,80)	48	60	-	0,17	14,0	69,3
7	Novo 435 2,0	2,00	estearato metila (4,00)	72	50	terc-but. (25)	0,50	12,0	70,3
8	Novo 435 2,0	2,00	estearato metila (4,00)	72	50	-	0,50	8,5	59,1
9	Novo 435 2,0	2,00	estearato vinila (4,00)	72	50	-	0,50	10,7	61,2
10	Novo 435 0,55	1,00	estearato vinila (1,80)	72	50	acetona (20)	0,60	14,1	73,4
11	Novo 435 0,55	1,00	estearato vinila (0,91)	72	50	acetona (20)	0,60	12,6	75,2
12	Novo 435 0,55	1,00	estearato vinila (0,91)	72	50	-	0,60	11,3	72,1

a - As reações sem solvente ocorreram sob vácuo de 10 mbar. b - Razão em massa. c - Glicose.

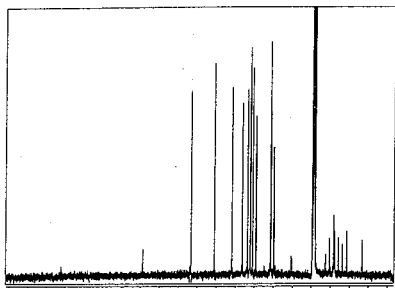


Figura 5. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C de ésteres de sacarose de baixa substituição.

A Fig. 6 mostra a atividade tensoativa dos ésteres de sacarose de baixa substituição. A tensão superficial da água foi baixada de 73 para aproximadamente 43 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. A princípio, a determinação da concentração micelar crítica (cmc) não seria possível, pois o produto isolado não é completamente puro (monoésteres com pequenas quantidades de di- e triésteres). Por isso foram construídas funções dependentes da concentração em massa do produto. Obtiveram-se as equações das retas referentes ao comportamento da solução antes e depois da formação de micelas, tendo-se encontrado uma cmc aproximada de 40, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

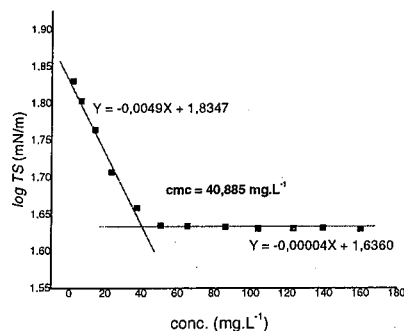


Figura 6. Variação da tensão superficial da água, função logarítmica, em função da concentração em massa dos ésteres de baixo índice de substituição. Determinação da concentração micelar crítica (cmc).

Conclusões

A catálise por K_2CO_3 mostrou-se mais eficiente para a produção de ésteres de sacarose se comparada à base mais forte, NaOH . O rendimento não foi superior a catálise por enzimas, mas o período de reação foi bastante inferior. A catálise pela zeólita β levou a um rendimento comparável aos outros catalisadores. O preparado Lipozyme® TL IM apresentou melhor desempenho para ésteres insaturados enquanto o Novozym® 435 para os saturados. Os rendimentos foram 30 e 14%, respectivamente. Os produtos obtidos por catálise enzimática são mais claros, inodoros e apresentam maior grau de pureza. O uso de solventes para as reações enzimáticas é vantajoso quanto aos rendimentos e seletividades para monoésteres. Por outro lado, processos sem solvente são interessantes não só ambiental e economicamente, mas também pela possibilidade de remoção do metanol à vácuo, que é recuperado puro e pode ser diretamente reutilizado na síntese de novos ésteres graxos.

Agradecimentos

À Capes, CNPq e a Coin pela bolsa concedida.

Referências Bibliográficas

- i. M. J. Donnelly; J. D. Bu'lock; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 284.
- ii. C. C. Akoh; *Crit. Rev. Food Sci. Nut.* **1995**, 35, 405.
- iii. U. Schuchardt; R. Sercheli; R. M. Vargas; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
- iv. R. Stern; G. Hillion; Eur. Patent 356 317 (Cl.C07C67), 1990; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, P58504k.
- v. B. Freedman; R. O. Butterfield; E. H. Pryde; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, 63, 1375.
- vi. A. W. Schwab; M. O. Baghy; B. Freedman; *Fuel* **1987**, 66, 1372.
- vii. H. A. Aksoy; I. Becerik; F. Karaosmanoglu.; H. C. Yamaz; H. Civelekoglu; *Fuel* **1990**, 69, 600.
- viii. U. Bajwa; G. S. Bains; *J. Food Sci. Tech.* **1987**, 24, 81.
- ix. U. Schuchardt.; R. M. Vargas; G. Gelbard; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 99, 65.
- x. D. H. R. Barton; J. D. Elliot; D. Géro; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* **1982**, 2085.
- xi. F. X. Malcata; H. R. Reyes; H. S. Garcia; C. G. Hill; C. H. Amundson; *Enzyme Microb. Tech.* **1992**, 14, 426.

- xii. M. Ferrer; M. A. Cruces; M. Bernabé; A. Ballesteros; J. F. Plou; *Biotech. Bioeng* **1999**, 65, 10.
- xiii. H. K. Weber; H. Stecher; K. Faber; *Biotech. Lett.* **1995**, 17, 803.



Síntese enzimática de hexadecanoato de etila utilizando planejamento experimental

Ana Paula de Alencar Vieira¹, Mônica Antunes P. da Silva^{1*} e Marta Antunes P. Langone²

¹Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, Lab 1 221, Cidade Universitária, CEP: 21949-900, RJ, RJ, Brasil, * e-mail: monica@eq.ufrrj.br

²Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua São Francisco Xavier 524, PHLC, sl 427, Lab. de Tecnologia Enzimática, CEP: 20599-900, RJ, RJ, Brasil, FAX (55) 21 2587-7227, e-mail: langonem@uerj.br

Resumo-Abstract

Hexadecanoato de etila, o éster monoalquílico de ácido graxo estudado neste trabalho, é um dos principais produtos obtidos na síntese de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos com etanol. A síntese de hexadecanoato de etila foi conduzida neste trabalho através da esterificação direta entre ácido palmítico e etanol, em meio sem solvente. A lipase comercial imobilizada (Lipozyme IM-20, Novo Nordisk) foi misturada aos reagentes, em reator batelada fechado com agitação constante, acoplado a um condensador. Os efeitos da razão molar ácido palmítico/etanol (0.16 a 1.84), da agitação (65 a 75°C) e da concentração de Lipozyme (0.48 a 5.52 % m/m) na taxa inicial de reação de hexadecanoato de etila foram determinados utilizando a técnica de planejamento experimental. Para um tempo total de reação de 2 horas as concentrações de ácido palmítico e hexadecanoato de etila foram monitoradas por cromatografia gasosa. O melhor resultado foi alcançado nas seguintes condições reacionais: razão molar ácido palmítico/etanol igual a 0.50, temperatura de 67°C e concentração de enzima de 4.50% (m/m).

Ethyl hexadecanoate, the fatty acid monoalkyl ester studied in this work, is one of the main products obtained in the biodiesel synthesis via esterification of fatty acids with ethanol. The synthesis of ethyl hexadecanoate was carried out by esterification of palmitic acid with ethanol in a solvent-free system. A commercial immobilized lipase (Lipozyme IM-20, Novo Nordisk) was mixed with the reagents, in a closed batch reactor with constant stirring and coupled with a condenser. The effects of palmitic acid/ethanol molar ratio (0.16 to 1.84), temperature (65 to 75°C) and Lipozyme concentration (0.48 to 5.52 % w/w) on the initial reaction rate of ethyl hexadecanoate were determined using an experimental design technique. For a total reaction time of 2 h the concentrations of palmitic acid and ethyl hexadecanoate were monitored by capillary gas chromatography. The best result was obtained under the following experimental conditions: palmitic acid/ethanol molar ratio of 0.50, temperature of 67°C, and enzyme concentration of 4.50% (w/w).

Introdução

Biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, preferencialmente, ésteres metílicos ou etílicos.

O biodiesel pode ser empregado como aditivo ao diesel de petróleo ou mesmo como substituto deste em motores do ciclo diesel. O biodiesel e o diesel fóssil possuem características semelhantes, especialmente em relação às propriedades combustíveis.

Recentemente, devido ao aumento dos preços dos derivados do petróleo, à instabilidade política e econômica das regiões produtoras de petróleo, à limitação das fontes de recursos naturais não renováveis, à crise ambiental, ao aumento da população do planeta e, conseqüentemente, ao aumento da demanda de energia, a

produção de biodiesel tem representado uma real fonte estratégica de energia renovável em substituição ao diesel fóssil.

Sob o ponto de vista ambiental, o biodiesel apresenta algumas vantagens sobre o diesel fóssil: é biodegradável, não é tóxico, não contém enxofre, não é corrosivo, é obtido a partir de fontes renováveis e não contribui para o efeito estufa. Os estudos sobre a utilização de biodiesel em motores do ciclo diesel indicaram uma grande redução nas emissões de enxofre, de monóxido de carbono (CO), de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), de partículas de carbono (fumaça) e de óxidos de enxofre (SOx). Além disso, por ser obtido a partir de óleos vegetais, que retiram mais dióxido de carbono da atmosfera durante a sua produção do que liberam durante

a sua posterior combustão, diminuem a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera, reduzindo o efeito estufa (1-2).

O processo industrial de produção de biodiesel consiste no aquecimento de óleos vegetais com um excesso de álcool, na presença de catalisadores inorgânicos (3). Esse processo químico é denominado de transesterificação ou alcoólise. Os catalisadores básicos mais utilizados incluem os hidróxidos alcalinos (NaOH, KOH), carbonatos e alcoxídeos de sódio e potássio (4). A grande vantagem do processo químico convencional é que os catalisadores não podem ser reutilizados após o término da reação, uma vez que são removidos juntamente com o glicerol, tornando a etapa de purificação deste subproduto mais difícil. Além disso, os óleos e as gorduras utilizados devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres (inferior a 1%), o que acarreta a utilização de óleos refinados, que são mais caros. Desta forma, o custo associado aos óleos e às gorduras utilizados é relativamente alto e constitui cerca de 80% do custo total da produção de biodiesel (5-6). Outro inconveniente é a ocorrência da reação parcial de saponificação em meio alcalino, que leva à formação de sabões, em presença de água e de ácidos graxos livres, que reduz o rendimento e dificulta a separação dos ésteres e do glicerol.

Uma alternativa promissora para a produção de biodiesel é a reação de esterificação direta de ácidos graxos com álcoois (metílico ou etílico) utilizando lipases. Neste processo, também é possível utilizar as borras ácidas (compostas principalmente por ácidos graxos livres) provenientes de óleos vegetais, que apresentam um custo muito menor do que o dos óleos refinados, viabilizando, portanto, o processo do ponto de vista econômico (6).

Analisando a composição química de vários óleos vegetais, verifica-se que o ácido palmítico é o ácido graxo de cadeia longa saturado encontrado em maior proporção. Da mesma forma, considerando a possibilidade de se utilizar as borras ácidas como matéria-prima para obtenção de biodiesel, este ácido também é o principal constituinte (42,8%) dessa mistura (6).

Normalmente, o álcool empregado na produção de biodiesel é o metanol, devido às vantagens técnicas e econômicas da transesterificação via metanol em relação à via etanol. No entanto, no Brasil, a via etílica pode representar uma alternativa mais atraente, considerando a oferta disseminada desse álcool em todo o território nacional. Os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol *versus* abastecimento de metanol, podem justificar a escolha da via etílica (7). Deve-se ressaltar também a questão ambiental, visto que o etanol é obtido a partir de biomassa, não contribuindo, portanto, para o efeito estufa; ao contrário do metanol,

que é obtido majoritariamente por via petroquímica, por conversão de matérias-primas fósseis (8).

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a síntese enzimática de biodiesel a partir da reação modelo de esterificação direta do etanol com ácido hexadecanoico (ácido palmítico), catalisada por lipase imobilizada, em meio sem solvente utilizando a técnica de planejamento experimental.

Experimental

Materiais

A lipase comercial imobilizada utilizada foi a Lipozyme IM-20 (lipase 1,3 específica de *Mucor miehei*, imobilizada em resina de troca iônica), gentilmente doada pela Novo Nordisk A/S (Bagsvaerd, Dinamarca). O hexadecanoato de etila foi fornecido pela Sigma Co. (St. Louis, MO, USA) e possuía padrão cromatográfico de pureza de 99,9%. Acetato de etila P.A., n-hexano P.A., etanol P.A., glicerol P.A., ácido láurico P.A. e ácido palmítico P.A. foram obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Hidróxido de sódio e acetona P.A foram obtidos da Vetec.

Medida da atividade da lipase

A atividade da Lipozyme IM-20 foi determinada pelo consumo de ácido láurico na reação de esterificação com o glicerol (razão molar ácido láurico/glicerol igual a 3) a 60°C, com a concentração de enzima igual a 5% (m/m), conforme o método descrito em Langone e Sant'Anna (9). Uma unidade de atividade de esterificação é a quantidade de enzima que consome 1 µmol de ácido láurico por minuto (U.I.), nas condições citadas. A enzima utilizada neste trabalho possui atividade de esterificação de 20UI/g.

Análise Cromatográfica

Amostras retiradas do meio reacional foram diluídas em hexano/acetato de etila, e injetadas no cromatógrafo a gás Varian, modelo CP-3380, equipado com detector de ionização de chama (FID) e uma coluna capilar CP WAX 52 CB de 30m x 0,25mm x 0,25µm, em sistema de injeção split com razão de 1:20. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas a 280°C e 300°C, respectivamente. A temperatura do forno foi, inicialmente, de 180°C e, em seguida, aumentada a uma taxa de 20°C/min até 220°C, mantendo-se constante por 6 minutos. Hidrogênio foi o gás de arraste utilizado em uma vazão de 2 mL/min e a pressão da coluna foi mantida constante em 20 psi.

Reação de esterificação

Os experimentos foram realizados, em duplicata, em um reator batelada fechado de capacidade de 15 mL, provido de condensador e de agitação magnética. Para evitar a perda do álcool por volatilidade, a água que circula no condensador era resfriada com o auxílio de um

banho termostático. A temperatura do meio reacional foi mantida constante através da circulação de etileno glicol pela camisa do reator, proveniente de um banho termostático. O sistema reacional consistiu na mistura dos reagentes (ácido palmítico e etanol) e da Lipozyme IM-20. O progresso da reação foi acompanhado pela retirada de amostras, ao longo da reação, e que foram analisadas pelo método cromatográfico descrito anteriormente.

Planejamento experimental

A importância das variáveis em um processo pode ser determinada por um método de planejamento experimental, que possibilita o planejamento e execução de forma racional e organizada de um número de ensaios reduzidos ao mínimo necessário (planejamento estrela) 2^3 , com 3 fatores e 2 níveis, ao qual foram adicionados 6 pontos centrais, foi utilizado neste trabalho para analisar o efeito da razão molar ácido palmítico/etanol (R), da concentração de enzima (E) e da temperatura (T) na taxa inicial de reação. Para realizar este planejamento foi utilizado o software STATISTICA for Windows, versão 6.0, produzido pela Statsoft. Os valores estudados para cada variável estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis e níveis de variação.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
R	0,16	0,50	1,00	1,50	1,84
T(°C)	65	67	70	73	75
E (%m/m)	0,48	1,50	3,00	4,50	5,52

Em relação à razão molar ácido palmítico/etanol, os cinco níveis escolhidos foram: 1,00 (razão molar estequiométrica), 0,16 e 0,50 (excesso de etanol) e 1,50 e 1,84 (excesso de ácido palmítico). A menor temperatura empregada foi 65°C, uma vez que o ácido palmítico apresenta ponto de fusão igual a 64°C. O nível mais alto de temperatura, 75°C, foi determinado pelo ponto de ebulição do etanol.

Resultados e Discussão

As taxas iniciais de reação foram obtidas pelo seguinte balanço molar do reator em batelada:

$$(-r_{A0}) = C_{A0} \frac{dX_A}{dt}$$

onde:

X_A = conversão de ácido palmítico

C_{A0} = concentração de ácido palmítico inicial (mol/g)
 $(-r_{A0})$ = taxa inicial de reação (mol/g.h)

As derivadas dX_A/dt para cada condição experimental foram obtidas através de um ajuste polinomial a partir do gráfico conversão (X_A) em função do tempo (t). Como exemplo, o gráfico conversão *versus* tempo nas condições experimentais R = 1,00, T = 70°C e E = 0,48% está apresentado na Figura 1.

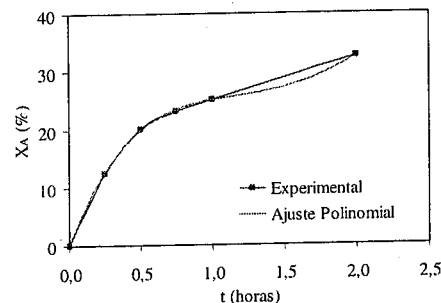


Figura 1. Conversão em função do tempo de reação para a reação de esterificação entre ácido palmítico e etanol usando Lipozyme IM-20.

Os resultados obtidos para as reações que foram pré-determinadas no planejamento experimental estão apresentados na Figura 2. Verifica-se que o melhor resultado em termos de conversão e de taxa inicial de reação foi obtido na temperatura de 67°C, com razão molar ácido palmítico/etanol de 0,50 e concentração de enzima de 4,50% (m/m).

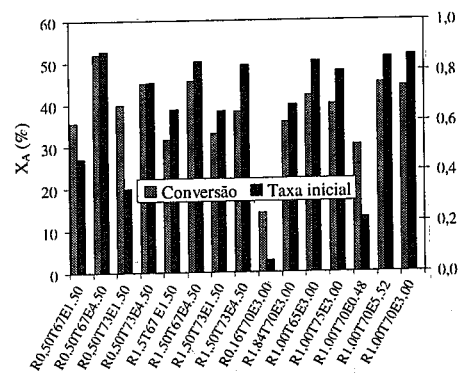


Figura 2. Influência das variáveis (R, T e E) na taxa inicial e na conversão em t = 1 hora da reação entre ácido palmítico e etanol utilizando Lipozyme IM-20.

Com o auxílio do software STATISTICA também foram determinados os valores dos coeficientes e os erros associados de cada um dos parâmetros estudados e suas interações em relação à taxa de reação inicial. O modelo matemático de segunda ordem ou quadrático está apresentado a seguir:

$$(-r_{A0}) = (0,855 \pm 0,004) + (0,116 \pm 0,003) \times R - (0,025 \pm 0,003) \times T + (0,167 \pm 0,003) \times E - (0,152 \pm 0,003) \times R^2 + (0,011 \pm 0,003) \times T^2 - (0,090 \pm 0,003) \times E^2 + (0,026 \pm 0,003) \times R \times T - (0,062 \pm 0,003) \times R \times E + (0,007 \pm 0,0034) \times T \times E$$

O modelo proposto apresentou um bom coeficiente de determinação ($R^2 = 0,914$). Observa-se que os efeitos dos parâmetros concentração de enzima (E), razão molar ácido palmítico/etanol (R), temperatura quadrática (T^2), interação entre razão molar ácido palmítico/etanol e temperatura ($R \times T$) e a interação entre temperatura e concentração de enzima ($T \times E$) são positivos, o que acarreta o aumento da taxa inicial de reação. No entanto, os efeitos dos parâmetros temperatura (T), razão molar ácido palmítico/etanol quadrática (R^2), concentração de enzima quadrática (E^2) e interação entre razão molar ácido palmítico/etanol e concentração de enzima ($R \times E$) são negativos, portanto um aumento dessas variáveis resulta em uma diminuição da taxa inicial de reação.

O teste de t de Student foi utilizado para avaliar se os efeitos calculados eram significativamente diferentes de zero. Essas avaliações estão ilustradas na Figura 3 através do Gráfico de Pareto. Este gráfico também inclui uma linha vertical, que indica a mínima magnitude dos efeitos estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança. Os valores apresentados nas colunas horizontais são os valores do teste de t de Student para cada valor fator. Um efeito que exceda a linha vertical é considerado significativo.

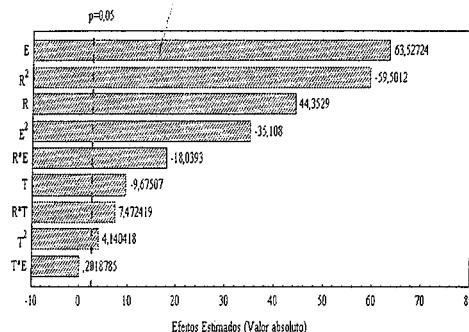


Figura 3. Gráfico de Pareto dos efeitos sobre a taxa inicial de hexadecanoato de etila após 2 horas de reação.

Ainda de acordo com a Figura 3, observa-se que todos os parâmetros, com exceção da interação entre temperatura e concentração de enzima ($T \times E$), são estatisticamente significativos, pois seus efeitos excedem a linha vertical ($p = 0,05$). Pode-se concluir que a concentração de enzima, a razão molar dos reagentes e a razão molar dos reagentes quadrática são as variáveis que apresentam maior significância na taxa inicial de reação. Entre as interações apresentadas no modelo proposto, $R \times E$ é a interação mais significativa estatisticamente.

A superfície resposta da taxa inicial em função das variáveis R e E na temperatura do ponto central ($T = 70^\circ\text{C}$), gerada a partir do modelo, está apresentada na Figura 4. Observa-se que para baixos valores de R, a taxa inicial de reação aumenta com o aumento de E. Isso se deve ao fato de que a concentração de enzima ser a variável mais significativa estatisticamente e apresentar um efeito positivo na taxa inicial de reação. Para elevados valores de R, a taxa inicial de reação inicialmente aumenta com o aumento da concentração de enzima alcançando um máximo, e então decresce em altos valores de E. Isso se deve ao fato de que os efeitos de interação $R \times E$ e dos parâmetros R^2 e E^2 serem negativos.

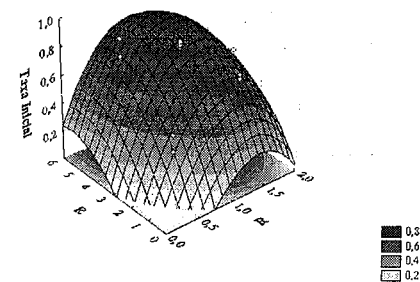


Figura 4. Gráfico de Superfície da taxa inicial em função de R e E em $T = 70^\circ\text{C}$.

A Tabela 2 apresenta os resultados da Análise de Variância (ANOVA) que ratifica os resultados obtidos pelo Gráfico de Pareto (Figura 3), confirmando que a interação entre temperatura e concentração de enzima ($T \times E$) não apresenta significância estatística, pois o valor de p encontrado é maior que 0,05 a um intervalo de confiança de 95%. Assim, a interação $T \times E$ foi excluída do modelo proposto. O modelo matemático de segunda ordem resultante pode ser representado por:

$$(-r_{A0}) = (0,855 \pm 0,004) + (0,116 \pm 0,003) \times R - (0,025 \pm 0,003) \times T + (0,167 \pm 0,003) \times E - (0,152 \pm 0,003) \times R^2$$

$$+ (0,011 \pm 0,003) \times T^2 - (0,090 \pm 0,003) \times E^2 + (0,026 \pm 0,003) \times R^*T - (0,062 \pm 0,003) \times R^*E$$

Tabela 2. Tabela ANOVA

Variável	SQ	GL	MQ	P
R	0.1852	1	0,1852	$1,10 \times 10^{-7}$
T	0.0088	1	0,0088	$2,00 \times 10^{-4}$
E	0.3799	1	0,3799	$1,83 \times 10^{-8}$
R ²	0.3333	1	0,3333	$2,54 \times 10^{-8}$
T ²	0.0016	1	0,0016	$8,99 \times 10^{-3}$
E ²	0.1160	1	0,1160	$3,53 \times 10^{-7}$
R* <i>T</i>	0.0053	1	0,0053	$6,78 \times 10^{-4}$
R* <i>E</i>	0.0306	1	0,0306	$9,62 \times 10^{-6}$
T* <i>E</i>	$3,84 \times 10^{-6}$	1	$3,84 \times 10^{-6}$	0,8480
Falta de ajuste	0.0972	5	0,0194	$8,71 \times 10^{-6}$
Erro puro	0.0005	5	$9,41 \times 10^{-5}$	
SQ total	1.1372	19		

R² = 0,914
 SQ = Soma Quadrática
 GL = Graus de Liberdade
 MQ = Média Quadrática

⇒ Influência da razão molar dos reagentes (R)

Conforme apresentado na Figura 2, ao se analisar o efeito da razão molar ácido palmítico/etanol, observou-se que os experimentos realizados com R = 0,50 (excesso de etanol) apresentaram valores de taxa inicial de reação similares às razões molares de 1,00 e 1,50. Isso provavelmente se deve ao fato de que a concentração de enzima ter apresentado o maior efeito estatisticamente significativo. A Figura 2 também mostra que o uso de grande excesso de etanol (R = 0,16) acarretou uma redução significativa da taxa inicial de reação.

Na catálise enzimática em meio não aquoso a natureza do solvente orgânico influencia significativamente a atividade e a estabilidade das enzimas. Os solventes mais prejudiciais às enzimas são aqueles altamente polares e mais hidrofílicos, pois são capazes de solubilizar grandes quantidades de água e de remover a camada de água essencial que envolve as enzimas, causando a perda da atividade catalítica (11-12). Na reação estudada, o etanol é um reagente altamente hidrofílico.

De acordo com a Figura 2 observa-se que nas reações onde foi utilizado um grande excesso de etanol a taxa inicial de reação e a conversão foram as menores observadas. Provavelmente esse efeito é causado pela capacidade do etanol, que é uma substância polar, de afetar as interações água-enzima e de penetrar na camada essencial de água que estabiliza a enzima (13). Assim, o aumento da razão molar ácido palmítico/etanol favorece a síntese de hexadecanoato de etila, como foi comprovado pela análise estatística.

Um importante resultado obtido por Zaidi *et al.* (14) foi a correlação existente entre os parâmetros cinéticos e o comprimento da cadeia dos reagentes na esterificação enzimática de ácido oléico com álcoois diferentes. Quando o número de átomos de carbono aumentou de 1 (metanol) para 18 (cis-9-octadecanol-1), a constante de inibição para o álcool (K_{i(OH)}) aumentou de 0,003 para 0,60, respectivamente, indicando uma forte inibição do álcool de menor cadeia (metanol).

⇒ Influência da temperatura (T)

Em relação à temperatura, na faixa estudada, que foi limitada pelo valor do ponto de fusão do ácido palmítico e do ponto de ebulição do etanol, não houve uma influência significativa na taxa inicial de reação. De acordo com a Figura 2, pode-se observar que a conversão e a taxa inicial das reações empregando um excesso de etanol diminuíram mesmo para um pequeno aumento de temperatura (67 para 73°C). Segundo Illanes (12), a estabilidade térmica das enzimas decresce com o aumento da quantidade de água no solvente orgânico, isto é, solventes hidrofílicos, tais como o etanol, tendem a desativar as enzimas diminuindo sua estabilidade térmica. Provavelmente, a presença de excesso de etanol no meio reacional provocou a desativação da enzima com o aumento da temperatura.

⇒ Influência da concentração de enzima (E)

A concentração de Lipozyme-IM foi a variável que apresentou maior influência na síntese de hexadecanoato de etila, conforme foi visualizado através do Gráfico de Pareto (Figura 3). Como era esperado, o aumento da concentração de enzima resultou no aumento da taxa inicial de reação. De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, pode-se verificar, por exemplo, que o aumento na concentração de enzima de 1,50 para 4,50% (m/m), utilizando as razões molares dos reagentes de 0,50 e 1,50 na temperatura de 67°C, a conversão aumentou cerca de 40%. No entanto, valores de concentração de enzima superiores a 3,0% (m/m), nas reações com razão molar estequiométrica na temperatura de 70°C não acarretaram um aumento proporcional na conversão de reação.

Garcia *et al.* (15) investigaram a influência da concentração de enzima sobre a reação de esterificação

enzimática de ácido palmítico com isopropanol utilizando razão molar estequiométrica dos reagentes, temperatura de 70°C e concentração de enzima de 3, 5 e 7%. Os resultados obtidos mostraram que a conversão aumentava com o aumento da concentração enzimática. Um aumento médio de 10% na conversão foi obtido quando a concentração da enzima era aumentada de 3 para 5%.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a síntese de hexadecanoato de etila foi viável no sistema proposto obtendo-se valores de conversão maiores que 50% para 1 hora de reação usando as seguintes condições experimentais: R = 0,50, T = 67°C e E = 4,50% (m/m). Além disso, a ausência de solvente orgânico é muito vantajosa para a reação de esterificação já que evita os problemas de separação e toxicidade dos solventes orgânicos, o que permite a recuperação do produto sem a necessidade de etapas adicionais de purificação e a diminuição do custo do produto final.

As variáveis que mais influenciaram a taxa inicial de reação nas condições testadas foram a razão molar dos reagentes e a concentração de enzima.

Estudos posteriores com adição escalonada de etanol serão realizados para verificar a influência da quantidade deste reagente na atividade e estabilidade da lipase.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ (Projetos E-26/170.444/2002 e E-26/150.356/2002), à CAPES e ao Programa Prociência da UERJ.

Referências Bibliográficas

1. A. Srivastava; R. Prasad *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. **2000**, *4*, 111–133.
2. H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2001**, *92*, 405–416.
3. M. Mittelbach *Journal of the American Oil Chemists Society*. **1990**, *67*, 168–170.
4. F. Ma; Milford A. Hanna *Bioresource Technology*. **1999**, *70*, 1–15.
5. M. Bender *Bioresource Technology*. **1999**, *70*, 81–85.
6. W. L. S. Faria; L. M. Carvalho; N. M. Júnior; E. C. Vieira; A. M. Constantino; C. M. Silva; D. A. G. Aranda em Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Angra dos Reis – RJ, 2003, Vol. 2, 943–946.
7. E. J. S. Parente em Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado. UNIGRÁFICA, Gráfica Editora Ltda – ME, 2003.
8. N.H. Júnior; P. H. G. Souza; R. E. Pereira; L. M. Carvalho; W. L. S. Faria; A. S. Sales; E. P. S. Bom; D. A. G. Aranda em Anais do 12º Congresso

Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis – RJ, 2003, Vol. 2, 947–951

9. M.A.P. Langone; G.L.P. Sant'Anna *Applied Biochemistry and Biotechnology* **1999**, *77*, 759–770.
10. D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, **2001**.
11. A. M. Koskinen; A. M. Klivanov, *Enzymatic Reactions in Organic Media*. 1.ed. London: Black Academic & Professional, 1996.
12. A. Illanes em *Biocatalysis de Enzimas*. Chile: Ediciones Universitarias de Valparaíso de la Universidad Católica de Valparaíso, 1994.
13. B. C. Paez; A. R. Medina; F. C. Rubio; P. G. Moreno; E. M. Grima *Enzyme Microbial and Technology*. **2003**, *33*, 845–853.
14. A. Zaidi; J. L. Gainer; G. Carta; A. Mrani; T. Kadiri; Y. Belarbi; A. Mir *Journal of Biotechnology* **2002**, *93*, 209–216.
15. T. Garcia; N. Sanchez; M. Martinez; J. Aracil *Enzyme Microbial and Technology* **1999**, *25*, 584–590.



Síntesis y caracterización de catalizadores ácidos obtenidos a partir de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ soportado sobre titania mesoporosa

Luis René Pizzio*

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J. J. Ronco" (CINDECA)
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, 47 N° 257, 1900-La Plata, ARGENTINA.

Resumen-Abstract

Se sintetizó titania mesoporosa utilizando urea como formador de poros, mediante reacciones de tipo sol-gel catalizadas por HCl. Después de la remoción del formador de poros mediante la extracción con agua, el sólido se secó, se calcinó a diferentes temperaturas y se impregnó con ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). El ácido débilmente adsorbido al soporte se elimina en un extractor Soxhlet empleando una mezcla de diclorometano y dietileter. La caracterización de los sólidos se realizó utilizando distintas técnicas fisicoquímicas (FT-IR, XRD, DTA-TGA y BET). La acidez total de los catalizadores se estimó mediante la titulación potenciométrica con n-butilamina y la reacción de deshidratación de isopropanol.

Mesoporous titania materials have been synthesized by using urea as a template via sol-gel reactions of titaniumisopropoxide, followed by removing the urea by extraction with water. The solid was dried, calcined at different temperatures and impregnated with trifluoromethansulfonic acid. The solids were extracted by a mixture of dichloromethane and diethyl ether using a Soxhlet apparatus in order to remove the loosely adsorbed acid. The solids were characterized by FT-IR, XRD, DTA-TGA and BET. The acidic characteristics of the catalysts were determined by potentiometric titration with n-butylamine and the test reaction of isopropanol dehydration.

Introducción

Existe un marcado y sostenido interés en el desarrollo de catalizadores ácidos sólidos para ser usados en reemplazo de los catalizadores ácidos tradicionalmente empleados en sistemas homogéneos (H_2SO_4 , HF, AlCl_3 , etc.), los que suelen ser corrosivos, producir desechos tóxicos y difíciles de separar de la mezcla de reacción. La inmovilización de los mismos sobre sólidos inorgánicos es una de las posibles vías a seguir. Diversos catalizadores ácidos han sido desarrollados utilizando sílice, alúmina, zirconia y zeolitas como soportes (1-4). Sin embargo, en algunos casos la baja acidez de los mismos o las características microporosas de los soportes empleados, limitan su campo de aplicación.

Desde la aparición de los primeros reportes describiendo la preparación de sílice mesoporosa (5,6) los materiales mesoporosos de alta área superficial y estrecha distribución de tamaño de poros, han concitado

mucho interés en campos relacionados con la preparación de catalizadores y tamices moleculares entre otros. Los mismos han sido sintetizados mediante reacciones de tipo sol-gel utilizando distinto tipo de surfactantes iónicos y neutros.

Sílice y zirconia mesoporosas han sido empleadas en la preparación de catalizadores ácidos, con el fin de posibilitar el uso de los mismos en la síntesis de moléculas voluminosas (7-9).

La titania mesoporosa sintetizada a partir de la hidrólisis isopropóxido de titanio utilizando urea como formador de poros (10), posee características ácidas y textuales adecuadas para su uso en la inmovilización de ácidos tradicionales como por ejemplo el ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

El $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ comúnmente conocido como ácido trifluoroacético, es un ácido fuerte ampliamente utilizado como catalizador homogéneo en numerosas síntesis orgánicas

(11, 12). Sin embargo, su empleo como catalizador homogéneo no es aceptable desde el punto de vista medioambiental debido a la inestabilidad, volatilidad, y corrosividad del mismo. Adicionalmente, conduce a la formación de una gran cantidad de residuos en las mezclas de reacción.

En el presente trabajo se estudian las propiedades ácidas y textuales de los catalizadores obtenidos por impregnación de titania mesoporosa con el ácido trifluorometansulfónico.

Experimental

Síntesis de los soportes.

Se preparó una solución Isopropóxido de titanio (Aldrich, 26,7 g) con etanol absoluto (Merck, 186,6 g) bajo atmósfera de N_2 y temperatura ambiente, agitando en forma continua por espacio de 10 minutos. Seguidamente se agregaron lentamente $0,33 \text{ cm}^3$ de una solución acuosa 0,28 M de HCl para catalizar la reacción de sol-gel. Después de 3 h se incorporó el formador de poros como solución de urea-etanol-agua (1:5:1 relación en peso) bajo vigorosa agitación. La cantidad de solución incorporada se estableció con el propósito de obtener una concentración de formador de poros de 10 % en peso en el sólido obtenido. El gel se secó a temperatura ambiente, se molió y se sometió a tres lavados con agua destilada por espacio de 24 h, con la finalidad de remover la urea. Finalmente, se calcinó a 100, 200, 300 y 400 °C durante 24 h (Ti_{100} , Ti_{200} , Ti_{300} y Ti_{400} , respectivamente).

Síntesis de los catalizadores.

Ácido Trifluorometansulfónico (0,01 mol, Alfa Aesar, 99 %) fue agregado gota a gota a una suspensión de titania mesoporosa (2 g) en tolueno (20 cm^3 , Merck) a 363 K bajo atmósfera de nitrógeno y calentada a reflujo durante 2 h. Seguidamente la mezcla se enfrió, se separó el sólido por filtración, se lavó con acetona (Mallinckrodt AR) y se lo secó a 373 K durante 24 h.

Posteriormente, los sólidos fueron tratados con una mezcla de diclorometano y dietileter (100 g de mezcla por gramo de sólido) durante tres períodos de 8 h empleando un extractor Soxhlet con el objetivo de remover el ácido que no ha reaccionado. Finalmente, se secaron nuevamente a 373 K durante 24 h. La cantidad de ácido trifluorometansulfónico retenida en los catalizadores TriTi_{100} , TriTi_{200} , TriTi_{300} y TriTi_{400} se determinó mediante el análisis de C y S, realizado empleando un equipo EA1108 de Carlo Erba.

Caracterización de los soportes y de los catalizadores

Las propiedades textuales del soporte y de los catalizadores se obtuvieron a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido, usando un Micromeritics ASAP 2020.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se obtuvieron con un equipo Bruker IFS 66, en el rango $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de difracción de rayos X (XRD) se registraron mediante un equipo Philips PW-1732, en el rango $5\text{-}60^\circ 2\theta$, usando la radiación $\text{K}\alpha$ Cu y una velocidad de barrido de 1° por minuto.

Las muestras se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA), para tal fin se utilizó un equipo Shimadzu DT 50. Los análisis se realizaron en atmósfera de argón o nitrógeno respectivamente, usando 20-50 mg de sólido y una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

La propiedades ácidas de los catalizadores se evaluaron mediante titulación potenciométrica con n-butilamina y la reacción prueba de deshidratación de isopropanol.

Para la titulación potenciométrica con n-butilamina, pequeñas cantidades de solución de la amina en acetonitrilo (0,05 N) se añaden a 0,05 g de sólido suspendido en acetonitrilo (90 ml), previa agitación por 3 h. La variación de potencial (mV) se midió con pHmetro Hanna 211.

Las medidas de la deshidratación de isopropanol (Merck p.a.) se realizaron en un equipo de flujo convencional, con un reactor de lecho fijo, que opera a presión atmosférica. El peso de sólido utilizado fue de 0,5 g. El caudal de isopropanol se fijó en $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{s}$, empleando He ($0,83 \text{ cm}^3/\text{s}$) como carrier. La temperatura de trabajo se fijó en 100°C y los productos de reacción se cuantificaron cromatográficamente, utilizando un detector TC.

La conversión específica de isopropanol fue determinada trabajando en condiciones diferenciales de reacción. La misma es expresada como moles de propano producidos por segundo por mol de ácido trifluorometansulfónico en el catalizador.

Resultados y Discusión

El área específica (S_{BET}) de los sólidos, determinada a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 junto con el diámetro medio de poros (D_p) obtenido a partir de la distribución BJH se muestran en la Tabla I. La isoterma correspondiente a la muestra Ti_{100} (Figura 1), al igual que las pertenecientes a las muestras Ti_{200} , Ti_{300} y Ti_{400} , presentan características que permiten clasificarlas como de tipo IV. Se determinó que las muestras son sólidos mesoporosos con D_p mayores a 3,2 nm y que S_{BET}

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	N _w (moléculas/g)
Ti ₁₀₀	287	3,9	1,52 10 ²¹
Ti ₂₀₀	221	4,0	1,11 10 ²¹
Ti ₃₀₀	159	3,2-5,8	0,51 10 ²¹
Ti ₄₀₀	124	3,9-5,9	0,38 10 ²¹

decrece al aumentar la temperatura de calcinación (Tabla 1). La calcinación a 300 y 400 °C conduce a una ligera variación en el tamaño de poros. Aparentemente, se produce el colapso de algunos de los poros más estrechos, dando lugar a la formación de dos grupos de poros ambos con D_p en el rango de mesoporos.

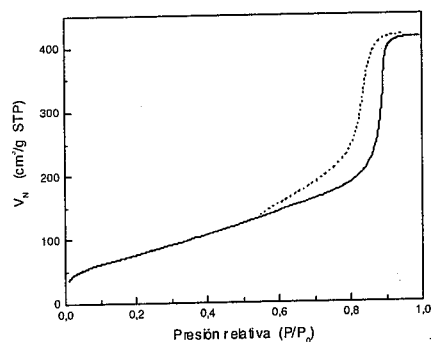


Figura 1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la muestra Ti₁₀₀.

De acuerdo con los diagramas de TGA, la pérdida de peso se produce en dos etapas. La primera, por debajo de los 160 °C, es debida a la eliminación de agua adsorbida físicamente, en tanto que la segunda (entre 160 y 400 °C) corresponde a la pérdida de agua estructural. Para la muestra Ti₁₀₀ el número de moléculas de agua eliminadas por unidad de superficie (N_w) estimado a partir de la pérdida de peso adscripta a la segunda etapa fue de 1,52 10²¹. N_w disminuye al aumentar la temperatura de calcinación (Tabla 1), debido al incremento de la deshidroxilación durante el tratamiento térmico al que se someten las muestras.

El DTA de la muestra Ti₁₀₀ presenta un pico endotérmico a 52 °C asociado con la pérdida de agua fisiorbida y dos picos endotérmicos pobremente desarrollados a 310 y 370 °C atribuidos a la parcial deshidroxilación de la superficie del sólido. Los mismos pueden ser considerados como indicativos de la presencia de dos tipos de grupos hidroxilos usualmente presente en la superficie de la titania (13). Los diagramas de DTA las muestras Ti₂₀₀ y Ti₃₀₀ presentan características similares a las de Ti₁₀₀. Sin embargo, en el diagrama correspondientes a Ti₄₀₀ los picos endotérmicos asociados a la deshidroxilación no se encuentran presentes.

El diagrama de XRD de la muestra Ti₁₀₀ (Figura 2) presenta solamente los picos característicos de la fase anatasa a 2θ = 25,3° (101), 37,9° (004), 47,8° (200) y 54,3°. La cristalinidad de las muestras aumenta al aumentar la temperatura de calcinación y el pico a 54,3° se divide en dos a 54,0° (105) y 54,9° (211) cuando la temperatura es superior a 200 °C. La misma no se ve afectada apreciablemente por la impregnación con el ácido trifluorometansulfónico.

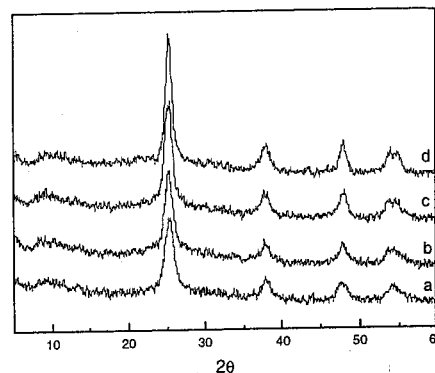


Figura 2. Espectros DRX de las muestras Ti₁₀₀ (a), Ti₂₀₀ (b), Ti₃₀₀ (c) y Ti₄₀₀ (d).

A partir de los diagramas de TGA de los catalizadores se puede establecer que los mismos son térmicamente estables hasta los 150 °C. De la comparación del diagrama del catalizador TriTi₁₀₀ con el del soporte Ti₁₀₀ (Figura 3), surge que la eliminación del ácido adsorbido tiene lugar a temperaturas entre 150 °C y 550 °C. Dicha eliminación se manifiesta en los diagramas de DTA como un pico exotérmico a los 340 °C.

La cantidad ácido-trifluorometansulfónico firmemente adsorbido sobre el soporte calculada a partir del análisis elemental (N_{Tri}) se presenta en la Tabla 2. La misma muestra una muy buena coincidencia con W_{Tri}, la cantidad de ácido adsorbido estimada a partir de los

diagramas de TGA (Figura 3) utilizando la siguiente expresión:

$$W_{Tri} = (W_{TriTi_x} - W_{Ti_x}) / FW_{Tri}$$

Donde:

$$W_{TriTi_x} = \text{pérdida de peso del catalizador TriTi}_x \text{ desde } 25^\circ \text{C hasta } 550^\circ \text{C (mg/g)}$$

$$W_{Ti_x} = \text{pérdida de peso del soporte Ti}_x \text{ desde } 25^\circ \text{C hasta } 550^\circ \text{C (mg/g)}$$

$$FW_{Tri} = \text{peso molecular del CF}_3\text{SO}_3\text{H}$$

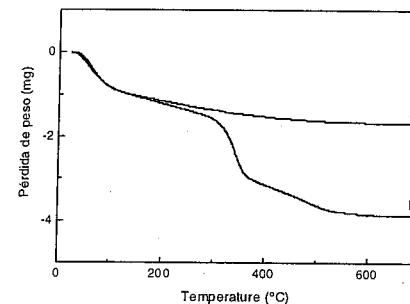


Figura 3. Diagrama de TGA de las muestras Ti₁₀₀ (a) y TriTi₁₀₀ (b).

N_{Tri} decrece paralelamente con la disminución de S_{BET} del soporte. Esto puede explicarse asumiendo que la interacción entre el trifluorometansulfónico y la titania es de tipo electrostático y resulta de la transferencia de protones del ácido a los grupos -OH en la superficie del soporte. Como resultado de la deshidroxilación que tiene lugar durante el tratamiento térmico del soporte, la cantidad de grupos -OH susceptibles de ser protonados decrece y la cantidad de ácido firmemente adsorbido disminuye.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	N _{Tri} (mmol CF ₃ SO ₃ H/g)	W _{Tri} (mmol CF ₃ SO ₃ H/g)
TriTi ₁₀₀	265	3,9	0,84	0,86
TriTi ₂₀₀	209	3,9	0,53	0,51
TriTi ₃₀₀	151	3,2-5,7	0,32	0,31
TriTi ₄₀₀	118	3,9-5,8	0,24	0,24

Por otra parte, los catalizadores presentan valores de S_{BET} ligeramente menores al del sólido empleado como soporte. Puede verse que cuanto mayor es la cantidad de ácido adsorbido, más significativa es la disminución de S_{BET}. Sin embargo, la distribución del tamaño de poros es básicamente la misma.

El espectro FT-IR del gel de titania obtenido luego de los lavados, no presenta ninguna de las bandas características de la urea, lo que permite verificar que el formador de poros fue removido efectivamente mediante la extracción con agua.

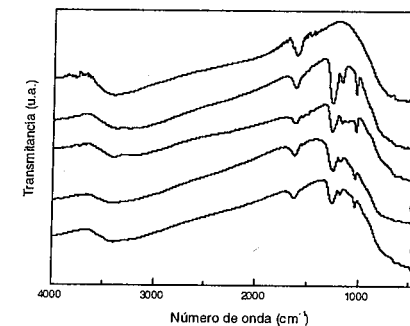


Figura 4. Espectros FT-IR de las muestras Ti₁₀₀ (a), TriTi₁₀₀ (b), Ti₂₀₀ (c), TriTi₃₀₀ (d) y TriTi₄₀₀ (e).

El espectro de la muestra Ti₁₀₀ (Figura 4a) presenta bandas a 1618 y 3427 cm⁻¹ asignada a la deformación y estiramiento del OH del agua incorporada dentro de la estructura del material (14, 15). En el intervalo de energía por debajo de 800 cm⁻¹ presenta la banda asignada al estiramiento Ti-O. Similares características se observan en los espectros de las muestras Ti₂₀₀, Ti₃₀₀ y Ti₄₀₀, sin embargo, la intensidad de las bandas ubicadas a 1618 y 3427 cm⁻¹ decrece al aumentar la temperatura de calcinación, paralelamente con la disminución de S_{BET}.

En el espectro del catalizador TriTi₁₀₀ (Figura 4b) aparecen bandas a 1267, 1183 y 1037 cm⁻¹ superpuestas a las del soporte. De acuerdo con la literatura, las dos primeras son asignadas al estiramiento S=O y la restante al estiramiento C-F del ácido trifluorometansulfónico adsorbido (16). Estas bandas también se encuentran presentes en los espectros correspondientes a los catalizadores TriTi₂₀₀, TriTi₃₀₀ y TriTi₄₀₀, aunque la intensidad de las mismas es menor producto de la menor cantidad de ácido adsorbido.

Los diagramas de FT-IR de los catalizadores calcinados a 550 °C presentan únicamente bandas asignables al soporte, como resultado de la eliminación del trifluorometansulfónico.

Mediante la titulación con n-butilamina es posible determinar la fuerza y el número de sitios ácidos presentes en las sales. Se considera que el potencial inicial del electrodo (Ei) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq amina/g de catalizador) da cuenta del número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado.

La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes); $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes); $-100 < E_i < 0$ mV (sitios débiles) y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles) (17).

En la Figura 5, se presentan las curvas de titulación potenciométrica, para los catalizadores sintetizados. De acuerdo con la anterior clasificación, los catalizadores sintetizados presentan sitios ácidos muy fuertes (E_i en el rango 550-700 mV). La fuerza ácida de los mismos decrece levemente al disminuir el contenido de ácido adsorbido N_{Ti} . El decremento de N_{Ti} se ve reflejado en la disminución del número de sitios ácidos determinados por titulación.

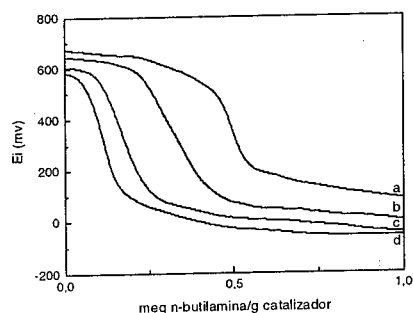


Figura 5. Curvas de titulación potenciométrica de los catalizadores, TriTi₁₀₀ (a), TriTi₂₀₀ (b), TriTi₃₀₀ (c) y TriTi₄₀₀ (d).

La deshidratación de isopropanol ha sido utilizada por diversos autores (18, 19) para determinar la acidez de distintos catalizadores. La descomposición de isopropanol puede conducir a la formación de propeno y agua (deshidratación) o acetona e hidrógeno (deshidrogenación). A altas temperaturas (300-600 °C) puede ocurrir la ruptura de enlaces C-C para dar alcanos, CO y CO₂ (20).

Tabla 3. Deshidratación de isopropanol: valores de conversión específica.

Catalizador	TOF _{PRO} (s ⁻¹)
TriTi ₁₀₀	1,62 10 ⁻²
TriTi ₂₀₀	1,12 10 ⁻²
TriTi ₃₀₀	1,02 10 ⁻²
TriTi ₄₀₀	0,95 10 ⁻²

TOF_{PRO}: (moles de isopropanol transformados)/(moles de CF₃SO₃H en el catalizador) s.

En las condiciones empleadas, se encontró que los catalizadores TriTi₁₀₀, TriTi₂₀₀, TriTi₃₀₀ y TriTi₄₀₀ producen selectivamente propeno y solo trazas de acetona y diisopropiléter fueron detectadas mediante CG-MS.

Los valores de conversión específica de isopropanol (TOF_{PRO}) obtenidos se presentan en la Tabla 3. Los mismos se encuentran en el mismo orden de magnitud y decrecen en el siguiente orden: TriTi₁₀₀ > TriTi₂₀₀ > TriTi₃₀₀ > TriTi₄₀₀, en paralelo con la disminución S_{BET}.

Este ordenamiento coincide con el de la disminución de la fuerza ácida y el número de sitios ácidos determinados por titulación potenciométrica.

Conclusiones

La impregnación de titanía mesoporosa con ácido trifluorometansulfónico permite obtener catalizadores sólidos cuyas características ácidas dependen del contenido CF₃SO₃H firmemente adsorbido al soporte. Dicho contenido depende del tratamiento térmico al que se ha sido sometido el soporte.

El incremento de la temperatura de calcinación a la que se somete la titanía mesoporosa, reduce la superficie específica y aumenta la deshidroxilación del soporte, decreciendo la del cantidad grupos -OH disponibles para adsorber firmemente el ácido trifluorometansulfónico.

La actividad catalítica específica de los catalizadores en la reacción prueba de deshidratación de isopropanol se correlaciona en forma directa con las características ácidas obtenidas por titulación potenciométrica.

Las características ácidas y texturales de los mismos los transforman en catalizadores sólidos aptos para el reemplazo de ácidos tradicionalmente utilizados tanto en el laboratorio como en la industria.

Agradecimientos

El autor agradece la colaboración experimental de E. Soto, L. Osiglio, G. Valle y el apoyo de los proyectos X312 y X316 de UNLP.

Referencias Bibliográficas

- G.D. Yadav, J.J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 33, 1.
- Y.D. Xia, W.M. Hua, Y. Tang, Z. Goa, *Chem. Commun.* **1999**, 1899.
- T. Lei, J.S. Xu, Y. Tang, W.M. Hua, Z. Goa, *Appl. Catal. A*, **2000**, 192, 181.
- F.R. Chen, G. Coudurier, J.F. Joly, J.C. Vedrine, *J. Catal.* **1993**, 142, 616.
- T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1990**, 63, 988.
- C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448.
- M. Chidambaram, C. Venkatesen, P.R. Rajamohanam, A.P. Singh, *Appl. Catal. A* **2003**, 244, 27.
- L. Pizzio, A. Kikot, E. Basaldella, P. Vázquez, C. Cáceres, M. Blanco, *Studies in Surface Science and Catalysis*, E. Gaigneaux Ed., Elsevier Science, **2002**, Vol. 143, 739.
- L.R. Pizzio, *Mater. Lett.*, **2005**, 59, 994.
- R.D. Howells, J.D. McCown, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 69.
- G.A. Olah, G.K. Surya Prakash, J. Sommer, *Supracids*, Wiley, New York, **1985**.
- S.A. Selim, Ch.A. Philip, S. Hanafi, H.P. Boehm, *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 4678.
- J. Rubio, J.L. Otero, M. Villegas, P. Duran, *J. Mater. Sci.* **1997**, 32, 643.
- J.A.R. Van Veen, F.T.G. Veltmaat, G. Jonkers, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1985**, 1656.
- The Infrared Spectra of Complex Molecules* L.J. Bellamy, Ed.; Wiley, New York, **1960**.
- R. Cid, G. Pecci, *Appl. Catal.* **1985**, 14, 15.
- Ai, M., Susuki, S., *J. Catal.* **1973**, 30, 362.
- Sohn, J.R., Jang, H.J., *J. Mol. Catal.* **1991**, 64, 349.
- O.V. Krylov, *Catalysis by Nonmetals*, Academic Press, New York, **1970**.

A Estabilidade Térmica de Sistemas CeO₂-ZrO₂

Sonia Letichevsky¹, Marco A. Fraga², Paula M. Jardim³, Roberto R. de Aveliz³, Cláudio A. Tellez⁴,
Lucia G. Appel², Maria Isabel Pais da Silva^{1*}

¹Departamento de Química - PUC-Rio,

²LACAT/Instituto Nacional de Tecnologia,

³Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia-PUC-Rio,

⁴Instituto de Química-UFF.

isapais@rdc.puc-rio.br

Resumo-Abstract

O envelhecimento térmico do sistema binário de óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ preparados por coprecipitação a partir dos sais precursores (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou Ce(NO₃)₃ foi estudado avaliando-se seu efeito nas propriedades estruturais e texturais das amostras. Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão e área específica. Foi observado que a solução sólida obtida com o emprego do precursor Ce⁴⁺ não é estável termicamente nas condições utilizadas nesse estudo, verificando-se a segregação das fases CeO₂ e ZrO₂. Essa segregação levou a uma perda significativa da área específica. Por outro lado, a amostra obtida através do precursor Ce³⁺ indicou que, apesar de haver perda de área específica, a presença de nanopartículas de ZrO₂ limita a sinterização das partículas isoladas de CeO₂.

The thermal ageing of CeO₂-ZrO₂ binary system prepared by coprecipitation from either (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ or Ce(NO₃)₃ were studied. Its effect on the structural and textural properties of the samples was evaluated. The samples were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, transmission electronic microscopy and surface area. It could be observed that the solid solution obtained through Ce⁴⁺ precursor is not thermally stable under the applied conditions, which led to the CeO₂ and ZrO₂ phase segregation. Such segregation caused a significant surface area decrease. On the other hand, the sample synthesized with Ce³⁺ salt indicated that the presence of ZrO₂ nanoparticles had limited the sinterization of CeO₂ isolated particles.

Introdução

A capacidade do CeO₂ de armazenar, transportar e liberar oxigênio é uma propriedade de suma importância empregada nas tecnologias de energia limpa, tais como conversores catalíticos a células de combustíveis de óxidos sólidos (1). A adição de ZrO₂ à rede cúbica do CeO₂ gera um aumento na estabilidade térmica e uma melhora nas propriedades redox (2). Geralmente, os cátions estão distribuídos aleatoriamente na subcélula fluorita, enquanto que a simetria total é governada pela subcélula do ânion (3). Para estes materiais, estruturas tetragonais e cúbicas são possíveis. Estudos (3,4) têm examinado as possíveis correlações entre as interações CeO₂ e ZrO₂ e as diferenças no comportamento do óxido misto Ce_{1-x}Zr_xO₂ e do CeO₂. Têm-se sugerido que as modificações estruturais da céria ocasionadas pelo zircônio e os defeitos da zircônia estabilizada pelo cério são responsáveis pelo aumento da capacidade de

estocagem de oxigênio do sistema binário Ce_{1-x}Zr_xO₂. Este oxigênio armazenado é utilizado nas principais reações que ocorrem nos catalisadores automotivos que são a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos.

As nanoestruturas de óxidos podem possuir propriedades químicas especiais devido às distorções estruturais induzidas pelo tamanho e à presença de vacâncias de oxigênio.

O catalisador automotivo é, eventualmente, exposto a temperaturas elevadas ocasionadas pelo mau funcionamento do motor. Em trabalhos anteriores (5) foi verificado que catalisadores preparados a partir do precursor Ce(IV) geram solução sólida de materiais nanométricos do tipo Ce_{1-x}Zr_xO₂ e a partir do Ce(III) uma mistura de fases CeO₂ e ZrO₂.

O objetivo desse trabalho é verificar modificações na estrutura cristalina do sistema Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ preparado pelo método de coprecipitação, ao se aplicar um

tratamento de envelhecimento térmico que simula condições extremas de utilização.

Experimental

Preparação dos sistemas CeO₂-ZrO₂

O procedimento de preparação utilizado neste estudo foi baseado na metodologia descrita por Hori *et al.* (6), adotada aqui como referência (P4). Este procedimento padrão envolve a adição de uma solução de NH₄OH a uma solução aquosa contendo (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ e ZrO(NO₃)₂ nas concentrações de 0,20 mol L⁻¹ e 0,07 mol L⁻¹, respectivamente. A seguir, o sólido resultante é filtrado e lavado exaustivamente com água destilada para remoção do excesso do agente precipitante. Por fim, o material é calcinado em mufla a 500 °C, por 1 h, segundo uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. Na preparação dos sistemas binários CeO₂-ZrO₂ empregaram-se dois diferentes sais de cério como precursores: Ce(NO₃)₃ (P3) e (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (P4), os quais apresentam número de oxidação Ce³⁺ e Ce⁴⁺, respectivamente. Uma vez obtidos, os óxidos sofreram um tratamento de envelhecimento térmico em mufla a 900°C por 5 dias com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ gerando as amostras P3ET e P4ET a partir das amostras P3 e P4, respectivamente. Todas as amostras foram sintetizadas empregando concentrações fixas de cério e zircônio, ou seja, 75 e 25%, respectivamente.

Caracterização dos sistemas CeO₂-ZrO₂

Para avaliar as propriedades texturais, foi utilizado o equipamento Micromeritics ASAP 2000. Foi realizado um pré-tratamento nas amostras a 150 °C tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas. A área específica e o volume de poros foram determinados pelo método BET e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método BJH.

Com a finalidade de se verificar as fases presentes nos óxidos mistos, foi feita a análise de espectroscopia Raman com transformada de Fourier. A identificação das espécies presentes foi feita em um espectrômetro Nicolet 950 FT. As condições de análise são apresentadas a seguir: frequência do Laser de 9793,64 cm⁻¹ tendo sido utilizado como detector o InGaAs, com uma potência de 8,5 MW. O espectro foi obtido na faixa entre 0 e 4000 cm⁻¹ empregando-se um passo de 4 cm⁻¹, 120 varreduras, ganho de 8, fenda de 150 μm, apodização de Happ-Genzel, separador de feixe ("beam splitter") de CaF₂, e velocidade do espelho de 0,3165 cm s⁻¹. As amostras foram analisadas na forma de pastilha com o objetivo de intensificar o sinal das bandas.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases presentes nos sistemas

CeO₂-ZrO₂, mas também foi possível obter o diâmetro médio dos cristalitos. A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro D5000 da Siemens com anodo de Cu (1,5406 Å) e monocromador de grafite. A varredura foi realizada na faixa de 10 a 90 ° utilizando um passo de 0,02 ° e tempo de contagem de 4 s para cada ângulo. O zero do equipamento foi calibrado pela adição de óxido de magnésio, com parâmetro de rede cristalina de 4,2119 Å. Inicialmente, ajustaram-se os picos do óxido de magnésio e o zero do equipamento. Após fixar a posição encontrada para a correção do zero foi, então, feito o ajuste dos demais picos (óxido de cério e de zircônio). A análise dos difratogramas foi realizada com o programa TOPAS, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais (7). A qualidade do ajuste pôde ser avaliada pelo índice ponderado de ajuste do padrão de difração (R_{wp}) e pelo índice de qualidade do ajuste (gof - *goodness of fit*). Os erros estimados na análise quantitativa foram inferiores a 5 % enquanto os erros na determinação do parâmetro de rede cristalina, com um nível de confiança de 95 %, corresponderam a 0,001 e 0,01 para os óxidos de cério e de zircônio, respectivamente.

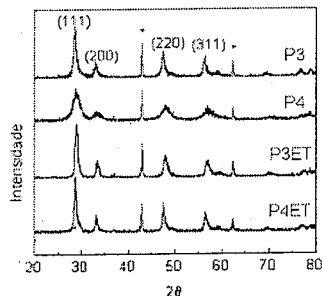
Para avaliar a forma e o tamanho das partículas utilizou-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um ultrassom e uma gota desta suspensão foi colocada em uma grade de 3 mm de cobre para analisar. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL 2010 operando a 200 kV.

Resultados e Discussão

Difração de raios-X (DRX)

Na figura 1 são apresentados os difratogramas de raios - X das amostras estudadas. Os picos assinalados com um asterisco (*) são referentes ao óxido de magnésio adicionado às amostras como padrão interno. Os demais picos indicam a presença de estrutura cúbica do tipo fluorita para o CeO₂ em todas as amostras estudadas. Os índices de Miller relativos à célula unitária da estrutura são também destacados nas figuras. Conforme se pode observar, os difratogramas das amostras P3 e P4 apresentam picos alargados, associados à presença de pequenos cristalitos. Porém, os difratogramas das amostras P3ET e P4ET apresentam picos um pouco mais finos o que indica uma sinterização das amostras após o envelhecimento térmico. O procedimento de análise dos difratogramas pelo método de Rietveld identificou a presença de uma solução sólida composta de cério e zircônio (CeO₂-ZrO₂) na amostra preparada a partir do nitrato de cério amoniacal,

$((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$. Essa solução sólida, segundo os dados obtidos na difração de raios-X, à semelhança do óxido de cério puro, apresenta uma estrutura cúbica de grupo espacial Fm-3m.



(*) picos relativos ao óxido de magnésio.

Figura 1 - Difratomogramas referentes às amostras P3, P4, P3ET e P4ET.

Tabela 1 - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (IV).

Amostras	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristal (Å)	
	a	c	CeO ₂	ZrO ₂
Solução sólida				
P4	5,35		68	
CeO ₂	5,41		96	

Tabela 2 - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) e da amostra envelhecida a partir da P4 considerando o ajuste para a fase c-ZrO₂.

Amostras	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristal (Å)	
	CeO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	ZrO ₂
P3	5,41	5,29	232	450
P3ET	5,39	5,53	315	-
P4ET	5,37	5,29	473	295

Observando a tabela 1, verifica-se que o parâmetro de rede da amostra P4 sofreu uma contração em relação ao valor de 5,41 Å do óxido de cério puro. Esse resultado é

indicativo da introdução de cátions Zr⁴⁺, de raio iônico menor (0,72 Å) na rede cristalina do CeO₂, levando à formação de solução sólida. No caso da amostra P3, o método de Rietveld revelou a existência de duas fases. A primeira identificada como CeO₂ com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. Já a identificação da segunda fase, ZrO₂, não pôde ser conclusiva a partir dos dados de DRX, uma vez que o ajuste se mostrou de alta qualidade ($1 < \text{gof} < 1,5$) tanto para a fase cristalina cúbica c-ZrO₂, quanto para a fase tetragonal t-ZrO₂. Isto ocorreu devido aos picos serem largos, uma vez que se trata de cristalitos de dimensões nanométricas. Os valores do parâmetro de rede do CeO₂ determinados para estas amostras estão apresentados nas tabelas 2 e 3, confirmando a identificação da fase segregada de CeO₂.

Tabela 3. Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) e do envelhecimento da amostra P4 considerando o ajuste para a fase t-ZrO₂.

Amostras	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristal (Å)		
	CeO ₂	ZrO ₂	CeO ₂	ZrO ₂	
	a	c			
P3	5,41	3,78	5,20	232	186
P3ET	5,39	3,73	5,29	316	-
P4ET	5,37	3,74	5,30	458	338

As amostras P3ET e P4ET apresentam resultados interessantes. A amostra P4 era uma solução sólida, como já descrito anteriormente, porém a amostra P4ET obtida a partir dela apresenta duas fases distintas. O tamanho de cristal aumentou consideravelmente o que indica uma sinterização da amostra. Já a amostra P3, possuía duas fases segregadas e isso se manteve para a amostra P3ET, que sofreu envelhecimento térmico. O resultado do tamanho de cristal do ZrO₂ para a amostra P3ET não está apresentado na tabela 2 e nem na tabela 3, uma vez que a partir do refinamento foram obtidos valores fora do nível de confiabilidade do método.

Espectroscopia Raman

Em trabalhos anteriores (5) foi identificada uma banda em 465 cm⁻¹ para P3 (precursor Ce (III)), característica do CeO₂, havendo um deslocamento da mesma para 475 cm⁻¹ para o caso de P4, indicando a formação de solução sólida (precursor Ce (IV)).

No caso das amostras envelhecidas termicamente (Figura 2), verifica-se uma banda em 465 cm⁻¹. Esse

resultado é concordante com o obtido na difração de raios-X que sinalizou no sentido de que o envelhecimento térmico severo provocou a destruição da solução sólida presente na amostra P4 e a manutenção da mistura de óxidos na amostra P3ET.

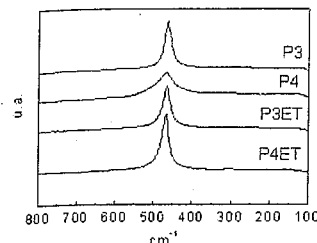


Figura 2 - Espectros Raman das amostras P3, P4, P3ET, P4ET.

Propriedades Texturais

As amostras P3 e P4 são sólidos mesoporosos com isotermas do tipo IV. Já no caso das amostras P3ET e P4ET os sólidos não são mesoporosos apresentando isotermas do tipo II.

As distribuições de volumes de poros das amostras P3ET e P4ET abrangem uma faixa entre 10 e 600 Å.

De acordo com a Tabela 4, pode-se concluir que a diminuição das áreas específicas das amostras P3ET e P4ET em relação às amostras P3 e P4 ocorre devido ao tratamento térmico que produziu a sinterização das amostras. Entretanto, a perda de área apresentada pela amostra P4ET é percentualmente mais significativa que aquela revelada pela amostra P3ET. Isso sugere que a presença de nanopartículas de zircônia promove uma menor sinterização das partículas isoladas de CeO₂.

No caso dessas amostras, as histereses das isotermas estão notavelmente reduzidas indicando uma grande diminuição da porosidade e formando a isoterma do tipo II. Este resultado é coerente com a literatura (8). A mudança da isoterma está associada ao deslocamento na distribuição do tamanho de poros para poros de maiores diâmetros.

Vale destacar que as análises utilizando a metodologia t-plot revelaram que não há microporosidade nas amostras. O mesmo já havia sido reportado por outros autores (8) na literatura.

Tabela 4 - Área específica, volúme de poros cumulativo e diâmetro médio de poros das amostras P3, P4, P3ET e P4ET.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Vol. de poros cumulativo (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
P4	126	0,151	44
P3	77	0,098	47
P4ET	10	0,087	344
P3ET	12	0,080	274

Microscopia Eletrônica de Transmissão

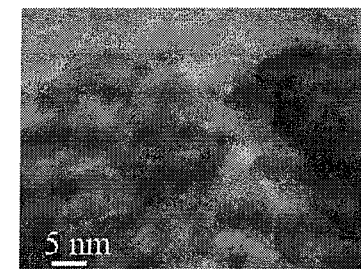


Figura 3 - Micrografia MET da amostras P4

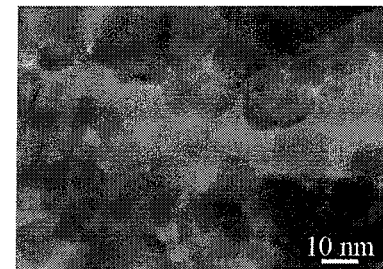


Figura 4 - Micrografia MET da amostra P3

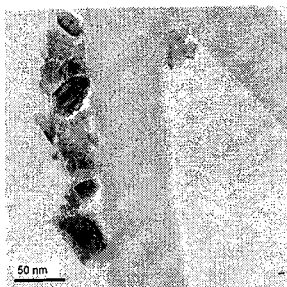


Figura 5 – Micrografias MET das amostras P4ET



Figura 6 – Micrografias MET da amostra P3ET

As análises de MET das amostras P4 e P3 estão representadas nas Figuras 3 e 4. Como se pode observar, há uma diferença no tamanho de partícula entre as duas amostras. Uma vez que as partículas estavam aglomeradas, somente foi possível medir o tamanho de algumas partículas para cada amostra, encontrando-se tamanhos médios de 52 Å para a P4 e 140 Å para a P3. Este tamanho de partícula da amostra P4 está de acordo com o tamanho de cristal obtido pela análise de difração de raios-X, o que mostra que cada partícula é um monocristal.

Na medida do tamanho de partícula utilizando as imagens de MET para a amostra P3, não foi possível fazer a distinção entre as partículas de CeO_2 e ZrO_2 , portanto o tamanho médio obtido (140 Å) corresponde à média total das partículas das duas fases presentes. Os tamanhos de partícula médios totais calculados a partir dos resultados dos refinamentos de Rietveld da difração

de raios-X considerando a zircônia cúbica foram 232 Å para CeO_2 e 450 Å para o ZrO_2 . Ao considerar a fase tetragonal para a zircônia, os valores encontrados foram 232 Å para CeO_2 e 186 Å para o ZrO_2 . Portanto, as medidas de tamanho de partícula através de imagens de MET estão mais próximas dos valores obtidos através de refinamento de Rietveld considerando a presença das fases CeO_2 e $t\text{-ZrO}_2$.

Já no caso das amostras P3ET e P4ET (Figuras 5 e 6) que sofreram o tratamento de envelhecimento térmico, pode-se observar um aumento no tamanho de partícula para a faixa de 200 a 500 Å para a amostra P4ET e para um valor em torno de 300 Å para a amostra P3ET cujas partículas estão mais aglomeradas dificultando uma medição precisa. De fato, em concordância com os resultados de DRX (Tabelas 2 e 3), as partículas de ambas amostras envelhecidas cresceram em relação às suas respectivas amostras de partida. Deve-se ressaltar que a amostra P4 é constituída de uma solução sólida cujo tamanho médio de partícula (68 Å) é inferior ao das partículas isoladas de CeO_2 e de ZrO_2 . Ao sofrer o tratamento térmico, esta amostra deu origem a duas fases segregadas cujo tamanho médio de partícula é bem superior ao tamanho médio das partículas da amostra P4. Já no caso da amostra P3, constituída por duas fases, CeO_2 e ZrO_2 , o aumento no tamanho médio de partícula com o tratamento de envelhecimento térmico foi menos acentuado. Esses resultados vêm ao encontro daqueles observados por DRX e análise textural, evidenciando a ação das nanopartículas de zircônia no comportamento térmico das misturas de óxidos obtidas a partir do precursor Ce^{3+} .

Conclusões

Pode se observar que a solução sólida obtida com o emprego do precursor Ce^{4+} não é estável termicamente nas condições utilizadas nesse estudo, verificando-se a segregação das fases CeO_2 e ZrO_2 . Essa segregação levou a uma perda significativa da área específica. Por outro lado, a amostra obtida através do precursor Ce^{3+} indicou que, apesar de haver perda de área específica, a presença de nanopartículas de ZrO_2 limita a sinterização das partículas isoladas de CeO_2 .

Agradecimentos

Os autores agradecem a Ronaldo Pedro da Silva da PUC-Rio pela assistência nas análises de difração de raios-X.

Referências Bibliográficas

1. M. Shelef; R.W. McCabe; *Catal. Today* **2000**, *62*, 35.
2. S. Bernal; J. Kasper; A. Trovarelli (Eds.). Recent progress in catalysis by ceria and related compounds. *Catal. Today* **1999**, *50*, 173.
3. A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng* **1996**, *38*, 439.
4. F. Zhang; S.-W. Chan; J.E. Spanier; E. Apak, Q. Jin, R.D. Robinson; I.P. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 127.
5. S. Letichevsky, C. A. Tellez, R. R. de Aveliz, M. I. Pais da Silva, M. A. Fraga, L. G. Appel. *Applied Cat. B* **2005**, *58*, 203.
6. C. E. Hori; H. Permana; K. Y. S. Ng; A. Brenner; K. More; K. M. Rahmoeller; D. Belton *Appl. Catal. B* **1998**, *16*, 105.
7. R. W. Cheary; A. Coelho *J. Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 109.
8. G. Colón; M. Pijolat; F. Valdivieso; H. Vidal; J. Kaspar; E. Finocchio; M. Daturi; C. Binet; J. C. Lavalley; R. T. Baker; S. Bernal *J. Chem. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3717.



Abordagem Molecular na Estimação de Dados Cinéticos no Craqueamento de Hidroperóxidos.

Leôncio Diógenes T. Câmara^{1*}, Nelson C. Furtado², Rafael S. Monteiro¹, Donato. A. G. Aranda¹

¹ GREENTEC - Laboratório de Tecnologia Verde, EQ-UFRJ (Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro) Ilha do Fundão, Centro de Tecnologia, bloco E -sala 211-CEP 21949-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, Tel: (21)2562-7657 *Email: Leonciodiogenes@yahoo.com.br

² CBPF/MCT - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, R. Dr. Xavier Sigaud, 150-Urca-Rio de Janeiro-RJ, CEP 22290 180

Resumo-Abstract

As reações autocatalíticas de craqueamento oxidativo, que são provenientes de compostos intermediários hidroperóxidos, são interessantes do ponto de vista industrial, uma vez que podem ser aplicadas no melhoramento de processos convencionais de reaproveitamento de resíduos orgânicos e resíduos plásticos. Simulações quânticas de craqueamento de parafinas via hidroperóxidos, formando produtos oxigenados de menor peso molecular, foram realizadas a fim de se estimar energias de ativação bem como providenciar dados estruturais e superficiais destes mecanismos. Três diferentes mecanismos de transição via hidroperóxidos foram estudados, ácido carboxílico-parafina, álcool-aldeído e álcool-cetona, sendo constatado menores energias de ativação por parte do mecanismo álcool-cetona, que é proporcionado por carbonos terciários na cadeia. O craqueamento oxidativo da molécula modelo C16 (metil-pentadecano, relativo ao mecanismo álcool-cetona) apresentou energias de ativação inferiores (em torno de 2,5 Kcal/mol), se comparado à decomposição oxidativa de polipropileno (15,5-17,9 Kcal/mol), o que viabilizaria a aplicação do primeiro mecanismo no reaproveitamento de materiais orgânicos pesados.

The autocatalytic oxidative cracking reactions, which are originated from intermediate hydroperoxide compounds, are interesting of the industrial point of view, once they can be applied in the improvement of conventional recovering processes of plastic residues and organic residues. Quantum calculations were performed to estimate the activation energies as well as to provide structural and surface data from oxidative cracking processes. Three different transition mechanism of oxidative cracking were studied, carboxylic acid-paraffin, alcohol-aldehyde and alcohol-ketone, verifying smaller activation energies from the last one, which is provided by tertiary carbon present in the chain. The activation energies of oxidative cracking of the model molecule C16 (methyl-pentadecano, relative to alcohol-ketone mechanism) were smaller (about 2,5 Kcal/mol) than polypropylene oxidative decomposition (15,5-17,9 Kcal/mol), in which would make possible the application of the first mechanism on the reutilization of heavy organic materials.

Introdução

Questões ambientais e econômicas têm favorecido o desenvolvimento de novas tecnologias no reaproveitamento de resíduos orgânicos provenientes de petróleo, como os plásticos e os subprodutos pesados do refino. Diferentes trabalhos têm sido realizados no estudo do craqueamento de materiais orgânicos por meio de técnicas alternativas (1-5). O fato do oxigênio molecular atuar como agente de craqueamento de parafinas, observado por Câmara *et al.* (5), é um importante passo em aplicações futuras de técnicas que

utilizem este composto gasoso como promotor na formação de produtos leves de maior valor agregado.

A constatação quanto à formação de compostos hidroperóxidos como produtos intermediários em oxidações parciais de hidrocarbonetos (6,7) é um ponto de partida na compreensão dos mecanismos subsequentes de craqueamento em materiais orgânicos e poliméricos.

A formação de produtos de menor peso molecular a partir de hidroperóxidos têm sido uma constante em estudos de decomposição polimérica, como em

polietileno (8), poliestireno (9) e polipropileno (3,4). Compostos leves, provenientes de craqueamento oxidativo, também foram observados na oxidação direta de parafinas, utilizando oxigênio (5).

No trabalho de Lacoste *et al.* (4) amostras de polietileno, pré-oxidadas com ar, foram submetidas a irradiações ultravioleta, gama e também ao calor, observando a formação de produtos de decomposição, como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, álcoois e insaturados. Commereuc *et al.* (3), estudando amostras pré-oxidadas de polipropileno (iPP), a partir de concentrações fixas de hidroperóxidos, constataram 70 % de conversão de hidroperóxidos em produtos leves, principalmente, ácido acético, acetona e metanol. Oxidação direta de polipropileno (PP) foi realizada por Hayashi *et al.* (4), utilizando misturas de hélio e oxigênio à pressão atmosférica. Eles observaram 50 % de decomposição à temperatura de 250°C, determinando energias de ativação bem inferiores se comparado ao processo de craqueamento térmico de PP. Estudos de fotooxidação de poliestireno foram realizados por Kuzina e Mikhailov (9), observando a decomposição de hidroperóxidos em produtos oxigenados.

A simulação quântica tem sido uma ferramenta muito útil no estudo molecular de mecanismos de craqueamento, como observado no trabalho de Xiao *et al.* (10), em que foram realizados cálculos quânticos para estimar energias de dissociação de ligações carbono-carbono mediante tratamento térmico de parafinas (pirólise). Eles estudaram três principais mecanismos de craqueamento térmico: reação de iniciação, transferência de próton e reação de decomposição, observando maiores barreiras de energia na primeira etapa reacional (craqueamento C-C na ordem de 89-95 Kcal/mol).

A aplicação de cálculos quânticos em mecanismos de craqueamento oxidativo permite, como em Xiao *et al.* (10), a obtenção de dados cinéticos, termodinâmicos, energéticos, superficiais, estruturais; enfim, informações importantes na compreensão da reação que podem ser utilizadas na simulação de futuros processos industriais que venham a ser implementados.

No presente trabalho, cálculos teóricos foram utilizados a fim de estimar as energias de ativação das reações de craqueamento oxidativo de hidrocarbonetos lineares e ramificados e também compreender estes mecanismos reacionais de oxidação parcial. Os cálculos foram realizados a partir de hidroperóxidos, que compreendem os compostos intermediários nas reações de craqueamento oxidativo.

Metodologia

Os cálculos quânticos foram realizados através dos Softwares Spartan '04 (v.1.0) e Titan (v1.0.1), ambos da Wavefunction Inc. Estas são ferramentas amplamente utilizadas em cálculos de mecânica quântica na determinação de propriedades químicas. O cálculo

utilizado foi o DFT (Density Functional Theory), BP/6-31G*. Esta combinação foi aplicada com sucesso nos cálculos tanto dos estados fundamentais quanto dos estados de transição. Eram determinadas as energias das moléculas de hidroperóxidos no estado fundamental e no estado de transição para diferentes tamanhos de cadeia (Figura 1). A energia de ativação era determinada a partir da diferença entre os estados energéticos supra citados.

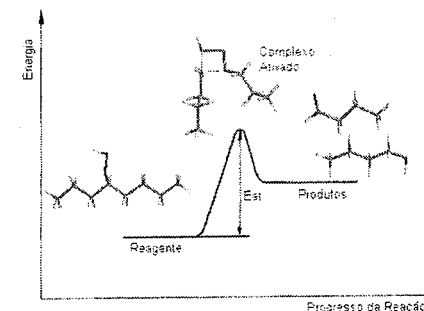


Figura 1. Energia das moléculas em função do Progresso da Reação.

A fase de formação dos estados de transição, nos mecanismos de craqueamento aqui estudados, era seguida por uma torção da cadeia principal, como pode ser observado através da Figura 1, formando os produtos de oxidação. Esta condição estrutural leva a uma menor energia se comparada à configuração linear da cadeia principal.

Neste trabalho foram considerados os seguintes mecanismos de craqueamento: ácido carboxílico-parafina, álcool-aldeído e álcool-cetona. A adoção destes mecanismos baseia em informações analíticas quanto à distribuição de produtos formados a partir do craqueamento oxidativo de hidroperóxidos (5,7).

No mecanismo ácido carboxílico-parafina (Figura 2), temos a formação de ácidos carboxílicos e parafinas através do craqueamento da cadeia principal pela recombinação dos átomos de oxigênio do grupamento hidroperóxido. No trabalho de Commereuc *et al.* (3) a reação de craqueamento, formando ácido acético, é precedida por uma abstração e transferência de um próton da cadeia principal. Nos mecanismos estudados neste trabalho não é considerada a formação de radicais livres, somente a recombinação dos átomos do grupamento hidroperóxido.

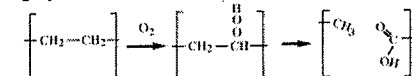


Figura 2. Mecanismo Ácido Carboxílico-Parafina.

No mecanismo álcool-aldeído (Figura 3), como o próprio nome indica, há a decomposição do grupamento hidroperóxido da parafina, formando álcoois e aldeídos.

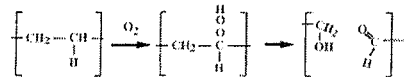


Figura 3. Mecanismo Álcool-Aldeído.

A presença de ramificações metílicas na cadeia principal leva ao mecanismo álcool-cetona (Figura 4), que é semelhante ao caso anterior, diferindo somente pela formação de cetonas. Este mecanismo ocorre na decomposição de peróxidos terciários, formando, portanto, cetonas e álcoois.

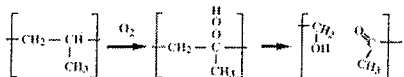


Figura 4. Mecanismo Álcool-Cetona.

Resultados e Discussão

Cálculos de Energia de Ativação

Nas Figuras apresentadas a seguir é possível observar o comportamento da energia de ativação para cada tipo de hidrocarboneto em função do tamanho da cadeia. Os cálculos de energia de ativação foram realizados, inicialmente, de acordo com o craqueamento em posições centrais do hidrocarboneto.

Na Figura 5 é possível observar a tendência de queda da energia de ativação com o tamanho da cadeia principal do hidrocarboneto, aplicando o mecanismo ácido carboxílico-parafina. Observa-se um perfil assintótico da energia de ativação à medida que o tamanho da cadeia é aumentado.

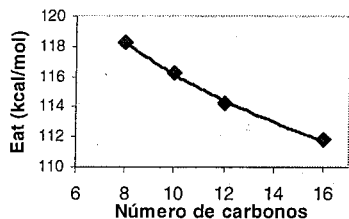


Figura 5. Energias de ativação de acordo com o número de carbonos para o mecanismo ácido carboxílico-parafina.

Estudos prévios experimentais de oxidação de parafinas (5), constataram perfis assintóticos de consumo de oxigênio em diferentes temperaturas, de acordo com o número de carbonos. A Figura 6 apresenta estes

resultados, podendo-se observar o comportamento limite da taxa com o número de carbonos. Nestes estudos, o perfil de consumo do oxigênio com o tempo apresentou-se parabólico, o que é um indicativo de reações autocatalíticas. A formação de compostos hidroperóxidos intermediários, com posterior decomposição, favorece a oxidação, catalisando a reação (6,7).

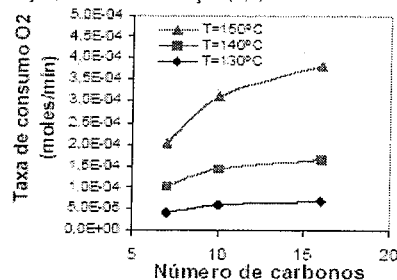


Figura 6. Taxa de consumo de oxigênio no craqueamento oxidativo de parafinas (5).

Perfis assintóticos de energia de ativação também foram observados através dos mecanismos álcool-aldeído e álcool-cetona, apresentados pela Figura 7. Para o mecanismo álcool-cetona o número de carbonos representa o número total, que é soma dos carbonos da cadeia principal somado com o carbono da ramificação metílica. Estes mecanismos apresentaram menores energias de ativação se comparado com o mecanismo ácido-carboxílico (em torno de 15 quinze vezes menor). Dentre os mecanismos, o mecanismo álcool-cetona foi o que apresentou menores valores de ativação. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura no craqueamento de hidroperóxidos de carbonos terciários (4). Estes últimos apresentaram-se mais susceptíveis à oxidação que os carbonos secundários.

As altas energias de ativação encontradas para o mecanismo de ácido-parafina sugerem que a formação de ácidos carboxílicos ocorra através de reações secundárias de oxidação parcial

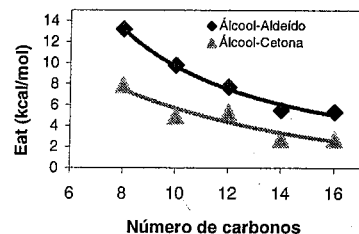


Figura 7. Energias de ativação de acordo com o número de carbonos para o mecanismo de álcool-aldeído e álcool-cetona

Tabela 2. Energias de craqueamento carbono-carbono (kcal/mol), via tratamento térmico^a (10) e oxidativo^b.

Método	C8=C1+C7	C8=C4+C4
Experimental ^a	87,8	85,3
B3LYP/6-31G**	93,0	89,3
Craqueamento oxidativo (BP/6-31G*)	74,9	13,2

Orbitais de fronteira

O favorecimento energético na quebra de ligação carbono-carbono em posições centrais é também observado através da análise dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Os orbitais de fronteira, HOMO (Orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (Orbital molecular desocupado de mais baixa energia), podem ser considerados os orbitais moleculares mais importantes, por interagirem entre si, promovendo a reação química. Segundo a Teoria dos Orbitais Moleculares, o menor delta de energia entre o orbital LUMO de um composto hipotético A e o orbital HOMO de outro composto hipotético B, ou entre o orbital HOMO do composto A e o orbital LUMO do composto B, determinará qual a melhor combinação entre os orbitais para a reação ocorrer.

Melhor interação molecular, na formação de hidroperóxidos provenientes de parafinas, é observada entre os orbitais LUMO do oxigênio e os orbitais HOMO dos hidrocarbonetos lineares. As energias dos orbitais apresentaram perfis assintóticos com o número de carbonos da cadeia.

Na Figura 8, em que são apresentados os orbitais LUMO do oxigênio singlet e HOMO de dois hidrocarbonetos de tamanhos diferentes, é possível observar a simetria entre os orbitais de fronteira, que é um dos requisitos para que haja a reação intermolecular. Também há um aumento do tamanho dos lóbulos dos orbitais HOMO do hidrocarboneto no sentido das extremidades para o centro da molécula, ficando os lóbulos centrais com tamanho mais regular, se comparados aos lóbulos da extremidade da molécula. Na molécula maior é observado um maior número de lóbulos de tamanho regular, se comparada à molécula menor. Esse resultado complementa a maior tendência dos hidrocarbonetos lineares maiores em sofrer oxidação, uma vez que a probabilidade de interação oxigênio-hidrocarboneto seria aumentada. A facilidade na quebra de ligação carbono-carbono em posições centrais da molécula (10) deve-se, provavelmente, a uma melhor interação dos orbitais HOMO centrais dos hidrocarbonetos com o oxigênio.

A formação de hidroperóxidos em carbonos terciários, providenciada pelo mecanismo de álcool-cetona, levou a estados de transição de menor energia, o que é confirmado pelos resultados de energia de ativação. Hayashi *et al.* (4), estudando a decomposição de polipropileno, observaram valores menores de energias de ativação no craqueamento de hidroperóxidos a partir de carbonos terciários. Eles encontraram energias de ativação na ordem de 15,5-17,9 Kcal/mol, que são valores menores se comparado ao tratamento puramente térmico deste polímero, que apresenta uma energia de ativação de 54,9 Kcal/mol. No caso do mecanismo álcool-cetona, para a parafina C16, obtivemos um valor de energia de ativação de 2,5 Kcal/mol, que é um valor inferior se comparado à decomposição do polipropileno. O craqueamento oxidativo do metil-hexadecano (C16), molécula que pode ser representativa de frações orgânicas pesadas, sugere viabilidade no reaproveitamento destes materiais na formação de produtos leves.

Além dos cálculos anteriores, relativos ao craqueamento em posições centrais do hidrocarboneto, também foram realizados estudos de craqueamento nas extremidades das moléculas. A Tabela 1 a seguir apresenta as energias médias de ativação para o mecanismo álcool-aldeído de C8 a C16, observando uma maior energia no craqueamento carbono-carbono da extremidade.

Tabela 1. Energia de ativação média para hidroperóxidos centrais e de extremidade.

	Carbono Extremidade	Carbono Central
Eat média C8-C16 (Kcal/mol)	74,6	8,3

Estudos de craqueamento térmico de hidrocarbonetos menores, até octano (C8), foram realizados por Xiao *et al.* (10), sendo apresentados através da Tabela 2. Estes resultados confirmam as simulações anteriores quanto à diminuição da energia na quebra de ligações carbono-carbono em posições centrais das moléculas. Os resultados dos cálculos do craqueamento do octano pelo mecanismo álcool-aldeído também constam na Tabela 2. Observa-se uma significativa diminuição da energia no craqueamento oxidativo do octano na posição homolítica em relação à extremidade. Em comparação ao processo puramente térmico (experimental e através do método B3LYP/6-31G*), o craqueamento oxidativo homolítico também mostrou-se mais favorável.

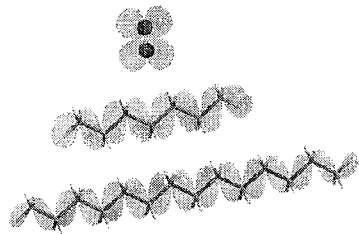


Figura 8. Comparação entre os orbitais HOMO de hidrocarbonetos lineares com diferentes tamanhos e LUMO do oxigênio.

A combinação do orbital HOMO do hidrocarboneto com o orbital LUMO do oxigênio já era esperada, pois o oxigênio, como agente oxidante, tende a receber elétrons nos orbitais LUMO. Observando as energias HOMO-LUMO dos hidrocarbonetos lineares (5), é possível verificar uma diminuição das energias LUMO e aumento das energias HOMO com o aumento do número de carbonos, o que leva a uma diminuição na diferença de energia entre os orbitais de fronteira do oxigênio e dos hidrocarbonetos. Este comportamento energético é coerente com o aumento da reatividade de hidrocarbonetos maiores.

A princípio, os orbitais LUMO dos hidrocarbonetos não interagem com os orbitais HOMO do oxigênio, devido às suas energias. Entretanto, é provável que estes influenciem a reação de oxidação, uma vez que se aproximam em energia dos orbitais HOMO do oxigênio à medida que se aumenta o tamanho molecular.

Na Figura 9 são apresentados os orbitais LUMO de hidrocarbonetos de tamanhos diferentes. Pode-se observar um decréscimo em tamanho de um dos pólos (pólo azul) do orbital LUMO com o aumento do número de carbonos, o que poderia contribuir para concentrar as interações nestes locais mais específicos, em regiões centrais da molécula.

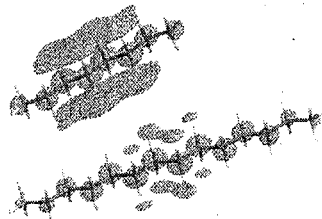


Figura 9. Comparação entre os orbitais LUMO de hidrocarbonetos lineares de diferentes tamanhos.

A Figura 10 apresenta o mesmo pólo energético (pólo azul) do orbital LUMO de uma molécula de hidrocarboneto ramificado, onde pode ser observada a nuvem em torno da ramificação metila. Como nos hidrocarbonetos lineares, o orbital LUMO contribui para que as interações concentrem-se nos carbonos vizinhos à ramificação, tornando-os mais susceptíveis à oxidação (3,4). Os cálculos de energia de ativação no mecanismo álcool-cetona, com formação de hidroperóxidos em carbonos terciários, confirmam esta tendência.

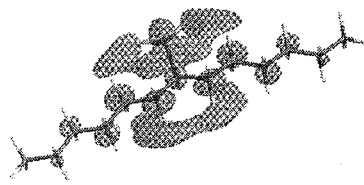


Figura 10. Orbital LUMO de um hidrocarboneto ramificado.

A Tabela 3 apresenta os deltas de energia dos orbitais de fronteira entre os hidrocarbonetos e os respectivos estados de transição dos hidroperóxidos em posições centrais da molécula de acordo com o número de carbonos. Observa-se um decréscimo em torno de 100 Kcal/mol na passagem de parafina para o respectivo estado de transição do hidroperóxido. Esta constatação nos leva a crer que menores deltas de energia entre os orbitais de fronteira de moléculas em condições de transição pode ser um indicativo de reatividade, o que levaria a estruturas moleculares diferentes (Reação de craqueamento).

Tabela 3. Energias dos orbitais de fronteira das parafinas e estados de transição com diferentes tamanhos de cadeia.

	Hidrocarboneto	Estado Transição
Número de Carbonos	Delta LUMO-HOMO (Kcal/mol)	Delta LUMO-HOMO (Kcal/mol)
8	409.3	107,92
10	404.3	107,46
12	401.0	107,46
14	398.7	107,23
16	397.	107,23

Conclusões

As energias de ativação no craqueamento oxidativo via hidroperóxido de compostos orgânicos mostraram-se inferiores se comparadas àquelas obtidas da decomposição de polímeros tanto por tratamento térmico quanto por oxidação. Esta constatação indica viabilidade na aplicação do craqueamento oxidativo em materiais orgânicos pesados.

Dentre os mecanismos de craqueamento oxidativo estudados, foi o mecanismo ácido-parafina que apresentou os maiores valores de energia de ativação se comparado aos mecanismos de álcool-aldeído e álcool-cetona. A significativa presença de ácidos carboxílicos em reações de oxidação parcial, provavelmente, é proveniente de reações de oxidação secundárias, pós-craqueamento. Esta constatação deve-se, principalmente, ao impedimento energético na formação direta destes compostos a partir do hidroperóxido.

Os prévios resultados experimentais (5) e as simulações quânticas mostraram que a reatividade na oxidação parcial aumenta com o tamanho do hidrocarboneto, alcançando um limite assintótico, provavelmente, devido às energias e formas dos orbitais de fronteira do hidrocarboneto e oxigênio. A reatividade apresentava-se maior nos hidrocarbonetos cujos orbitais de fronteira eram mais numerosos e uniformes.

As diferenças energéticas entre os orbitais HOMO e LUMO dos estados de transição no craqueamento oxidativo apresentaram-se menores se comparado aos respectivos estados fundamentais das moléculas de hidrocarboneto. Isto nos leva a crer que quanto menor o delta de energia entre os orbitais de fronteira em relação ao estado fundamental, maior a tendência na formação de compostos provenientes de craqueamento oxidativo (estruturas finais diferentes).

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro providenciado por FAPERJ, CNPQ e ANP.

Referências Bibliográficas

1. K. Fujimoto; J. Chang; N. Tsubaki *Sekiyu Gakkaish.* **2000**, 43(Vol.1), 25-36.
2. H. S. Joo; J. A. Guin *Energy & Fuels.* **1997**, 11, 586-592.
3. J. Hayashi; T. Nakahara; K. Kusakabe *Fuel Processing Technology.* **1998**, 55, 265-275.
4. S. Commereuc; D. Vaillant; Phillipart, *et al.* *Polymer Degradation Stability.* **1997**, 57, 175-182.

5. L. D. T. Câmara; R. S. Monteiro; J. C. Afonso; D. A. G. Aranda in *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004*, pg. 305.
6. R. K. Jensen; S. Kordeck; L. R. Mahoney; M. J. Zinbo *Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7574.
7. S. Blaine; P. E. Savage *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2185.
8. J. Lacoste; D. J. Carlsson; S. Falicki, *et al.* *Polymer Degradation and Stability.* **1991**, 34, 309-323.
9. S. I. Kuzina; A. I. Mikhailov *European Polymer Journal.* **2001**, 37, 2319-2325.
10. Y. Xiao; J. M. Longo; G. B. Hieshima; R. J. Hill *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4033-4040.



Aplicação da TiO₂/Cr-MCM-41 irradiada por luz visível na degradação de poluentes

Fabielle C. Marques^{*1}, Maria Cristina Canela¹ e Alexandre M. Stumbo¹

(1) Laboratório de Ciências Químicas (LCQUI), CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000 - Campos dos Goytacazes - RJ CEP 28013-600, Tel (22) 2726 1494. E-mail: castelan@uenf.br.

Resumo-Abstract

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia bastante estudada na degradação de poluentes. Seu princípio envolve a irradiação de semicondutores por luz, com conseqüente formação de sítios redox. O TiO₂ é o semicondutor mais estudado; no entanto, sua atividade só é apreciável com irradiação UV, diminuindo seu potencial de aplicabilidade. A substituição isomórfica por metais de transição em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, seguida de impregnação com TiO₂, tem revelado boas perspectivas de aproveitamento de luz solar no processo de geração de um estado excitado (Ti³⁺-O⁻). Neste sentido, foram sintetizadas peneiras moleculares com Cr pelo método hidrotérmico nas razões Si/Cr=100 e 50, e em seguida impregnadas por TiO₂ com 10 e 20% p/p. Os materiais foram caracterizados por DRX, fisissorção de N₂, FTIR e DRS-UV-Vis. Os resultados mostraram que o Cr e o TiO₂ estão ancorados na estrutura mesoporosa. Verificou-se uma distribuição de poros bimodal na peneira molecular com Si/Cr=100, em virtude de defeitos estruturais. O teste fotocatalítico revelou uma boa atividade da peneira molecular com Cr e TiO₂ na região do visível, na degradação do azul de metileno.

Heterogeneous photocatalysis is a technology quite studied in the degradation of pollutant. It involves the irradiation of semiconductors by light, with consequent formation of redox sites. TiO₂ is the most studied semiconductor; but its activity is only appreciable with under UV irradiation, reducing its applicability. The isomorphic substitution for transition metals in mesoporous molecular sieves MCM-41, followed by impregnation of TiO₂ has shown good perspectives for the use of solar light in the process of generation of an excited state (Ti³⁺-O⁻). In this work, Cr-substituted molecular sieves were synthesized by the hydrothermal method (ratio Si/Cr=100 and 50, and soon afterwards impregnated with TiO₂ (10 and 20% wt%). The materials were characterized by DRX, N₂ physisorption, FTIR and DRS-UV-Vis and the results showed that Cr and TiO₂ are anchored in the mesoporous structure by esterification reaction. A bimodal pore distribution was verified in the molecular sieve with Si/Cr=100, because of structural defects. The molecular sieve with Cr and TiO₂ revealed a good activity for the degradation of methylene blue in the visible area.

Introdução

A utilização da fotocatalise heterogênea através da irradiação por luz em semicondutores sólidos é uma técnica relativamente nova para o tratamento de diferentes classes de poluentes (1) e íons inorgânicos (2,3). Ela apresenta algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais de tratamento como: ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; elimina a adição de oxidantes químicos; e a reutilização do catalisador (4).

O fotocatalisador mais estudado é o TiO₂ na forma anatase. Ele oferece algumas vantagens tais como: baixo custo, alta estabilidade, insolubilidade em água e baixa toxicidade. No entanto, o dióxido de titânio não absorve luz visível e, portanto, utiliza somente 3 - 5% da luz

solar, necessitando de luz com comprimento de onda em 388 nm ($E_{gap}=3,2$ eV) necessário para excitar o elétron da banda de valência à banda de condução e formar o sítios redox lacuna/elétron fotogerado (5). A irradiação com luz ultravioleta, no entanto, torna este processo de alto custo. Partindo destas premissas, torna-se urgente o desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de tomar ativos na presença de luz visível.

Recentemente, o estudo de peneiras moleculares mesoporosas M41S contendo metais de transição tem-se apresentado promissor na fotocatalise heterogênea aplicada à destruição de poluentes. O membro mais conhecido da família das peneiras M41S é a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de canais paralelos não interconectados, cujo diâmetro pode variar de 15 a

100 Å e alta área superficial (>1000 m².g⁻¹) (6). Tais características indicam que estes materiais são excelentes candidatos para uso em fotocatalise heterogênea, pois podem permitir uma boa dispersão de uma fase ativa que venha a ser depositada e o acesso de moléculas volumosas a sítios ativos localizados no interior dos poros. Ainda, a incorporação de metais com número de oxidação variável (Ti, Co, V, Cr) na rede cristalina, resulta em fotocatalisadores passíveis de sensibilização por luz visível (7).

Rodrigues *et al.*, (8) investigaram a sensibilização por luz visível da MCM-41 substituída por Co e Al em vários teores (Al-Co-MCM-41) na fotodegradação do acetaldeído em fase gasosa. Após iluminação, verificou-se uma razoável evolução de CO₂ (um dos produtos da degradação).

A incorporação isomórfica de metais de transição na MCM-41, seguida de impregnação por TiO₂ tem sido estudada e demonstrou um bom sinergismo na obtenção de fotocatalisadores ativos com luz visível.

Davydov *et al.*, (7) compararam a atividade fotocatalítica da MCM-41 contendo Cr, V e Fe impregnada com 25% de TiO₂ utilizando luz visível, com a do TiO₂ (Degussa P25) sob radiação UV. Verificou-se que este tipo de material exibiu atividade semelhante ao TiO₂ na degradação do ácido fórmico, porém sem a necessidade de radiação ultravioleta.

Visando um maior aproveitamento da energia solar, o presente trabalho, propõe a aplicação da peneira molecular 20%TiO₂/Cr-MCM-41 com Si/Cr=100 na degradação de poluentes sob radiação visível. O fotocatalisador foi caracterizado por várias técnicas e sua atividade foi testada em meio aquoso utilizando azul de metileno (AM) como composto teste.

Experimental

Preparação dos Fotocatalisadores

Foram preparadas peneiras moleculares mesoporosas do tipo Cr-MCM-41 de acordo com o método hidrotérmico, segundo o procedimento adaptado da referência (9). Os suportes foram sintetizados variando-se a razão atômica Si/Cr (valores de 50, 100, além de uma amostra sem Cr). Inicialmente, CrCl₃.6H₂O (Vetec, 97%) foi adicionado à solução de cloreto de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTACl; Aldrich, 25% p/p) sob agitação magnética. Após 30 min de mistura, hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH; Fluka, 25% p/p) foi adicionado gota a gota sob agitação. Finalmente, o tetraetilortossilicato (TEOS; Fluka, 99%) foi colocado para reagir com a mistura acima, por 1,5 h sob agitação. Estes reagentes foram utilizados como fonte de íons cromo, agente direcionador, mineralizante e fonte de silício, respectivamente.

A razão molar dos componentes da síntese foi: 1 SiO₂: 0,40 CTACl: 0,26 TMAOH: 25 H₂O: x Cr₂O₃, (0,01 ≤ x ≤ 0).

Os géis obtidos foram transferidos para autoclaves de aço recobertas internamente com Teflon® e aquecidas a 135 °C por 14 horas sob condições estáticas. O pH foi medido antes e depois da reação, dando valores entre 11 e 12. Ao término do tratamento hidrotérmico, os produtos resultantes foram filtrados sob vácuo e lavados com água destilada até atingir pH neutro, e colocados em estufa a 90 °C por 12 h para secagem. O agente direcionador foi removido dos materiais por calcinação a 540 °C por 1 h sob fluxo de N₂, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, e depois, sob ar sintético por 5 h, na mesma temperatura.

Os suportes sintetizados acima foram impregnados com 10 e 20% em massa de TiO₂, pela hidrólise do isopropóxido de titânio (Ti(Oip)₄; Aldrich, 97%), seguido de calcinação.

O procedimento de impregnação é descrito como se segue: para cada 1g de amostra foram utilizados 80 mL de álcool isopropílico para a dispersão do material. A suspensão foi agitada por 30 min, e em seguida, foi adicionado o volume de Ti(Oip)₄ para uma impregnação de 10 e 20% de TiO₂ p/p. A mistura resultante foi deixada sob agitação por 1 h, e em seguida o solvente foi eliminado em rota- evaporador com aquecimento de 50 °C. As amostras foram secas em estufa por 1 h a 90 °C e em seguida, calcinadas a 450 °C ao ar em forno mufla, por 4 h.

As amostras foram assim designadas: (0, 10, 20%)TiO₂/Cr-MCM-41(50) e (0, 10, 20%)TiO₂/Cr-MCM-41(100), onde a quantidade de TiO₂ impregnada é dada em percentagem por massa e o número entre parênteses indica a razão Si/Cr.

Adsorção-dessorção de N₂

Empregando-se um equipamento Quantachrome Autosorb, os sólidos calcinados foram pré-tratados a 300°C por 1 hora. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K), utilizando-se N₂ como adsorvato. Os valores das áreas específicas foram determinados pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller - BET (P/P₀ = 0,05-0,30) e distribuição dos poros foi obtida pela equação de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) no ramo da dessorção, ambos através do software Autosorb for Windows®, versão 1.24.

Difratometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para 2θ entre 20 e 80°, foram obtidos por um difratômetro automático Rigaku Rotaflex, modelo RU 200B com radiação Kα de Cu com tensão de 35 kv (λ=1,5405 Å) e corrente de 35 mA, monocromatizada com filtro de Ni. A varredura foi realizada com passo de 0,05° numa taxa de 3 s por passo.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) no UV-Vis
As amostras foram caracterizadas por um espectrômetro UV-Vis (Varian) equipado com uma esfera de integração

ISR1200 para as medidas de reflectância numa faixa de 200-800 nm. BaSO₄ foi utilizado como referência.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas empregando-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. A região do espectro analisada foi de 399 a 1360 cm⁻¹. Foram analisadas tanto as peneiras moleculares substituídas, quanto os catalisadores com TiO₂. As amostras secas ao ar em estufa a 100 °C foram prensadas a 8 ton/cm² por 10 minutos e analisadas sob forma de pastilha de KBr grau espectroscópico.

Teste Fotocatalítico

A atividade fotocatalítica do catalisador foi avaliada em meio aquoso utilizando azul de metileno (AM) como composto teste. Os testes foram executados utilizando-se 200,2 mg do material 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100), suspenso na solução aquosa contida num béquer, com agitação constante. A suspensão foi iluminada por uma lâmpada halógena de 50W da Philips, simulando a luz visível, cuja intensidade foi medida por um radiômetro Solar Light CO., modelo PMA 2100. A variação na concentração do azul de metileno foi monitorada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu através da absorção máxima em 644 nm, com retirada de alíquotas em intervalos de 15 min, seguida de filtração dos sólidos em suspensão. A concentração do AM foi obtida através de uma curva de calibração com absorção no mesmo comprimento de onda. Para efeito de comparação, uma suspensão de TiO₂ foi testada sob as mesmas condições acima.

Resultados e Discussão

Medidas de adsorção-dessorção N₂

Observou-se que todas as peneiras moleculares sintetizadas e calcinadas apresentam isotermas do tipo IV, segundo nomenclatura da IUPAC, que são típicas de materiais mesoporosos (10). O perfil das isotermas não se modificou com a impregnação com TiO₂. Observou-se, que as isotermas da Cr-MCM-41(100), 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) foram reversíveis com histerese (Figura 1).

Observa-se a formação de uma histerese do tipo H3 nos materiais citados a 0,40 < P/P₀ < 1,0. Relata-se que histerese H3 está associada à formação de macroporos maior que os mesoporos (10). Através do modelo BJH, pôde-se observar considerável distribuição de poros com diâmetro em torno de 46 Å (insert da Figura 1) e prevalecendo uma distribuição em torno de 23 Å, como mostrado na Tabela 1.

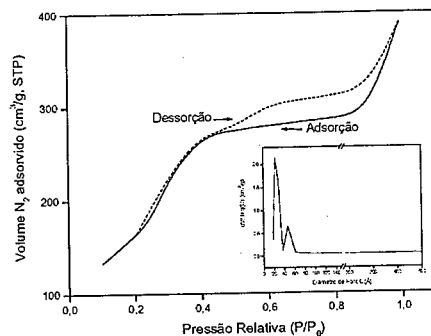


Figura 1. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77K para 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) calcinada.

Esta distribuição bimodal, já foi relatada para Cr-MCM-41 numa razão Cr/Si=0,02 (11). A formação de poros maiores que os mesoporos em peneiras moleculares contendo cromo está associado à formação de defeitos ou distorções na rede ocasionada, principalmente pela necessidade do cromo formar quatro ligações com o oxigênio. No entanto somente duas ligações são efetuadas na rede, enquanto as outras duas estão voltadas para fora da rede. Esta observação é corroborada pelo maior volume de poro encontrado nas peneiras Cr-MCM-41(100).

Tabela 1: Características texturais do "catalisador alvo" e dos demais materiais de referência.

Amostra	A _{BET} (m ² /g)	d _p (Å)	V _p (cm ³ /g)
Cr-MCM-41(100)	828	29 / 46	0,83
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	820	23 / 46	0,70
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(100)	724	23 / 46	0,63
Cr-MCM-41(50)	771	29	0,77
10%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	683	29	0,7
20%TiO ₂ /Cr-MCM-41(50)	694	23	0,59
Si-MCM-41	1412	23	0,79
TiO ₂ (Degussa-P25)	51	n.a.	n.a.

* diâmetro (d_p) e volume de poro (V_p) obtidos pelo modelo BJH, calculados através do ramo de dessorção da isoterma de nitrogênio.

** n.a.: não se aplica.

Voltando à Tabela 1, na qual são mostrados os valores de área específica calculada pelo modelo BET, diâmetro e volume de poro, observa-se primeiramente uma razoável

diferença entre a área específica da Si-MCM-41 pura e as peneiras moleculares com cromo. Na Si-MCM-41 a área é de 1412 m²/g enquanto Cr-MCM-41(100) e Cr-MCM-41(50) apresentam áreas de 828 e 771 m²/g respectivamente. A diminuição na área superficial para estes últimos materiais está relacionada a um colapso da estrutura após a calcinação, devido à quebra de ligações Si-O-Cr após a calcinação ocasionada pela mudança de oxidação do cromo, o que evidencia uma possível incorporação isomórfica (12). Esta afirmação é reforçada pelo decréscimo da área BET com o incremento do teor de cromo.

Observamos também que houve uma diminuição na área superficial, tamanho e volume de poro para todas as amostras sintetizadas, com o aumento do teor de TiO₂ impregnado. O TiO₂ está fixado na parede dos materiais, incluindo os poros. Como os poros de estruturas do tipo MCM-41 não são interconectados, o bloqueio da entrada faz com que toda a superfície interna do poro fique inacessível, causando diminuição dos parâmetros supracitados.

Apesar da diminuição de área e da acessibilidade aos poros nas peneiras moleculares com a impregnação por TiO₂, as características texturais, são em propriedade, superiores àquelas mostradas pelo TiO₂ comercial.

Difratometria de Raios-X (DRX)

As análises de DRX do catalisador alvo após impregnação com isopropóxido de titânio e recalcinação a 450 °C revelou a formação de TiO₂ anatásio em 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) evidenciada pelas reflexões em 2θ=25,5°, 48,20°, 55,20° e 62,80°, atribuídas às direções (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1) e (2 0 4), respectivamente. Nestas duas amostras, a baixa cristalinidade do TiO₂ é evidente após tratamento térmico. Não foi observada nenhuma evidência de formação de óxidos de cromo, como Cr₂O₃ ou CrO_x clusters na parede das peneiras moleculares após o procedimento de impregnação e recalcinação em 10%TiO₂/Cr-MCM-41(100) e 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100). Isto indica que o íon metálico se encontra disperso na rede da MCM-41, ou ligado na superfície amorfa.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) no UV-Vis

Os espectros UV-Vis por refletância difusa dos catalisadores impregnados com 10 e 20% de TiO₂, na faixa de 200-800 nm são mostrados na Figura 2. Observa-se que nos materiais nos quais foram incorporados íons cromo a absorção inicia-se em aproximadamente 600 nm, reduzindo a energia de bandgap (separação das bandas no semiconductor) para a posição de ~2,0 eV, quando comparado à energia de separação do TiO₂ (3,2 eV). A relação entre o comprimento de onda de absorção λ_g e energia de bandgap (E_g) é relatada pela seguinte equação (12):

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/E_g \text{ (eV)}$$

Estes resultados mostram que estes fotocatalisadores sintetizados têm grande potencial para as aplicações fotoquímicas utilizando a luz visível, um dos principais objetivos deste trabalho.

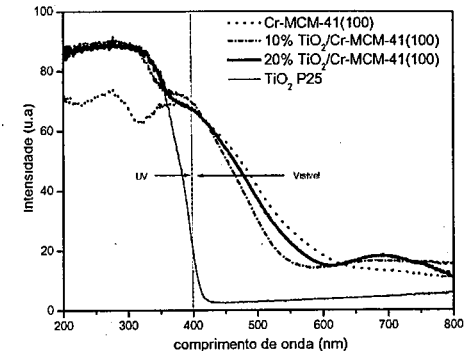


Figura 2. Espectro eletrônico por DRS-UV-Vis das peneiras moleculares Si/Cr=100 com e sem TiO₂.

O espectro DRS UV-Vis da amostra calcinada de Cr-MCM-41(100) é dominado por duas bandas intensas com máximos próximos a 275 e 390 nm e são usualmente atribuídas à transferência de carga O(2p)→Cr⁶⁺(3d⁰) de espécies cromato (CrO₄²⁻), indicando que o cromo é oxidado a Cr(VI) após calcinação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por (14) e (15).

Após impregnação das amostras com TiO₂ os máximos correspondentes à absorção do Cr⁶⁺ são sobrepostos resultando em praticamente uma única absorção. Uma banda de absorção em ~350 nm presente nos espectros dos materiais impregnados com isopropóxido de titânio comprova a formação de TiO₂ anatásio (16). A coincidência de bandas no espectro DRS UV-Vis entre o TiO₂ e espécies cromato revela que a absorção na faixa de 370 - 500 nm é exibida pela heterojunção de titânia com o cromo.

Ainda no espectro UV-Vis, observa-se bandas de absorção em alguns materiais em torno de 700 nm, na região verde do espectro eletromagnético. Esta observação está relacionada com uma transição ⁴A_{2g}(F)→⁴T_{2g}(F) proveniente de Cr³⁺ em coordenação octaédrica (12). Pode-se observar através da Figura 2 que em amostras ausentes de TiO₂ esta absorção é muito fraca ou até ausente, mas a impregnação por TiO₂ revela o surgimento ou aumento desta transição. Ainda, o aumento da quantidade de TiO₂ impregnado eleva a absorção em 690 nm, o que sugere que o titânio tem o poder de reduzir espécies Cr⁶⁺ a Cr³⁺ com a formação da ligação Ti-O-Cr na superfície da peneira molecular após a impregnação. Esta observação foi confirmada por EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica), porém os resultados não são mostrados aqui.

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 3 mostra o espectro no infravermelho, obtido com as peneiras moleculares calcinadas com e sem Cr.

Através da Figura 3, a qual evidencia os materiais antes da impregnação, observa-se uma banda de densidade óptica próxima a 903 cm⁻¹ presente em Cr-MCM-41(50), diminuindo em Cr-MCM-41(100) e ausente em Si-MCM-41. O incremento desta banda com o aumento do teor de cromo nas amostras está relacionado com a vibração ν_{as} Si-O de espécies Cr(VI) em amostras desidratadas (17).

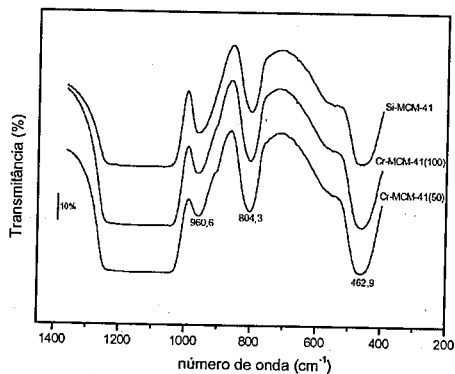
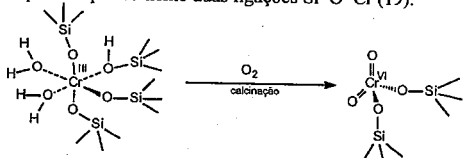


Figura 3: Espectro vibracional dos materiais sintetizados e calcinados com Si:Cr=50, 100 e ∞.

Todas as amostras analisadas mostram uma banda próxima a 960 cm⁻¹. Esta banda, no nosso trabalho, está associada à vibração Si-O em grupos silanóis (ν_{Si-OH}) e já foi reportada em outros trabalhos com MCM-41 (18). Nota-se que a referida banda apresenta uma intensidade máxima relativa na peneira Si-MCM-41, e diminui com o incremento do teor de Cr. Isto justifica alguns estudos que indicam que o cromo se encontra ancorado na superfície das peneiras moleculares através de uma reação de esterificação, deixando duas ligações O=Cr(VI) fora da rede, ou seja, com cromo em sítios defeituosos (Esquema 1). Estas observações vão ao encontro de outros trabalhos, que concluíram que a formação de sítios defeituosos na Cr-MCM-41 obriga o cromo a se ligar na superfície por somente duas ligações Si-O-Cr (19).



Esquema 1: Mudança de coordenação, com o cromo em sítios defeituosos.

As bandas contradas ao redor de 463 e 804 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento simétrico e deformação angular de ligações Si-O-Si, respectivamente. Uma banda bastante larga, na faixa de 1000-1300 cm⁻¹ é encontrada em todos os materiais e é atribuída ao estiramento assimétrico de grupos Si-O-Si (ν_{as} Si-O-Si) (20).

Nos espectros referentes às amostras impregnadas (não mostrado), observou-se as mesmas bandas encontradas nos espectros dos suportes, porém, há um aumento de intensidade nas bandas centradas em 962, 460 e 800 cm⁻¹ com o aumento do teor de TiO₂ impregnado, o que sugere que a variação de intensidade observada pode estar associada ao ancoramento do titânio após a impregnação, por uma reação ácido-base na superfície da MCM-41, semelhante ao sugerido por Davydov, et al. (7). Neste caso, além da formação da anatase, ligações Si-O-Ti poderão estar sendo formadas na superfície do material às custas da diminuição de grupos silanóis remanescentes da reação com o cromo. A banda em 962 cm⁻¹ já foi associada à vibração ν_{as} (Si-O-Ti), apesar de também estar presente em amostras sem titânio (20).

Atividade Fotocatalítica

Para verificar se o catalisador 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) possui atividade reconhecível sob luz visível, fez-se um teste em fase aquosa. O composto utilizado para os testes foi o azul de metileno (AM), um corante heteropoliaromático muito encontrado em efluentes têxteis. A solução aquosa continha AM numa concentração inicial de 12,2 μmol.L⁻¹, calculada através de uma curva de calibração.

Através da Figura 4, podemos observar a variação da concentração do AM com o tempo de exposição à luz halógena. Nos primeiros 30 minutos ocorre uma adsorção (não mostrada), comum dos materiais porosos os da família M41S. Após o acionamento da luz a concentração do AM decresce aproximadamente 70% em 75 min de irradiação, enquanto que para o TiO₂ a conversão não ultrapassa os 34%.

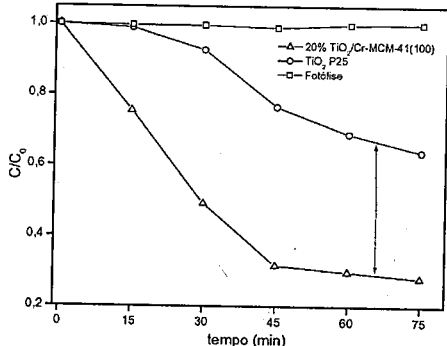


Figura 4: Mudança de concentração do AM em função do tempo de irradiação. Condições: C₀ = 12,2 μmol.L⁻¹; m

[20%TiO₂/Cr-MCM-41(100)] = 200,2 mg; m TiO₂ = 200,8 mg; V = 225 mL.

Teoricamente, este último resultado seria inesperado, em virtude da anatase não absorver luz visível. No entanto, a lâmpada halógena empregada possui alguma radiação UV (1,73 μW/cm²), responsável pela ativação do TiO₂.

A formação do par elétron/lacuna no TiO₂ no 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) foi sugerido ocorrer via Cr⁶⁺, pela transição eletrônica causada pela absorção de luz visível: Cr⁶⁺=O²⁻→Cr⁵⁺-O⁻. O cromo hexavalente é reduzido fotoquimicamente a cromo pentavalente, porém, o caminho de desexcitação pode ocorrer (7). Como o cromo (V) está em contato com a superfície do TiO₂, um elétron pode se doado ao Ti para a formação do estado excitado Ti³⁺-O⁻, e então o cromo é re-oxidado a Cr⁶⁺. A partir daí o processo fotocatalítico segue o caminho proposto para o TiO₂ não-dopado. A degradação do AM pode se processar diretamente na lacuna ou indiretamente via radical OH⁻ altamente oxidante, gerado pela oxidação da água na lacuna.

Este resultado mostra a boa atividade fotocatalítica encontrada para o material proposto aqui, sendo que a oxidação fotocatalítica foi observada utilizando uma fonte de irradiação na região visível, propondo um custo energético menor, uma vez que luz solar pode ser utilizada neste processo.

Conclusões

As diferentes técnicas empregadas na caracterização do fotocatalisador 20%TiO₂/Cr-MCM-41(100) revelou que parte do cromo se encontra ligado na rede silicatada como monocromatos em sítios defeituosos. Esta distorção causada pela dificuldade do cromo assumir a coordenação tetraédrica durante a síntese, conferiu ao material uma distribuição bimodal de tamanho de poros. A impregnação com TiO₂ diminuiu a energia de bandgap do semicondutor, como consequência da heteroconjunção Cr-O-Ti.

O teste fotocatalítico realizado em fase aquosa confirmou as previsões de que o material sintetizado possui uma boa atividade na região visível, o que favorece um maior aproveitamento da energia solar (menor custo energético) no processo de fotodegradação de compostos poluentes.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à UENF-FAPERJ pela bolsa de mestrado concedida ao aluno Fabielle Castelan Marques, ao LCFIS-UENF pelas análises de DRX, ao LAMAV-UENF pelos resultados de FTIR e ao IQ-Unicamp pelas análises de DRS-UV-Vis. MCC agradece ao CNPq proc. 471.238/03-1 e PADCT-RIO 62000803-2/03.

Referências Bibliográficas

- Matthews, R. W. *Water Res.* **1990**, *24*, 653.
- Cerrillos, C.; Adrian, M. A. P.; Navio, J. A. J. *Photochem. Photobiol.*, **A. 1994**, *84*, 299.
- Navio, J. A.; Marchena, F. J.; Cerrillos, C.; Pablos, F. J. *Photochem. Photobiol.*, **A. 1993**, *71*, 97.
- M. Gratzel, in *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, N. Serpone, E. Pelizzetti, Ed.; Wiley, New York, **1989**, 123.
- Nogueira; Jardim, W. F. *Quim. Nova.* **1998**, *21*(1), 69.
- Kresge, C.T. et al. *Nature.* **1992**, *359*, 710.
- Davydov, L. et al. *J. Catal.* **2001**, *203*, 157.
- Rodrigues, S.; Uma, S.; Martyanov, I.N.; Klabunde, K.J. *J. Photochem. Photobiol.*, **A. 2004**, *165*, 51.
- Blasco, T.; Corma, A.; Navaro, M.T.; Pariente, J.P. *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
- Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (4), 603.
- Yuan, Z. Y.; et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *43*, 227.
- Zhu, Z.; Chang, Z.; Kevan, L. J. *Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 2680.
- M. Gratzel. *Heterogeneous Photochemical electron Transfer*; CRC Press: Baton Rouge, FL, **1988**.
- Hogan, J. P. J. *Polym. Sci.* **1970**, *8*, 2637.
- Mcdaniel, M. P. *J. Catal.* **1982**, *76*, 37.
- Cambior, M.A.; Corma, A.; Martinez, A. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *8*, 589.
- Vuurman, M. A.; Wachs, I. E.; Stufkens D. J. J. *Mol. Catal.* **1993**, *80* (2), 209.
- S. Schwarz; D. R. Corbin; A. J. Vega in *Materials Research Society Symposium Proceedings*, R. F. Lobo; J. S. Beck; S. L. Suib; D. R. Corbin; M. E. Davis; L. E. Iton; S. I. Zones, Ed.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, **1996**; Vol. 431, 137.
- Roger, A.; et al. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485.
- Alba, M. D.; Luan, Z.H.; Klinowski, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (6), 2178.



Arcillas Pilareadas con Fe en la Oxidación total de Propano

Cecilia Solar, Karim Sapag

Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos. Universidad nacional de San Luis
Chacabuco 917 5700 San Luis, Argentina
e-mail: sapag@unsl.edu.ar

Resumen-Abstract

Se presenta la síntesis y caracterización de arcillas pilareadas con Fe, y su utilización en la reacción test de oxidación de propano. Los materiales fueron preparados a partir de una arcilla natural (bentonita), donde se intercalaron oligocaciones obtenidos a partir de una solución del compuesto $[Fe_3(OCOCH_3)_7OH_2 \cdot 2H_2O]NO_3$, obtenido en el laboratorio. Se prepararon dos muestras conteniendo 10 y 12 meq del complejo de Fe/g de arcilla. Pilc Fe10 y Pilc Fe12, respectivamente. Del proceso de caracterización, se deduce que PilcFe10 presenta un mejor pilaramiento del material. En el test catalítico, ambas muestras alcanzan conversiones entre el 80 y 90%, pero la muestra PilcFe10 se activa a menores temperaturas, lo que se puede deber a una mejor interacción de los reactivos con ambos tipos de centros: redox y ácido-base, dada por la mejor dispersión del Fe.

In this work, it is introduced the synthesis, characterization and the catalytic test of iron pillared clays in the total combustion of propane. The catalysts were prepared from a natural clay and pillared with iron oligocations from a solution of $[Fe_3(OCOCH_3)_7OH_2 \cdot 2H_2O]NO_3$. Two samples were synthesized, PilcFe10 and PilcFe12, with 10 and 12 meq of iron complex per g of clay. After the characterization process we conclude that the former has the best pillaring characteristics. In the catalytic test, the total conversion of propane obtained was about 80 - 90%, for both catalysts but, the PilcFe10 is activated at lowest temperatures. This behavior can be associated with the texture of the sample, which has a better interaction between redox an acidic sites due to a better dispersion.

Introducción

La polución medioambiental es un problema en permanente crecimiento, donde entre los poluentes más destacados se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (VOCs), siendo los hidrocarburos livianos un importante grupo dentro de ellos.

Una posibilidad para destruir estos compuestos es la combustión catalítica, donde los catalizadores típicos involucran metales nobles (1). Una alternativa interesante y de menor costo se presenta considerando la utilización de óxidos (2), generalmente de metales de transición, con un soporte adecuado, donde la conjetura es la combinación de sitios con propiedades redox y ácido-base (3).

Las arcillas se han utilizado extensivamente por sus propiedades ácidas en procesos como adsorción y catálisis tanto en su forma natural, o activadas o modificadas convenientemente. En particular las arcillas pilareadas (PILCs), material obtenido por la intercalación y posterior anclamiento de cationes de complejos metálicos entre las láminas de la arcilla, además de las

características ácidas inherentes, poseen las propiedades redox de los óxidos metálicos incorporados.

Dentro de las moléculas de HC presentes en los poluentes, el propano es una de las representativas, por ello se utiliza como molécula test en la oxidación catalítica de VOCs.

En base a lo anteriormente expuesto, en este trabajo se sintetizaron arcillas pilareadas con Fe, las que fueron testeadas en la oxidación total de propano.

Experimental

Una vez disgregada, la muestra se analizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica, con un equipo Metrolab 315 aa/ae y por Induced Coupled Plasma (ICP) con un equipo Baird ICP 2070.

El estudio estructural y mineral fue realizado con la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX con ánodo de Cu y filtro Ni. Además se realizó el análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG) en los equipos DTA 50 y TGA 51 de Shimadzu, respectivamente, con un calentamiento de 10°/min. desde

temperatura ambiente hasta 900°C, en una atmósfera de aire.

Para el análisis textural de las muestras, se hicieron isotermas de adsorción de nitrógeno con un equipo AUTOSORB-1MP. Las muestras fueron previamente desgasadas a 250°C durante 15 hs. aproximadamente y el estudio se realizó a temperatura de nitrógeno líquido, 77K (-196°C).

El estudio de la Reducción Térmica Programada (TPR) se realizó en un equipo CHEMB-3000, con las siguientes condiciones de análisis 5% H₂/N₂, con una velocidad de calentamiento de 10°/min hasta 900°C.

Los análisis de reacción, se realizaron en un reactor de lecho fijo, con 200 mg de muestra, en un flujo de reactivos de 2:10:88 ml/min. con la siguiente composición C₃H₈:O₂:He. El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo de gases marca Shimadzu/GC-9A, que consta de una columna PORAPAK, con un detector TDC (150mA). El rango de temperaturas de análisis fue entre 25 y 500°C.

Material de partida.

Para este trabajo, se utilizó una arcilla natural de San Juan, Argentina, con las características siguientes: área específica = 40m²/g; capacidad de intercambio iónico (CEC)=1.80 meq. g⁻¹ Volumen del microporo = 0.006137cc/g; distancia interplanar d₀₀₁=12.58 Å; con la siguiente composición mineralógica aproximada: montmorillonita (85%), cuarzo (10%) y feldespato (5%).

La fórmula estructural aproximada de la arcilla determinada por análisis químico



donde VI y IV corresponden al número de coordinación en la posición tetraédrica y octaédrica respectivamente y M a los cationes de intercambio Ca, Na, K y Mg.

Síntesis del oligocación.

El oligocación de hierro fue preparado a partir de una solución 0,04M de $[Fe_3(OCOCH_3)_7OH_2 \cdot 2H_2O]NO_3$. El catión acetato trinuclear de Fe (III) (ATNFe), fue preparado siguiendo el procedimiento descrito por Yamanaka et al (4). La solución de (ATNFe) fue incorporada gota a gota en una suspensión de arcilla, luego esa suspensión fue filtrada y el residuo secado a 60°C y calcinado a 500°C por una hora, con una velocidad de calentamiento de 10°/min. Se prepararon dos muestras conteniendo 10 y 12 meq del complejo de Fe/g de arcilla, PilcFe10 y PilcFe12, respectivamente.

Resultados y Discusión

En la Figura 1, se muestran las isotermas de los materiales sintetizados, indicando un fuerte aumento en la adsorción a bajas presiones en comparación con el material natural (SG). Las muestras Pilcs presentan

isotermas correspondientes al Tipo IV en la clasificación BDDT, con un ciclo de histéresis Tipo H4 en la clasificación de la IUPAC, las ramas son aproximadamente horizontales y paralelas en un amplio rango de P/P₀, que se asocia con poros estrechos en forma de rendijas, y a los del Tipo Ib, según Rouquerol (5). En el caso de la arcilla natural es semejante a la dada por S. J. Gregg (6) para materiales montmorilloníticos y corresponden a una isoterma del Tipo IV, característica de materiales mesoporos pudiendo o no contener microporos. El ciclo de histéresis, bien desarrollado, corresponde al Tipo H3, según la IUPAC, y que no presenta una adsorción límite a P/P₀ alta. Este tipo de ciclo se encuentra en materiales con poros estrechos en forma de rendijas (Slit-Shape Pores).

En los materiales sintetizados el aumento a bajas presiones, está relacionado con el aumento de la microporosidad de ambas muestras, con el consecuente aumento en la superficie específica, esta es una de las características de un material pilareado. Entre las muestras preparadas con Fe, aparece una pequeña diferencia, tanto en la zona de baja adsorción como en la de alta. La muestra Pilc Fe12, presenta menor cantidad de microporos, aunque el cruzamiento de las isotermas da cuenta de una mayor adsorción a altas presiones, relacionada con la presencia de poros mayores, aunque puedan ser solamente intersticiales

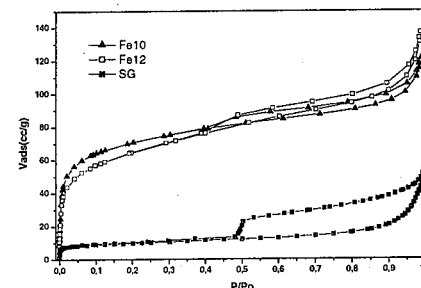


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas de las muestras preparadas con Fe, antes y después de usar en reacción. En las muestras antes de realizar el test, el pico que aparece aproximadamente a 20 Å, corresponde al espaciado basal d₀₀₁, que se ha incrementado con respecto a la arcilla natural, SG, la que tiene un d₀₀₁ (no presentado en gráficas) de aproximadamente 12,6 Å. Este aumento en el espaciado d₀₀₁, es la segunda característica que revelan la presencia de una arcilla pilareada, según la IUPAC (7), debido a la incorporación del Fe, produciendo un aumento en la distancia entre los planos 001. En el caso del Pilc Fe10 se obtiene mayor distancia, además de presentar un pico más definido, indicando una mayor población del pilares formados, en

el caso de la muestra Pilc Fe12 este fenómeno es menos notable. Para las muestras después de ser usadas en el test catalítico se observa que, para la Pilc Fe10 permanece parte de la zona pilareada, no así para la muestra Pilc Fe12.

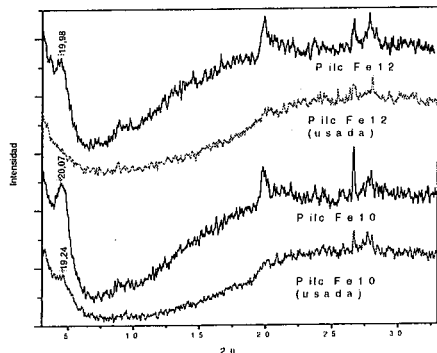


Figura 2. Difractogramas de los PilcFe10 y PilcFe12 antes y después de reacción.

En la tabla siguiente se presentan los valores de superficie específica y volumen de microporos respectivamente en cada una de las muestras.

Tabla 1. Espaciado basal, superficie específica y volumen de microporos de las muestras pilareadas y la arcilla natural.

	d_{001} (Å)	S_{BET} (m ² /g)	V_{microp} (m ³ /g)
SG	12.6	40	0,0061
Pilc Fe10	20,7	252	0,0451
Pilc Fe12	19,98	228	0,0236

Para estudiar las diferencias entre las muestras, se realizaron análisis térmicos. Las curvas del análisis térmico diferencial (ATD) se realizaron sobre las arcillas con los precursores de hierro intercaladas, que se denominaron como Fe seca, ya que se encuentran secas a 60°C. En la Figura 3 se presentan los resultados donde se ha incorporado el ATD del precursor ATNFe. Aparecen dos regiones bien definidas, el primer pico, endotérmico corresponde al agua físicamente adsorbida entre los 40°C a 120°C. El siguiente pico, intenso, exotérmico que se encuentra alrededor de los 250-350°C, está asociado a la descomposición y oxidación de los grupos acetilos de los iones complejos, introducidos entre las capas de la arcilla.

El complejo puro presenta una descomposición a temperaturas mayores, lo que se podría explicar, si suponemos que la interacción con la arcilla debilita los enlaces del complejo de Fe, por lo que la descomposición

comienza antes, y la inhomogeneidad de las interacciones presentan un pico ancho. Los gases producidos en la región 200-500°C, debido a la descomposición de los grupos acetilos, consiste principalmente de CO₂ (8). Por último cerca de los 600°C comienza la deshidroxilación de las láminas de la montmorillonita, lo que no es revelado en estos análisis.

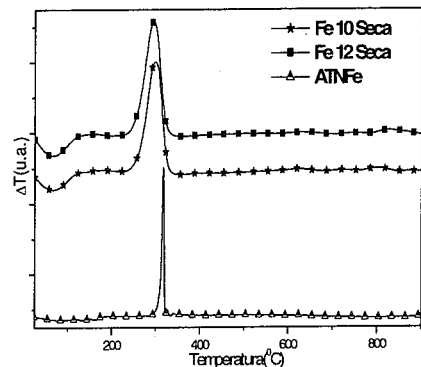


Figura 3. Curvas de ATD de los PILCs y el precursor (ATNFe)

El análisis termogravimétrico (ATG) nos muestra el comportamiento de las muestras intercaladas con el oligocación del complejo de hierro (III), antes de calcinar. En la Fig 4, se observan los termogramas, donde la primera pérdida de masa, en el rango entre 20-150°C, es debida a moléculas de agua adsorbidas físicamente. La segunda pérdida corresponde a la descomposición del grupo acetilo del complejo, entre 250-400°C. La última pérdida es a partir de los 500°C señalando la deshidroxilación de las láminas de la montmorillonita, así mismo hay un punto de inflexión y se encuentra entre los 700 y 800°C y es debido al colapso de la estructura de la arcilla.

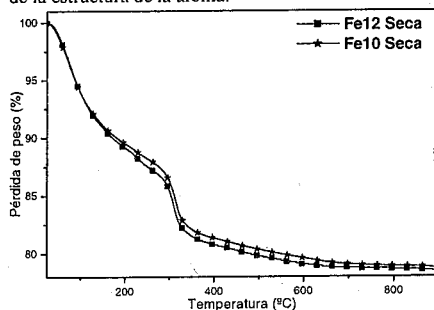


Figura 4. Curvas de ATG de los PILCs.

De los datos de análisis térmicos no se detectan grandes variaciones entre las muestras, sólo confirman que la muestra con 12 meq/g de arcilla, tiene más agua.

En la Figura 5 se muestran los TPR de las muestras, donde se ha incluido el precursor de los pilares de Fe, el acetato trinuclear de Fe (III) ATNFe, calcinado a 500°C durante una hora. En esta gráfica se detecta, que en la muestra Pilc Fe12, el comportamiento del Fe frente a la reducción, es similar que al del ATNFe, dando cuenta de que en esta muestra, hay más Fe extralaminar que en la muestra Pilc Fe10.

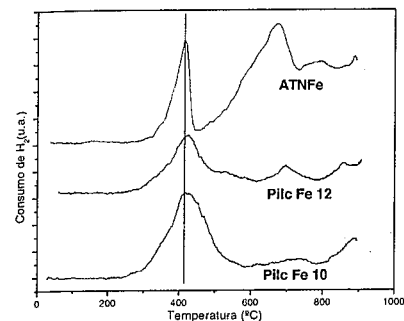
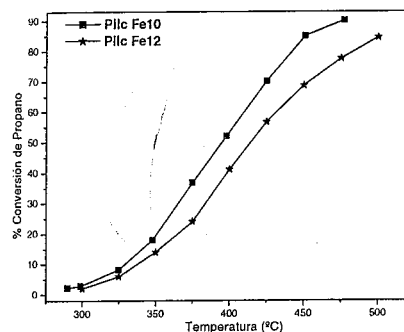


Figura 5. TPR de los PILCs de Fe comparando con su precursor

En la Figura 6 se presentan los datos de actividad, graficando la conversión de propano, en función de la temperatura.

Figura 6. Conversión total de propano de los Pilcs.



Lo destacable, es que a pesar de que la muestra Pilc Fe10, tiene menor cantidad de Fe, es más activa que la muestra Pilc Fe12, aunque ambas presentan una actividad importante. Cabe destacar que la arcilla natural, no presenta actividad alguna.

Conclusiones

La muestra Pilc Fe10 presenta mayor espaciado basal (más uniforme) y mayor microporosidad que la muestra Pilc Fe12. Por otro lado la Pilc Fe12 presenta poros más grandes (presiones relativas mayores) que la Pilc Fe10, denotado por el entrecruzamiento de las isoterms. Podríamos pensar que en la muestra Pilc Fe12, el Fe está más aglomerado e incluso más externo que en el Pilc Fe10. Si esto fuese así, entonces en el Pilc Fe10, a pesar de tener menor fase activa hemos logrado mayor actividad por la textura del catalizador, que es uno de los objetivos de estos materiales.

Para comprobar la hipótesis planteada, al realizarse los experimentos de Reducción Térmica Programada (TPR), se detecta, que en la muestra Pilc Fe12, el comportamiento del Fe frente a la reducción, es similar que al del ATNFe, dando cuenta de que en esta muestra, hay más Fe extralaminar que en la muestra Pilc Fe10. Esto estaría de acuerdo con las isoterms, y la difracción de Rayos-X, donde para la muestra Pilc Fe10, se presenta un mejor crecimiento en la microporosidad y en el espaciado basal, acorde a un mejor "pilaramiento", que significaría mayor cantidad de Fe interlaminar.

Por lo tanto, comprobamos que la "mejor" textura desarrollada en la muestra Pilc Fe10 presenta mejor actividad que la muestra con mayor fase activa.

Agradecimientos

Queremos agradecer al INTEQUI, por la utilización de parte de sus equipamientos para completar este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- J.J.Spivey. *Ind. Eng. Chem.Res.* 77, 1987, 9
- P. M. Baldi, V. Sanchez Escribano, J. M. Gallardo Amores, F. Milella, G. Busca. *Applied Cat. B: Environmental* 17, 1998, L175-L182
- J. Vedrine, J. M. E. Millet, J. Claude-Volta. *Catalysis Today* 32, 1996, 115-123.
- S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako and M. Hattori. *Mat. Res. Bull.*, 19, 1984, 161-168.
- F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. Academic Press. 1999.
- S. J. Gregg and K. S. W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity 1967.
- Pure and Applied Chem. 71,12, 1999, 2367-2371.
- T. Mishra, K. Parida. Transition metal oxide pillared clay: 5. Synthesis, characterisation and catalytic activity of iron-chromium mixed oxide pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A: General* 174, 1998, 91-98



As condições de preparação e os catalisadores de ouro suportados em óxido de zinco.

Kátia R. Souza e Lucia Gorenstin Appel *

Laboratório de Catálise, Divisão de Catálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de tecnologia, INT, Av. Venezuela, 82/518, 20.081-312, Rio de Janeiro, Brasil, appel@uol.com.br.

Resumo-Abstract

Foram preparados catalisadores Au/ZnO segundo as técnicas de precipitação-deposição e coprecipitação empregando uréia e carbonato de sódio. Os materiais obtidos foram caracterizados por quimissorção de oxigênio, difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio, espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis e análise química. As propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados dependem fortemente da preparação utilizada. O emprego da uréia como agente precipitante gera a formação de partículas de ouro grandes e reduzidas. Já no caso das técnicas de coprecipitação e precipitação-deposição, quando se utiliza carbonato de sódio, são formadas partículas de ouro de dimensões pequenas, adequadas ao processo de oxidação do CO empregado em células a combustível. A técnica de precipitação-deposição parece a mais indicada para esse sistema pois apresenta a maior dispersão de ouro.

Au/ZnO catalysts were synthesized by co-precipitation and deposition-precipitation with sodium carbonate and urea. They were characterized by UV-visible absorption, X-ray diffraction, UV-visible diffuse reflectance spectra, chemical analysis, measurement of specific area and oxygen adsorption. It was observed that physical-chemistry properties depend on the preparation procedure. On one hand large and reduced particles were obtained using urea during co-precipitation procedure. On the other hand small particles are generated using co-precipitation and deposition-precipitation procedure with sodium carbonate. It was observed that the gold particles size obtained are appropriate to the requirements of CO oxidation used in fuel cell technology. Deposition-precipitation method seems to be the most promising method as it shows higher gold dispersion.

Introdução

Catalisadores a base de ouro têm sido aplicados em muitas reações ligadas a processos industriais bem como a questões ambientais, em consequência de seu caráter inovador e ao mesmo tempo promissor. De fato, atualmente se observa um verdadeiro "boom" de atividades de pesquisa nessa área, isto é, investe-se a aplicação de ouro em inúmeras reações, entre as quais destacam-se as reações de hidrogenação seletiva, reação de deslocamento ou "shift", hidrogenação do monóxido de carbono e dióxido de carbono, epoxidização do propeno, reações envolvendo halogênios, redução do NO, entre outras. Vale salientar que nesse contexto, a aplicação que mais tem sido investigada nos últimos anos é a oxidação do CO na presença de hidrogênio, ou

seja, a purificação de correntes de reformados empregados nas células de combustível (1,2). De fato, esses catalisadores se destacam, pois apresentam atividades mesmo em temperaturas inferiores a temperatura ambiente. Nesse contexto, muitos são os sistemas estudados, entre eles cabendo destacar os suportados nos seguintes óxidos: Fe₂O₃, TiO₂, Co₃O₄ e NiO. No entanto, deve-se salientar que a limitação da utilização desses materiais em condições reais está correlacionada a sua baixa estabilidade na presença de água. (3).

Sabe-se que catalisadores de ouro ativos devem apresentar tamanhos de partícula em torno de 2-3nm. De fato, partículas grandes desse metal são praticamente inativas. No entanto, deve-se destacar que partículas pequenas só são alcançadas com o emprego de métodos

de preparação adequados adotando-se um estrito controle das condições de preparação (2).

O método precipitação-deposição é considerado por alguns autores (4) como o melhor procedimento de síntese, pois permite através do controle de pH e da temperatura de calcinação ajustar o tamanho de partícula de ouro. Recentemente, Zanella e col. (4) mostraram para o sistema Au/TiO₂ que uso de uréia como agente precipitante gera a possibilidade do controle do teor de ouro, além das vantagens citadas acima.

Catalisadores de ouro suportados em óxido de zinco têm sido estudados visando diversas aplicações tais como a síntese do metanol, a oxidação seletiva do monóxido de carbono, etc. Especificamente com relação a esta última reação ele se destaca dos demais por apresentar uma maior estabilidade na presença de água (3).

No entanto é necessário ressaltar que a literatura a respeito da preparação desses catalisadores, isto é, de Au/ZnO, ainda é pouco expressiva e cita basicamente procedimentos de coprecipitação (3,5), uma única exceção é o trabalho de Haruta e col. que indica a possibilidade de síntese via precipitação-deposição (6), sem, no entanto, apresentar informações mais detalhadas.

Assim, considerando a relevância do sistema em pauta, esse trabalho compara as características físico-químicas dos catalisadores Au/ZnO gerados a partir de três diferentes técnicas de síntese.

Experimental

Preparo dos catalisadores

Precipitação-deposição

Esse procedimento é baseado nos trabalhos de Zanella e col. (4) e Haruta e col. (7) para o sistema Au/TiO₂. Nessa síntese adicionou-se, simultaneamente, a uma suspensão de óxido de zinco previamente preparado (ZnO-C), duas soluções: uma de H₂AuCl₄ (~ 4.2 x 10⁻³ M) e outra de Na₂CO₃ 0,42 M. Esta etapa foi realizada mantendo o pH constante em 7. Após a precipitação a suspensão foi mantida a 353K sob agitação constante. A seguir o material foi seco em rotavapor, sob vácuo, à temperatura de 373K por 2 horas. O código utilizado para esse material foi PD.

Coprecipitação

Foram preparados dois sistemas segundo o procedimento de coprecipitação. Em ambas as sínteses os precursores de zinco e ouro foram Zn(NO₃)₂ e H₂AuCl₄, respectivamente. O primeiro catalisador foi baseado no procedimento proposto por Baillie e col. (5) e envolve o uso do carbonato de sódio. O segundo é referente a uma adaptação para o sistema Au/ZnO do método da uréia proposto por Zanella e col. (4).

-Carbonato de sódio

Esse procedimento envolveu a adição de uma solução contendo os precursores de zinco (0,12 M) e ouro (4,2 x 10⁻³ M) a uma solução Na₂CO₃ 1 M até atingir o valor de pH igual a 9. Após a precipitação a suspensão ficou sob agitação constante na temperatura de 353 K. A seguir o material foi seco a 393 K e designado como CPC.

-Uréia

Essa metodologia consistiu na adição de uma solução de uréia (1M) a uma solução contendo os precursores de zinco (0,12 M) e ouro (4,2 x 10⁻³ M). Esse material foi mantido por um período de 24 horas sob agitação constante e temperatura de 353 K. O precipitado obtido foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco. Ele foi codificado como CPU. Conforme já explicitado esta preparação consiste numa adaptação da metodologia proposta por Zanella e col. (4), decorrente da solubilidade do ZnO em soluções ácidas.

Foram também preparadas duas amostras de ZnO. Foram empregados basicamente os procedimentos utilizados na síntese do CPC e CPU, na ausência de ouro. As amostras obtidas foram designadas como ZnO-C e ZnO-U. Vale destacar que ZnO-C foi utilizada no procedimento relativo a precipitação-deposição (PD).

O tratamento térmico de todos os catalisadores sintetizados consistiu na exposição à 523 K por 3 h em ar estático. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1Kmin⁻¹.

Vale destacar que todas as amostras foram preparadas considerando-se um teor teórico de 8% em ouro.

Todos os procedimentos experimentais citados acima foram realizados estritamente ao abrigo da luz. O objetivo foi evitar a redução das espécies de ouro.

Técnicas de Caracterização

O teor de ouro foi determinado por análise gravimétrica usando ácido oxálico.

A verificação da presença de compostos cristalinos nos catalisadores foi realizada por difração de raios X utilizando um difratômetro Phillips modelo X'Pert, com radiação CuK α igual a 0,15418 nm (40kV, 30 mA) e filtro de níquel, na região de 2 θ de 5° a 80° com passo de 0,02°s⁻¹. O cálculo do tamanho de partícula de ZnO foi realizado através da equação de Debye-Sherrer empregando-se o ângulo de 31,7° (2 θ). O tamanho do cristal de ouro foi também medido por esse procedimento considerando a reflexão em 38,18°.

As análises de espectroscopia de refletância difusa na região de UV-Visível (DRS) foram realizadas em um equipamento Varian, modelo Cary 500, dotado de acessório para refletância difusa com geometria tipo "praying mantis", na faixa de 180 a 800 nm. O sulfato de bário foi usado como referência.

A área superficial específica foi obtida pelo método de BET, através da adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As isotermas de adsorção foram obtidas em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2010 V5.02.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo, à temperatura de 423 K, até atingirem uma taxa de degasagem menor que 2µmHg/min.

Na determinação de área metálica, dispersão e tamanho de partícula de ouro utilizou-se o procedimento de quimissorção de oxigênio, segundo método proposto por Berndt e col. (8). O equipamento utilizado foi um Micromeritics, modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2010C V3.01G. A metodologia utilizada envolve o pré-tratamento das amostras, sob vácuo, à temperatura de 393 K por 2 horas. Em seguida, as amostras são submetidas à redução a 673 K sob fluxo de H₂/He na concentração de 5% v/v. Finalmente as análises são conduzidas a 473 K e as medidas realizadas a pressões entre 3 e 12 Torr. No cálculo do tamanho médio das partículas de ouro considerou-se a forma esférica, assumindo-se uma estequiometria de ouro superficial para oxigênio igual a 2 e uma densidade superficial média de 1.15 × 10¹⁹ A_{us}/m² (8).

Resultados e discussão

Na Tabela 1 são apresentados os valores de concentração de ouro e as cores das amostras sintetizadas obtidas após a calcinação. Conforme pode-se observar cada uma das preparações gerou amostras com diferentes cores e teores de ouro.

Com relação à concentração de ouro verifica-se para todas as amostras sintetizadas que o teor obtido é superior ao teórico (8%). Sem dúvida, apesar de todas as precauções tomadas houve perda de Zn nas amostras sintetizadas fazendo com que o teor de ouro obtido fosse superior ao teórico. Essa questão está certamente relacionada à solubilidade dos compostos de zinco. Esse efeito foi mais significativo no caso do catalisador CPU onde ocorre a formação do hidróxido de zinco. Esse composto é solúvel em ácido e bases fortes sendo também ligeiramente solúvel em água (9). A perda nesse caso deve ter ocorrido durante as lavagens sucessivas com água para retirada de resíduos de cloro.

Considerando que o ZnO é branco, a coloração das amostras sintetizadas (vide Tabela 1) sugere que a natureza do ouro depositado é diferente para cada uma das amostras. De fato, dados da literatura indicam que partículas de ouro metálico maiores que 20nm tem a cor violácea (10), enquanto que partículas menores podem exibir uma diversidade de cores em função do seu tamanho. Vale citar também que os óxidos Au₂O, Au₂O₂, Au₂O₃ apresentam as cores, violeta, acinzentado, esverdeado e marrom com negro, respectivamente (9). Sem dúvida não é possível fazer uma correlação direta entre as espécies suportadas e os óxidos propriamente ditos ou o grau de oxidação do ouro. Mas a partir dessas informações pode-se sugerir que de fato se produziu partículas de ouro ou óxido de ouro com características diferenciadas em cada uma das preparações.

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas das amostras preparadas. Pode-se observar nos três perfis a presença de ZnO e no caso da amostra preparada com uréia verifica-se também a presença de Au⁰. Não se identificou nenhuma outra banda relativa a óxidos de ouro. Isto é um indicativo que as partículas de ouro nas amostras CPC e PD são pequenas, isto é, estão bem dispersas na superfície do ZnO. Com relação à amostra CPU esse resultado é coerente com a observação relativa à coloração da amostra citada anteriormente.

Tabela 1. Valores de concentração de ouro e cor das amostras após calcinação.

Amostras	Au / %p	cor
CPU	23,8	violácea
CPC	16,0	esverdeado
PD	14,1	cinza

Na Tabela 2 são apresentados os valores de tamanho de partícula de ZnO e área específica das amostras.

É bem conhecido que quando se emprega a técnica de coprecipitação o aumento da concentração da fase ativa resulta em perturbação na cristalização do suporte o que ocasiona maiores áreas superficiais e menores tamanhos de partícula do suporte (11). Vale destacar que Ballie e col (5) observaram esse comportamento no caso do catalisador Au/ZnO. Comparando o tamanho de cristal da amostra CPC com o relativo à amostra ZnO-C verifica-se que de fato o ouro promoveu uma diminuição significativa do tamanho do cristal de ZnO. Com relação a ZnO-U e CPU também observa-se essa diminuição do tamanho de cristal, no entanto de forma menos expressiva, sugerindo uma menor interação entre a fase ativa e o suporte. No entanto, esse comportamento não se reproduz quando se compara os valores de tamanho de cristal de CPC e CPU, levando-se em consideração a maior concentração de ouro do último catalisador. Esse resultado sinaliza com relação às diferenças entre as duas coprecipitações. Outro aspecto a ser considerado é o alto valor de área específica de CPC, o qual se destaca frente aos demais catalisadores. Na realidade esse valor é bastante próximo do relatado por Wang e col. (3) para essa mesma temperatura de calcinação.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de área metálica, dispersão e também tamanho de partícula de ouro. Conforme já expresso anteriormente a medida da área de ouro foi obtida a partir do processo de quimissorção de O₂, segundo procedimento recentemente desenvolvido por Berndt e col. (8). Esses autores mostraram que os valores de tamanho de partícula obtidos através de dados de quimissorção de oxigênio, nas condições por eles propostas, estavam de acordo com

os obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, TEM

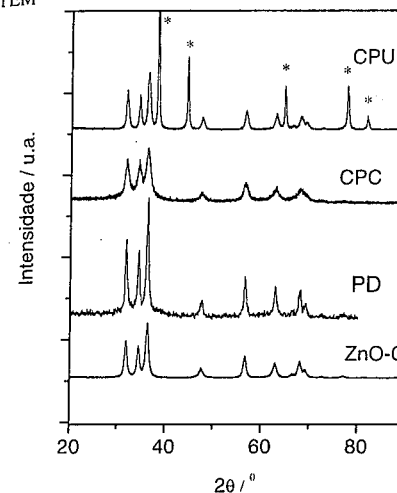


Figura 1. Difratogramas das amostras preparadas. As reflexões assinaladas com um asterisco são características do ouro metálico e todas as demais se referem ao óxido de zinco.

Tabela 2. Valores de tamanho de partícula do ZnO (d_{ZnO}) e área específica das amostras (S).

Amostras	d _{ZnO} / nm	S / m ² .g ⁻¹
CPU	15	23
CPC	9	73
PD	20	36
ZnO-C	14	27
ZnO-U	18	30

Os resultados apresentados na Tabela 3 evidenciam que a técnica de precipitação-deposição (PD) apresenta a maior área metálica, a maior dispersão e o menor tamanho de partícula de ouro. A seguir, observando-se os resultados da técnica de coprecipitação verifica-se que o protocolo da preparação tem um papel preponderante. De fato, quando se utiliza o procedimento que emprega o carbonato de sódio a área metálica e a dispersão são significativamente maiores do que aquelas observadas quando a metodologia de preparo envolve a uréia. Vale destacar que, no caso de CPC e PD, os tamanhos de partícula de ouro obtidos são muito próximos daqueles considerados na literatura como adequados para sistemas

ativos à base de ouro (1, 2). É interessante notar também que apesar da área superficial obtida na preparação CPC ser muito maior que a gerada na preparação PD a dispersão do ouro nessa última é maior, indicando que essa preparação promove uma maior interação entre a fase ativa e o suporte. Essa tabela mostra também, que para a amostra CPU, é possível comparar os tamanhos de cristal obtidos por DRX e por quimissorção. Pode-se observar que os valores são bastante próximos. Desta forma, esse resultado experimental confirma o procedimento de quimissorção proposto por Berndt e col. (8) e sugere, também, que a partícula de ouro é constituída de um monocristal. Além disso, esse resultado indica que o ZnO não recobriu o ouro durante a precipitação.

Tabela 3. Valores de área de metálica (S_{Au}), dispersão (D), tamanho de partícula (d_{Au}) e tamanho de cristal de ouro (d_{c,Au}).

Amostras	S _{Au} / m ² .g ⁻¹	D / %	d _{Au} * / nm	d _{c,Au} ** / nm
CPU	2	4	30	35
CPC	11	27	4	
PD	17	44	3	

* - Calculado a partir da quimissorção de oxigênio.

** - Calculado a partir da equação de Debye-Sherrer.

A Figura 2 é referente ao espectro de refletância difusa na região do UV-Vis das amostras em estudo. Conforme pode-se observar existe uma grande absorção em torno de 300nm que é característica do ZnO (11). Nessa mesma região podem ocorrer absorções relativas a espécies de Au (12). No entanto essas não são observadas devido a presença do forte sinal do ZnO. Vale destacar que no caso desses sistemas não é conveniente utilizar o suporte como referência, devido a alterações na textura do material quando se adiciona a fase ativa.

No caso da amostra CPU uma banda em torno de 550 nm pode ser facilmente observada. Essa é característica da ressonância de "plasmon" de ouro metálico. De fato, no caso de nanopartículas de Au⁰, Cu⁰ e Ag⁰ a absorção de plasmon é verificada, sendo esta derivada das oscilações coletivas dos elétrons livres das bandas de condução as quais são induzidas pela radiação eletromagnética incidente (4). Assim esta banda é uma clara indicação que o ouro no catalisador CPU se encontra no estado metálico. Esse dado é coerente com os resultados de DRX.

No caso das demais amostras essa banda praticamente não é observada. Na realidade, comparando-se com o sinal de ZnO verifica-se um alargamento importante dessa banda. Alguns autores (13) já observaram esse fato e o associam a diminuição do tamanho ou a mudança de

forma das partículas. Considerando as informações da quimissorção de oxigênio pode-se supor que possivelmente a mudança da forma dos plasmons está ligada a diminuição do tamanho da partícula. Assim, esse resultado sugere que nessas amostras teríamos a presença de ouro reduzido em partículas de pequeno tamanho. No entanto não é possível descartar também a presença de espécies oxidadas nessas amostras nem tampouco desconsiderar a possível redução do óxido de ouro devido à incidência de radiação. Essa última hipótese é fruto de trabalho publicado por G. Bond (14) que indica que o óxido de ouro pode sofrer modificações, especialmente reduções, durante esse tipo de análise.

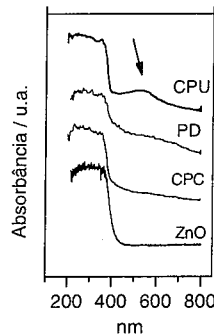


Figura 2. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis das amostras sintetizadas.

Os resultados obtidos mostram que de fato o protocolo de síntese é fundamental na determinação das características do sistema Au/ZnO. Vale destacar que na precipitação-deposição o zinco estava sob a forma de óxido, enquanto que nas coprecipitações com carbonato de sódio e uréia ele se apresentava como carbonato de zinco e hidróxido de zinco, respectivamente. Os resultados obtidos sugerem que ocorrem diferentes interações entre as espécies de ouro e os compostos de zinco. Desta forma, pode-se inferir que o ouro interage pouco com o hidróxido de zinco, gerando partículas maiores de óxido desse metal do que as formadas nas demais condições. Partículas maiores são mais facilmente reduzidas e essas por sua vez mais facilmente sinterizadas. É bem conhecido que metais apresentam temperatura de Talmann bem mais baixa que os óxidos: assim, partículas metálicas sofrem sinterização com muito mais facilidade do que as partículas formadas por óxidos. Desta forma, preparações nas quais se obteve partículas menores elas, na sua maioria, possivelmente, se encontravam oxidadas ou parcialmente oxidadas. Cabe salientar, que os cuidados observados durante a preparação com referência a presença de luz, nesse contexto, de fato parecem relevantes.

Conclusões

As propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados dependem fortemente da preparação utilizada. O emprego da uréia como agente precipitante gera a formação de partículas ouro grandes e reduzidas. Já no caso das técnicas de coprecipitação e precipitação deposição, quando se utiliza carbonato de sódio, são formadas partículas de ouro de dimensões pequenas, adequadas ao processo de oxidação do CO. A técnica de precipitação deposição parece a mais indicada para esse sistema pois apresenta a maior dispersão de ouro.

Agradecimentos

Marco André Fraga, Alexandre Barros Gaspar, Ivan Magalhães Pereira (DICAP/INT) pelo apoio técnico e discussões. Carlos Eduardo Brito Pereira (LABAI/INT) e Nilza Oliveira Moutinho (LATEC/INT) pelas análises químicas de difração de raios-X, respectivamente.

Referências Bibliográficas

1. G.C. Bond *Catal. Today* **2002**, *72*, 5
2. C. Louis in *Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida, 2004.
3. G.Y. Wang, W.X. Zhang, H.L. Lian, D.-Z. Jiang, T.H. Wu *Appl. Catal. A* **2003**, *239*, 1.
4. R. Zanella, S. Giorgio, C-H Shin, C.R. Henry, C. Louis *J. Catal.* **2004**, *222*, 357.
5. J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, J-G. Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4113.
6. M. Haruta; H. Sakurai; T. Kobayashi; S. Tsubota; A. Ueda; M. Ando; U.S. Patent 5 506 273, 1996; *USPTO*, 1996.
7. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet, B. Delmon *J. Catal.* **1993**, *144*, 175.
8. H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Struve, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Martin *Appl. Catal. A* **2003**, *244*, 169.
9. *Handbook of Chemistry and Physics*, David R. Lide, 80th Edition, 2000, CRC Press.
10. P. Mulvaney, *PFPC Bull.* **2003**, *4*, disponível em www.pfpc.unimelb.edu.au, em 25/02/2005.
11. F. Gonçalves; P. R. S. Medeiros; J. G. Eon; L. G. Appel *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 195.
12. S.-J. Lee, A. Gavriilidis *J. Catal.* **2002**, *206*, 305.
13. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, J. T. Khoury, R. L. Whetten *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3713.
14. G. Bond, D.T. Thompson *Gold Bull.* **2000**, *33*, 41.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO₂ dispersas em matriz de sílica.

Jorge Moreira Vaz

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Prof. Lineu Prestes 2242 Cidade Universitária, São Paulo – SP, CEP 05508-900

Resumo-Abstract

Nanopartículas de TiO₂-SiO₂, preparadas pelo processo sol-gel, foram avaliadas quanto a atividade fotocatalítica para degradação de 4-clorofenol utilizando radiação na faixa do UV. Os materiais foram caracterizados por DRX e espectroscopia de refletância difusa na região do UV-VIS. Foi observado que a atividade fotocatalítica dos materiais preparados depende do grau de dispersão de Ti na matriz de Si que afeta a cinética de transformação da fase cristalina e aumento de tamanho do cristalito com a elevação da temperatura. De modo geral quanto menor o tamanho do cristalito, catalisadores com menor grau de cristalinidade, maior foi a atividade fotocatalítica e energia de band gap.

The photocatalytic degradation of 4-chlorophenol was studied under UV-light radiation using TiO₂-SiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method as a photocatalyst. The samples were characterized by XRD and DRS in UV-VIS range. The photocatalytic activity of the samples was affected by the level of Ti dispersion in the Si matrix. The level of dispersion affects also the kinetics of crystalline phase changes and crystallite size. High levels of dispersion required high temperatures for the phase and size changes. It was observed that the smaller the crystallite size the better the photocatalytic activity and the higher the band gap energy.

Introdução

O emprego de materiais semicondutores como TiO₂ para utilização da energia solar em processos fotocatalíticos ou fotoassistidos tem sido amplamente explorada nas últimas décadas (1). Quando estes semicondutores são submetidos à irradiação com energias superiores a sua energia de band gap, são formados pares de elétrons-lacuna excitados que podem ser utilizados para produção de eletricidade ou para iniciar reações químicas de degradação nos processos de fotocatalise heterogênea. Atualmente os grandes desafios nesta área envolvem a melhor compreensão da relação entre a estrutura do fotocatalisador e sua atividade. A utilização de materiais nanoestruturados como fotocatalisadores tem se mostrado como uma via extremamente promissora para este entendimento, pois com estes materiais pode existir um maior controle estrutural contribuindo desta forma para uma melhor compreensão do fenômeno da formação do par elétron-lacuna e do processo de recombinação. No primeiro caso poderemos sintonizar a estrutura do fotocatalisador para que este possa absorver melhor a energia da radiação

solar para a promoção dos elétrons da banda de valência para banda de condução aumentando com isso a população dos pares de elétrons-lacuna. No segundo caso o processo de recombinação do par elétron-lacuna desativa o sítio catalítico formado durante o processo de excitação diminuindo a eficiência fotocatalítica. Este efeito negativo poderia ser eventualmente minimizado projetando-se estruturas capazes de "canalizar" as lacunas ou elétrons sem que houvesse interação entre eles (2).

No presente estudo, nanopartículas de TiO₂ dispersas em SiO₂ foram preparadas pelo processo sol-gel no qual foram avaliadas a influência da razão molar de Si/Ti e da temperatura do tratamento térmico. Os materiais obtidos foram caracterizados quando suas propriedades ópticas e valor da energia de band gap por espectrofotometria de refletância difusa na região do UV-VIS (DRS); fase cristalina e tamanho de partícula por difração de raios X (DRX). A atividade fotocatalítica foi determinada pela degradação de 4-clorofenol empregando fonte de radiação na região do ultravioleta.

Experimental

Preparação das nanopartículas de TiO₂.

Tetraisoopropóxido de titânio, TTIP (Fluka) e aminopropiltriétoxissilano, APTS (Merck) foram dissolvidos em 25 mL de isopropanol (Merck). A seguir foi adicionado, sob agitação constante, 5 mL de uma solução de ácido acético 7 mol/L (Merck) em isopropanol. O sistema foi deixado sob agitação constante à temperatura de 80°C por 4 horas. O sólido obtido foi filtrado, lavado e seco em estufa a 80°C por 24 horas. A seguir foi calcinado em mufla por 48 horas. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (Higaku, Multiflex, Cu K α = 1,542 Å a 40kV e 20mA), com ângulo de 2 θ de 2° até 80° com velocidade de varredura de 0,02°/min; e por espectrofotometria de refletância difusa (Varian, Cary 50), empregando sistema de fibra óptica, com varredura de 60 nm/min na região de 200 a 750 nm.

Avaliação da atividade fotocatalítica.

A atividade fotocatalítica dos materiais preparados foi avaliada pela irradiação de solução aquosa 10 ppm de 4-clorofenol, 4CP (Merck) contendo 0,4 g/L de nanopartículas de TiO₂. Como fonte de irradiação foi utilizada lâmpada germicida (Starlux GL 15WT8). A solução foi irradiada por 2 horas e a concentração de 4CP foi determinada por espectrofotometria na região do UV em 225 nm. A atividade foi expressa em termos da fração degradada (C/C₀) de 4CP nas condições estudadas.

Resultados e Discussão

Caracterização das nanopartículas de TiO₂

A figura 1 apresenta os difratogramas obtidos com a análise de DRX das nanopartículas que apresentaram maior atividade fotocatalítica para degradação de 4CP nas condições avaliadas.

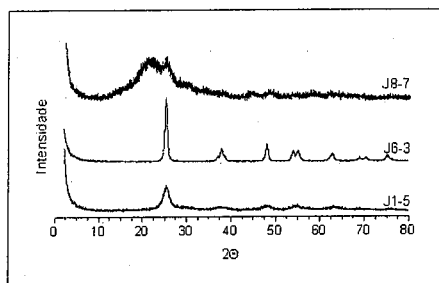


Figura 1. Difratogramas das nanopartículas de TiO₂ preparadas por sol-gel. J1-5 (Si:Ti = 1:3) calcinada 500°C; J6-3 (somente Ti) calcinada a 300°C; J8-7 (Si:Ti = 1:1) calcinada a 700°C.

Para estes materiais, com maior fotoatividade, podem ser observadas reflexões (pico 2 θ = 25°) características da fase cristalina anatase do TiO₂, não havendo indícios da presença de outras fases cristalinas características do TiO₂ (rutilo e brookita). O material J6-3 apresenta o maior grau de cristalinidade. A introdução de Si mostra um alargamento da reflexão em 25° (material J1-5), sendo maior com o aumento da quantidade de Si (material J8-7).

A tabela I apresenta algumas propriedades físicas das nanopartículas de TiO₂ em função de sua composição e tratamento térmico. O tamanho médio de cristalito (3) foi determinado pelo alargamento β da linha mais intensa (anatase ou rutilo) do difratograma conforme a equação de Scherrer ($L = k\lambda/\beta \cos \Theta$), onde $k=0,90$; λ é o comprimento de onda da fonte empregada e Θ é o ângulo de difração. A quantidade de anatase (3) foi estimada pela relação $f = (1 + 1,26/R/IA)^{-1}$, onde f é a fração de anatase presente; IR e IA são as intensidades das linhas mais intensas (2 θ = 27° e 2 θ = 25°) obtidas dos difratogramas respectivamente para rutilo e anatase (3). A energia direta de band gap (para transição permitida) foi determinada a partir da extrapolação da reta até o eixo das abscissas do gráfico $\ln[h\nu \cdot (R_{max} - R_{min}) / (R - R_{min})]^2 \times h\nu$, obtido a partir dos espectros de refletância difusa na região do UV-VIS (4).

O material J1 apresenta razão molar de Si:Ti de 1:3 o que pode ter contribuído para evitar a conversão da fase cristalina para rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, possivelmente devido a maior dispersão do Ti na fase amorfa, evitando também o aumento do tamanho de cristalito pelo processo de sinterização. Este fato pode ser melhor avaliado observando o difratograma do material J8-7 (figura 1), que apresenta baixo grau de cristalinidade possivelmente devido a alta quantidade de Si (razão Si:Ti de 1:1) propiciando que o Ti fique altamente disperso na fase amorfa. Já para o material J6, constituído somente por Ti, pode ser observado a conversão da fase cristalina para rutilo a partir de 500°C e um aumento do tamanho de cristalito (sinterização) com o aumento da temperatura.

O valor da energia de band gap (Eg) indica a capacidade do material, ao ser irradiado, de absorver energia e produzir pares de elétrons-lacuna que serão, em princípio, responsáveis pelas propriedades fotocatalíticas.

Um baixo valor para Eg denota uma facilidade para excitação do material, por exemplo, para um valor de Eg = 3,0 eV é necessário que o material seja irradiado com comprimentos de onda menores que 415 nm, já para um valor de Eg = 3,5 eV será necessário comprimentos de onda menores que 350 nm. Portanto uma das propriedades desejáveis para que um material semiconductor atue como fotocatalisador é um baixo valor de Eg para que este possa ser excitado utilizando radiação solar (2).

Tabela I. Propriedades físicas das nanopartículas de TiO₂ em função da razão molar APTS/TTIP e da temperatura de calcinação para os materiais J1, J6 e J8. (nd = não calculado)

	Material J1			
	APTS : TTIP (1:3)			
	Tamb	T300	T500	T700
Cristalito (nm)	nd	nd	13	24
Anatase (%)	nd	nd	100	100
Band Gap (eV)	3,50	3,32	3,20	3,14

	Material J6			
	APTS : TTIP (0:3)			
	Tamb	T300	T500	T700
Cristalito (nm)	nd	11	18	50
Anatase (%)	nd	100	4	<1
Band Gap (eV)	3,10	3,22	3,02	3,00

	Material J8			
	APTS : TTIP (3:3)			
	Tamb	T300	T500	T700
Cristalito (nm)	nd	nd	nd	nd
Anatase (%)	nd	nd	nd	nd
Band Gap (eV)	3,57	3,34	3,36	3,36

No entanto outros fatores como morfologia da partícula e fase cristalina pode afetar a atividade do material. No caso do material J6 a diminuição da Eg para as amostras calcinadas em temperaturas maiores

que 500°C pode ser atribuída à transformação da fase cristalina anatase para rutilo (1). Para o material J1 não houve alteração de fase cristalina com o aumento de temperatura, entretanto o valor de Eg é alto para o material que não sofreu tratamento térmico devido provavelmente ao confinamento quântico característico de partículas muito pequenas (2). Com o aumento da temperatura houve um aumento no tamanho do cristalito, o que provocou a diminuição da Eg. Já para o material J8 onde o Ti está altamente disperso na matriz o valor de Eg ficou praticamente constante independente da temperatura de calcinação. Isso se deve ao fato de que as ligações Ti-O-Si modifica a estrutura eletrônica dos átomos de Ti aumentando efetivamente sua carga positiva (5).

A figura 2 apresenta a função de Kubelka-Munk (6) obtida a partir dos dados de DRS na região do UV-Vis para os materiais que apresentaram maior atividade fotocatalítica.

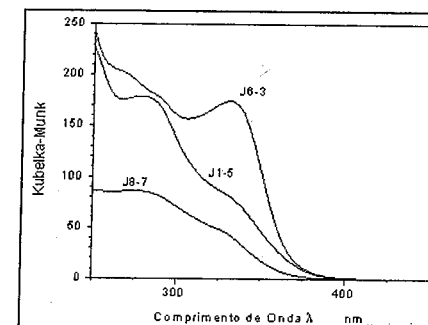


Figura 2. Espectro de refletância difusa (DRS) para os materiais J1-5; J6-3 e J8-7.

A absorção na região de 330nm é característica da fase cristalina anatase (7) devido a espécies Ti-O-Ti com ligações octaédricas. A absorção na região de 280 nm pode ser atribuída à transferência de carga ligante-metal envolvendo átomos de Ti em um ambiente tetraédrico o que pode indicar a presença de ligações Ti-O-Si (materiais J1-5 e J8-7).

Atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO₂

A figura 3 apresenta a atividade fotocatalítica para degradação de 4CP empregando as nanopartículas de TiO₂ preparadas pelo processo sol-gel. O material J1 (Si:Ti = 1:3) apresenta um máximo de atividade para a temperatura de calcinação a 500°C, já o material J6 (somente Ti) apresenta um máximo de atividade para a temperatura de calcinação a 300°C e o material J8 (Si:Ti = 1:1) apresenta um aumento de atividade

catalítica com o aumento da temperatura. Sendo que a melhor atividade foi obtida para o material J1-5.

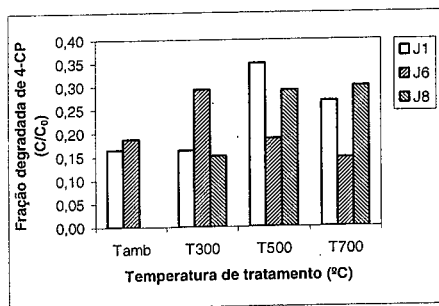


Figura 3. Atividade fotocatalítica para degradação de 4CP para as nanopartículas de TiO₂ preparadas pelo processo sol-gel.

A fonte de radiação utilizada tem banda de emissão na região de 254 nm (4,9 eV), possuindo energia suficiente para excitar qualquer dos materiais preparados. Dessa forma a perda de atividade fotocatalítica pode ser atribuída às propriedades intrínsecas de cada material preparado (tabela I). Com os parâmetros avaliados preliminarmente (fase cristalina; tamanho de cristalito; Eg) é provável que para o material J6 (composto somente por Ti) que a mudança de fase cristalina para rutilo e o aumento de tamanho de partícula tenha contribuído para diminuição de sua atividade fotocatalítica. A mudança do valor do Eg é compatível com a estrutura do rutilo que, no entanto é menos ativa devido ao menor poder de oxidação dos pares de elétrons-lacuna formados (2). Para o material J1 e J8 observa-se uma maior atividade fotocatalítica em temperaturas mais altas que J6, provavelmente devido ao menor tamanho de cristalito o que condiz com os valores de Eg observados. Sendo que provavelmente o material J8 apresenta um menor tamanho de cristalito que o material J1 devido a maior quantidade de Si o que ocasionou uma maior dispersão do Ti na matriz dificultado o crescimento do cristalito com o aumento de temperatura.

Conclusões

A atividade fotocatalítica dos materiais estudados foi influenciada principalmente pelo grau de dispersão do Ti na matriz de Si que afetou a cinética de transformação da fase cristalina e aumento de tamanho do cristalito com a elevação da temperatura. De forma geral, quanto maior o tamanho do cristalito menor a atividade fotocatalítica e menor o valor de Eg.

Agradecimentos

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, processo 2002/01131-7.

Referências Bibliográficas.

- O. Carp; C.L. Huisman; A. Reller *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, 32, 33
- A. Mills; S. L. Hunte *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 108, 1
- M. Keshmiri; M. Mohseni; T. Troczynski *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 53, 209
- V. Kumar; S. Kr. Sharma; T.P. Sharma; V. Singh *Optical Materials* **1999**, 12, 115
- X. Gao; I. E. Wachs *Catalysis Today* **1999**, 51, 233
- D. G. Barton; M. Shtein; R. D. Wilson; S. L. Soled; E. Iglesia *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 630
- X. Yana; J. Hea; D. G. Evans; X. Duana; Y. Zhub *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 55, 243



Avaliação da atividade catalítica do Pd suportado em MCM-41 na combustão do metano

Juan A. C. Ruiz¹, Marco A. Fraga^{2*}, Heloíse O. Pastore¹

¹ Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, C.P.6154, 13084-971 Campinas-SP, (Brazil)

² Laboratório de Catálise - Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Sala 518, 20081-312, Rio de Janeiro-RJ, (Brazil) *marcofra@int.gov.br

Resumo-Abstract

Este trabalho teve como objetivo estudar o uso de peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) como suporte de catalisadores de paládio na combustão catalítica do metano. Além da composição química do MCM-41 também foram estudados os efeitos causados pela adição do cério. As estruturas dos suportes apresentaram estabilidade térmica de pelo menos até 900 °C e o suporte a base de silicato demonstrou ser mais estável do que o aluminossilicato. Os catalisadores Pd/Si-MCM-41 e Pd/Al-MCM-41 mostraram-se mais eficientes para a combustão do metano, com destaque para o Pd/Si-MCM-41 que foi o mais ativo dos catalisadores. Isso pode estar relacionado à diferença no caráter hidrofóbico e à menor temperatura de redução do PdO. A presença de cério nos suportes mesoporosos diminui a interação do Pd/MCM-41, afetando negativamente o desempenho dos catalisadores.

This work had the objective to study the feasibility of the use of mesoporous molecular sieves (MCM-41) as supports for palladium-based catalysts for the combustion of methane. The effects caused by the chemical composition as well as by the presence of cerium were investigated. The MCM-41 structures were thermally stable up to 900 °C at least and the silicate composition (Si-MCM-41) showed to be more stable than the Al-MCM-41. The Pd/Si-MCM-41 and Pd/Al-MCM-41 catalysts showed to be more efficient for methane combustion. Palladium supported on Si-MCM-41 presented better activity than when supported on Al-MCM-41 which can be related to the difference in the hydrophobic character of the support and the PdO reduction temperature. The presence of cerium decreases the Pd/MCM-41 interaction, negatively affecting the catalyst behavior.

Introdução

A participação do gás natural na geração de energia vem crescendo significativamente nos últimos anos no Brasil. O seu uso na combustão leva a menor emissão de poluentes quando comparado aos outros combustíveis fósseis, o que é muito importante numa época em que países do mundo inteiro concentram esforços para atender às metas do protocolo de Kyoto. Neste sentido, o governo brasileiro vem incentivando o uso do gás natural visando atingir, em 2010, uma participação de até 12 % deste combustível na matriz energética do país (1).

Desde a década de 1960 sabe-se que catalisadores a base de paládio são os mais ativos para a oxidação completa do metano (2). Muitos autores vêm tentando, desde então, entender o comportamento desse sistema considerando, principalmente, fatores como tamanho de partícula, estado de oxidação do metal, tratamento de

ativação e a natureza do suporte, entre eles, alumina, sílica, óxidos metálicos e zeólitos (3-5).

Muitos dos grupos que pesquisam os zeólitos e as peneiras moleculares como suportes de catalisadores para essa reação têm focalizado o uso de estruturas microporosas (6-8). Entre estes, Okumara e colaboradores (6), estudando os sistemas paládio em mordenita (Pd/MOR) e em zeólito ZSM-5 (Pd/MFI), concluíram que a razão Si/Al influencia a atividade catalítica sugerindo que para cada estrutura existe uma razão ótima para obter o melhor desempenho do catalisador.

Além disso, outros autores (7) verificaram que a atividade catalítica aumenta quando são realizadas trocas iônicas dos cátions de compensação de carga da rede, Na⁺, por H⁺, nos suportes (mordenita e ZSM-5). No entanto, a introdução do Pd por impregnação leva a sistemas mais estáveis se comparados aqueles

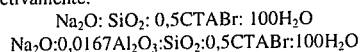
preparados por troca iônica. Por outro lado, Takita e colaboradores (8) avaliando catalisadores do tipo Pd/SAPO (-5, -11 e -34) preparados por troca iônica sugeriram que a estabilização do Pd nos poros estruturados do SAPO, mantendo um alto grau de dispersão, conduz a um sistema mais ativo. No entanto, os autores não estudaram em detalhe a estabilidade e durabilidade da atividade do sistema.

A modificação de zeólitos pela introdução de aditivos a base de lantanídeos, zircônio e alumínio tem sido igualmente estudada (5,9). De uma forma geral, os catalisadores que apresentam melhores desempenhos foram aqueles modificados com zircônio e cério. Constatou-se ainda que a presença desses aditivos proporciona maior resistência térmica e hidrotérmica aos suportes.

Neste trabalho foi estudado o uso de peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) como suportes para catalisadores de paládio para a combustão do metano. O estudo tem como objetivo avaliar a influência da composição química do MCM-41 e da presença de cério nesses sistemas.

Experimental

As peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram preparadas de acordo com o método desenvolvido por Pastore e colaboradores (10). Para isso, foram utilizados, brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) como direcionador da estrutura; o metassulfato de sódio pentaidratado como fonte de silício e, no caso do aluminossilicato, foi utilizado o isopropóxido de alumínio como fonte de alumínio. As composições dos géis reacionais para o silicato e aluminossilicato foram respectivamente:



A remoção do direcionador foi feita em um sistema de extração Soxhlet com duração de 40 h a 100 °C, sob agitação, usando uma mistura de HCl 0,30 mol L⁻¹ em solvente 50/50 de etanol/heptano. A calcinação consistiu em aquecer o sólido até 500°C a uma taxa de 1°C min⁻¹, sob fluxo de argônio seco, mantendo estas condições por 10 h. Após esse procedimento, trocou-se o fluxo de argônio para oxigênio seco, sendo mantido por mais 20 h, na mesma temperatura. Durante o resfriamento do forno, o fluxo de oxigênio foi mantido.

A introdução de cério e paládio foi realizada via impregnação úmida nas porcentagens de 5 e 10% m/m de cério e 1% m/m de paládio. Após a impregnação do cério, as amostras foram calcinadas sob fluxo de argônio durante o aquecimento até 500 °C. Uma vez alcançada essa temperatura, o fluxo de gás foi trocado para oxigênio e mantido por 5 h. No caso da impregnação do paládio, a calcinação foi realizada numa razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ até 500 °C sob fluxo de

oxigênio seco, deixando o material na mesma temperatura e atmosfera por mais 4 h. Após cada etapa as amostras foram secas e classificadas em peneira de abertura de 0,50 mm.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X no difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), à temperatura ambiente, e velocidade de varredura de 2° min⁻¹ na faixa de 2 θ =1,5-50°. Também foram realizadas medidas com aquecimento da amostra *in situ* até 1100 °C.

A composição química das amostras foi determinada por espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) em um espectrômetro Perkin-Elmer 300DV.

As medidas de adsorção de nitrogênio foram feitas em um equipamento ASAP 2010 Micrometrics, a -196 °C. Antes das análises, as amostras foram tratadas a 120 °C sob vácuo, até atingir pressão residual de 10⁻⁴ Pa.

Os espectros de refletância difusa na região do UV-vis foram coletados em um aparelho Carry 500, na faixa de 200 a 800 nm.

Análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 30 a 900 °C, razão de aquecimento 20 °C min⁻¹, sob fluxo de 100 mL min⁻¹ de ar sintético.

Os experimentos de redução à temperatura programada foram realizados sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de uma mistura de 5% CH₄/He, aquecendo o sistema na razão de 10 °C min⁻¹ até atingir 600 °C e, monitorando a produção e consumo de CO₂ e CH₄, respectivamente, através de um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers QMS200.

A reação de combustão do metano foi realizada num sistema convencional de microreator tubular de leito fixo na forma de "U". Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, num cromatógrafo HP 6890A. O procedimento dos testes catalíticos foi realizado segundo o protocolo apresentado por Fraga e colaboradores (11).

Resultados e Discussão

A Figura 1A apresenta os difratogramas de raios-X dos catalisadores. Observa-se os três picos principais de um material com arranjo hexagonal (MCM-41) que são as difrações correspondentes aos planos (100), (110) e (200). Também se pode observar um halo amorfo em ângulos maiores (15-30°) característico das paredes amorfas dos tubos monodimensionais (Figura 1B).

Na Figura 1A verifica-se que as intensidades dos picos diminuem nos catalisadores com aditivo. Apesar disto, as razões das intensidades das difrações (110)/(100) são mantidas, o que sugere que a organização hexagonal mantém-se intacta. Os catalisadores suportados no silicato mesoporoso (Figura 1A-a,c,e) mostram uma melhor manutenção das intensidades dos picos em ângulo menores.

Na região de 2 θ de 12-50° (Figura 1B) é possível verificar picos que caracterizam o CeO₂ indicados por um asterisco em 2 θ igual a 28,66; 32,78 e 47,56°, referentes aos planos (111), (200) e (220) respectivamente (12). A presença do paládio na forma tetragonal de óxido de paládio (PdO) pode ser sugerida pela presença de um ombro com um máximo em 2 θ igual a 33,80° referente ao plano (101) e marcado com um 0 nos perfis da Figura 1B (12).

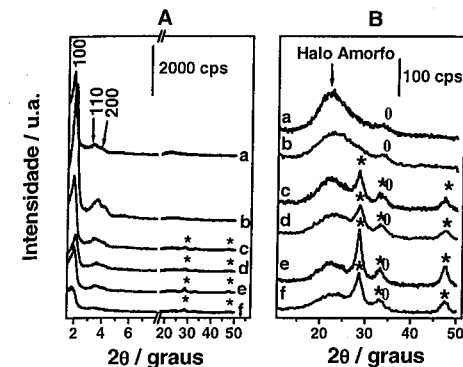


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores (A) MCM-41, (B) Presença dos óxidos impregnados (a) Pd/Si-MCM-41, (b) Pd/Al-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/Si-MCM-41, (d) Pd/10%Ce/Si-MCM-41, (e) Pd/5%Ce/Al-MCM-41 e (f) Pd/10%Ce/Al-MCM-41.

As amostras de Pd/Al-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41 foram analisadas por DRX com aquecimento *in situ* até 1100 °C sob atmosfera oxidante. Observou-se que o arranjo hexagonal não se modifica com o aquecimento das amostras até a temperatura de 800 °C. A partir de 900 °C foi possível observar sinais de alguma desorganização pelo alargamento e deslocamento do pico referente ao plano (100) para valores 2 θ maiores. Além disso, verificou-se uma diminuição na resolução dos picos referentes aos planos (110) e (200). O difratograma do Pd/Al-MCM-41 a 1000 °C mostra o desaparecimento dos sinais (110) e (200) e a 1100 °C o total colapso da estrutura é confirmado. Para o catalisador Pd/Si-MCM-41 o comportamento é bastante semelhante, sendo que o colapso inicia-se somente a partir de 1000 °C. Portanto, pôde-se verificar que os catalisadores têm uma boa estabilidade térmica até 900 °C, o que é uma característica vital para o sistema devido às elevadas temperaturas atingidas em consequência da exotermicidade da reação de combustão do metano.

Os resultados da composição química são apresentados na Tabela 1. Eles indicam que a razão molar Si/Al da série Al-MCM-41, embora próxima ao valor do gel de síntese (=30), é ainda um pouco menor,

sugerindo que parte do silício não condensou nas paredes dos tubos mesoporosos deste material.

As razões molares para Na/Al são menores que um, o que indica que as outras cargas negativas geradas pelos sítios tetraédricos de alumínio da rede são compensadas por prótons gerados durante a decomposição do CTA⁺. As pequenas diminuições nas porcentagens do sódio observadas nos catalisadores contendo cério sugerem que parte do aditivo tenha provocado a troca iônica desses sítios, seja ela por prótons ou pelo próprio cério. É importante observar que as porcentagens do sódio nos catalisadores suportados em Si-MCM-41 são, em média, a metade dos valores apresentados por aqueles suportados em Al-MCM-41. Este resultado é esperado, pois os suportes a base de Si-MCM-41 apresentam uma rede neutra e não precisam de cátions Na⁺ compensando a carga negativa da rede, como é o caso da série que tem Al-MCM-41 como suporte.

Tabela 1. Resultados da composição química dos catalisadores.

Amostras	Razão Molar			%	
	Si/Al	Na/Al	Na	Pd	Ce
Pd/Al-MCM-41	24,4	0,38	0,55	1,43	---
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	25,6	0,31	0,42	1,13	4,41
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	25,4	0,30	0,41	1,02	8,78
Pd/Si-MCM-41	---	---	0,27	1,36	---
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	---	---	0,20	1,11	4,59
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	---	---	0,18	1,04	8,70

As porcentagens de Pd presente nos catalisadores são ao redor de 1 % que correspondem ao valor nominal. Da mesma forma, as porcentagens de cério estão próximas àquelas usadas na formulação do catalisador.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores são do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, apresentando histereses no ramo de dessorção (13). A partir das isotermas foram calculados o diâmetro de poro (ϕ), o volume de poro (V_p) e a área específica (S_{BET}) de cada material (Tabela 2).

Tabela 2. Resultados obtidos das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores.

Amostra	S_{BET} / m ² g ⁻¹	V_p / cm ³ g ⁻¹	ϕ / nm
Pd/Al-MCM-41	717	0,77	4,30
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	563	0,61	4,35
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	521	0,57	4,35
Pd/Si-MCM-41	622	0,65	4,21
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	602	0,64	4,24
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	522	0,55	4,22

Dos resultados obtidos, pode-se observar que as áreas específicas dos catalisadores suportados nos MCM-41 são elevadas e diminuem com a introdução de aditivo. Esse decréscimo é tão maior quanto maior a porcentagem do cério.

No caso dos catalisadores Pd/Ce/Al-MCM-41 observa-se que a área específica diminui cerca de 21% com relação a área específica do catalisador Pd/Al-MCM-41, enquanto que no suporte silicato essa variação é bem menos significativa.

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis dá informações sobre a natureza das espécies de paládio suportado nas peneiras moleculares. Os espectros apresentados na Figura 2 mostram um perfil semelhante para amostras de ambas as séries.

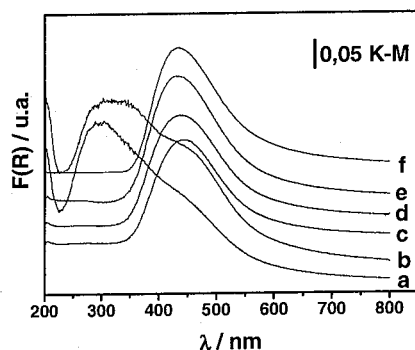


Figura 2. Espectros de refletância difusa, (a) Pd/Si-MCM-41, (b) Pd/Al-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/Si-MCM-41, (d) Pd/5%Ce/Al-MCM-41, (e) Pd/10%Ce/Si-MCM-41 e (f) Pd/10%Ce/Al-MCM-41.

Os catalisadores de Pd/MCM-41, exibem máximos em 280 e 348 nm na série de aluminossilicato e 307 nm na série de silicato referentes à transferência de carga ligante-metal nas espécies de paládio que estão na forma de Pd(H₂O)₄²⁺. O ombro em 440 nm pode ser relacionado às interações Pd-Pd presentes nas pequenas partículas tetragonais de PdO. Em ambas as séries, os catalisadores com cério apresentam uma única banda com máximo em 440 nm característica de espécies de PdO, o que sugere uma estreita faixa de distribuição de tamanhos de partículas (14).

As análises termogravimétricas dos catalisadores são apresentadas na Figura 3. Os catalisadores mostram um perfil muito semelhante nas perdas de massa. Pode-se observar que a série de silicato (curvas a, c, e) mostram menores porcentagens de perda de massa referente à água de hidratação em baixas temperaturas (30-150 °C) do que os catalisadores da série aluminossilicato (curvas b, d, f).

A diferença de perda de massa nessa faixa de temperatura pode ser relacionada ao caráter hidrofóbico dos catalisadores. Nesse caso, os resultados indicam que a série de silicatos apresenta maior caráter hidrofóbico. Essa característica está diretamente ligada às porcentagens de sódio presente nos catalisadores (Tabela 1), isto é, quanto maior a quantidade de sódio maior será a quantidade de água que se coordena aos íons sódio que estão presentes nos catalisadores, conseqüentemente, maior será a perda de massa na região de 30-150 °C.

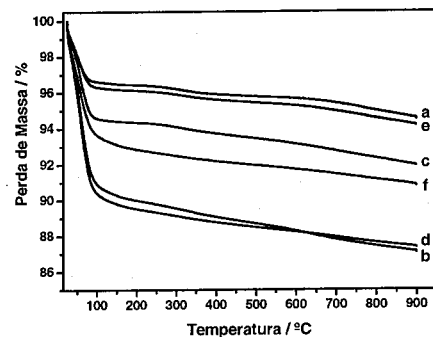


Figura 3. Análises termogravimétricas (a) Pd/Si-MCM-41, (b) Pd/Al-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/Si-MCM-41, (d) Pd/5%Ce/Al-MCM-41, (e) Pd/10%Ce/Si-MCM-41 e (f) Pd/10%Ce/Al-MCM-41.

A redução à temperatura programada usando metano como agente redutor (TPR) foi utilizada para avaliar a reatividade do PdO. Os resultados mostram picos de CO₂ formados em diferentes temperaturas, onde cada pico pode ser relacionado às diferentes espécies de PdO. Nesse sentido, as espécies que se reduzem em temperaturas menores podem ser consideradas mais reativas.

Os perfis de TPR mostrados na Figura 4 revelam comportamentos diferentes entre os diversos catalisadores. Essas diferenças podem ter sido causadas pelas modificações químicas feitas nos suportes Al-MCM-41 e Si-MCM-41. Nos catalisadores sem modificação observa-se um sinal de redução em torno de 322 °C para o Pd/Al-MCM-41 e de 270 °C para Pd/Si-MCM-41, seguido de um sinal largo com máximo para Pd/Al-MCM-41 e Pd/Si-MCM-41 em 417 °C e 363 °C, respectivamente. Esses resultados evidenciam uma influência da composição química das peneiras moleculares na redutibilidade do PdO, em conformidade com o sugerido por outros autores acerca do uso de zeólitos (6).

No caso dos catalisadores com cério impregnado em Si-MCM-41 (Figura 4c e 4e) observa-se um sinal intenso em 306 °C e dois sinais muito pequenos com máximos

em aproximadamente 385 °C e 420 °C. Esses perfis indicam que a redução do PdO é dificultada pela introdução de cério e independente da quantidade desse aditivo. Entretanto, para os catalisadores com cério impregnado em Al-MCM-41 (Figura 4d e 4f) o comportamento é diferenciado, pois o uso do aditivo parece favorecer ligeiramente a redução do PdO, apresentando o pico principal de redução em temperaturas menores (295 °C), ou seja, um deslocamento em torno de 25 °C em relação ao Pd/Al-MCM-41. Além disso, observa-se dois outros pequenos picos em temperaturas maiores (340 e 403 °C) que se tornam mais evidentes em teores mais elevados de cério e, portanto, podem estar associadas a sítios PdO/CeO₂.

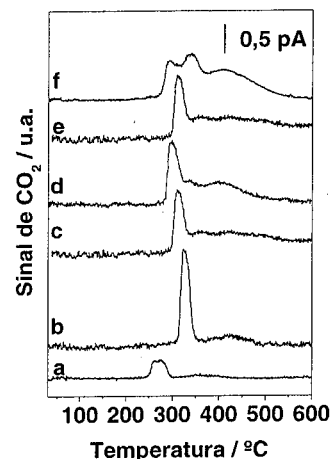


Figura 4. Medidas de redução à temperatura programada. (a) Pd/Si-MCM-41, (b) Pd/Al-MCM-41, (c) Pd/5%Ce/Si-MCM-41, (d) Pd/5%Ce/Al-MCM-41, (e) Pd/10%Ce/Si-MCM-41 e (f) Pd/10%Ce/Al-MCM-41.

Os catalisadores preparados foram avaliados através da atividade global da combustão do metano. Nesse caso, a conversão de metano foi monitorada em função da temperatura. Assim, quanto maior a atividade, menor é a temperatura necessária para atingir uma determinada conversão (Figura 5 e Tabela 3). Os produtos da reação de combustão do metano observados neste trabalho em toda a faixa de temperatura analisada foram o CO₂ e H₂O.

Desses resultados, fica claro que os catalisadores mostram-se eficientes na reação e podem ser comparados a alguns catalisadores encontrados na literatura, onde o paládio foi suportado em Al₂O₃ e Al₂O₃ modificado com lantânio e estanho (11), assim como em zeólitos

microporosos HZSM-5 e HZSM-5 modificado com lantanídeos e zircônio (5,9).

Na Figura 5 pode-se observar que os catalisadores preparados nos suportes sem aditivo (Al-MCM-41 e Si-MCM-41) mostraram-se os mais ativos em suas respectivas séries. Destaca-se o desempenho do silicato, o que mostra claramente a influência da composição química da peneira molecular.

A análise desses resultados revela também uma relação entre a redutibilidade do PdO e atividade catalítica. A temperatura de redução observada para o Pd/Si-MCM-41 foi menor que dos outros sistemas e seu comportamento na conversão do metano foi muito superior, sendo coerente com os perfis de TPR apresentados anteriormente.

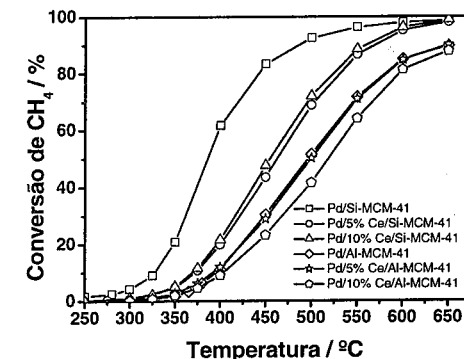


Figura 5. Atividade global dos catalisadores.

Os resultados de TPR sugerem que os catalisadores Pd/Ce/Si-MCM-41 apresentam espécies de PdO menos ativas que aquelas presentes no catalisador Pd/Si-MCM-41, e sugerem ainda que a atividade independe da porcentagem de cério impregnado no suporte, o que está de acordo com o observado na Figura 5. No caso dos catalisadores Pd/Ce/Al-MCM-41 são observados três tipos de PdO onde a porcentagem de cério impregnado influencia a proporção dessas espécies; quanto maior essa porcentagem maior é a quantidade de espécies menos ativas, justificando desta maneira o fato do catalisador Pd/5%Ce/Al-MCM-41 ser mais ativo que Pd/10%Ce/Al-MCM-41, sendo que este último apresentou a menor atividade do conjunto de catalisadores estudados neste trabalho.

Levando-se em conta a reação de combustão de metano (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O), junto com a análise da literatura que aborda os estudos cinéticos da reação (3,15), dois fatores aparecem como prováveis limitantes da reação: a remoção da água produzida na reação e o fornecimento de oxigênio pelo sítio ativo PdO.

Assim, pode-se pensar na importância do catalisador apresentar caráter hidrofóbico para diminuir o tempo de retenção dessa água produzida durante a reação em questão. Ciuparu e colaboradores (15), através de estudos com moléculas marcadas, sugeriram, de fato, que a atividade do catalisador é favorecida por um menor tempo de retenção de água.

Como pode ser observado na Tabela 3, os catalisadores suportados em silicato apresentaram menores temperaturas de conversão do metano nas porcentagens fixadas (10, 50 e 80%), bem como as maiores taxas de reação ($-r_{CH_4}$) do que os catalisadores da série do Al-MCM-41. Este fato pode estar relacionado à diferença de caráter hidrofóbico que esses suportes apresentam, de acordo com o que foi comentado. A Tabela 3 lista também as energias de ativação, as quais são comparáveis às reportadas na literatura e sugerem que a reação é promovida pelo PdO (16).

Tabela 3. Propriedades catalíticas do Pd suportado para a combustão de metano.

Amostra	E_a kJ mol ⁻¹	$-r_{CH_4}$ μmol s ⁻¹ g ⁻¹	$T_{10\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	$T_{80\%}$ °C
Pd/Al-MCM-41	122	0,28	396	496	578
Pd/5%Ce/Al-MCM-41	106	0,44	392	500	578
Pd/10%Ce/Al-MCM-41	110	0,32	403	518	596
Pd/Si-MCM-41	95	3,52	326	386	442
Pd/5%Ce/Si-MCM-41	119	0,78	370	464	531
Pd/10%Ce/Si-MCM-41	110	0,85	367	455	524

E_a , (kJ/mol): Energia de ativação. $-r_{CH_4}$: Taxa de consumo de metano a 350 °C. $T_{n\%}$: Temperatura que ocorre n% de conversão de metano

Conforme verificado pelas análises termogravimétricas na Figura 3, os silicatos, além de serem mais hidrofóbicos que os aluminossilicatos mesoporosos, apresentam baixas razões molares Na/Pd em sua composição química (Tabela 1). Quanto maior a quantidade de sódio no sistema, mais hidrofílico será o catalisador, já que as moléculas de água formadas durante a reação coordenam ao ion Na⁺ formando um complexo hidratado de sódio. Com isto, a remoção da água passa a ser mais lenta afetando, consequentemente, a atividade do catalisador.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que, em geral, a atividade catalítica aumenta com o caráter hidrofóbico. Da mesma forma, pode-se observar uma relação direta entre a atividade catalítica e o fornecimento de oxigênio pelos sítios PdO monitorado nos ensaios de redução com metano na ausência de oxigênio. A adição de cério parece diminuir a interação Pd/MCM-41, que se mostrou bastante eficiente na reação.

Conclusões

As peneiras moleculares avaliadas mostraram-se estáveis termicamente até 900 °C podendo ser usadas como suportes de paládio na reação de combustão do metano.

Os catalisadores de paládio suportado em Si-MCM-41 e Al-MCM-41 são ativos na reação de interesse, sendo que aquele suportado no Si-MCM-41 é mais ativo. A atividade catalítica pode estar relacionada com o maior caráter hidrofóbico, e com a menor temperatura de redução do PdO apresentada pelo Si-MCM-41.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro a este trabalho e JACR pela bolsa de estudo.

Referências Bibliográficas

1. Anônimos *Ciência Hoje*, **2002**, 32, 81.
2. R. B. Anderson; K. C. Stein; J. J. Feenam; L. E. J. Hofer. *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 809.
3. F.H. Ribeiro; M. Chow; R.A. Dalla Betta *J. Catal.* **1994**, 146, 537.
4. C. Bozo; N. Guilhaume; E. Garbowski; M. Primet *Catal.Today* **2000**, 59, 33.
5. C. K. Shi; L. F. Yang; X. E. He; J. X. Cai *Chem. Commun.* **2002**, 2006.
6. K. Okumura; S. Matsumoto; N. Nishiaki; M. Niwa *Appl. Catal. B* **2003**, 40, 151.
7. H. Maeda; Y. Kinoshita; K.R. Reddy; K. Muto; S. Komai; N. Katada; M. Niwa *Appl. Catal. A* **1997**, 163, 59.
8. T. Ishihara; H. Sumi; Y. Takita *Chem. Lett.* **1994**, 1499.
9. C. K. Shi; L. F. Yang; J. X. Cai *Chem. Lett.* **2003**, 32, 50.
10. H. O. Pastore; M. Munsignati; D. R. S. Bittencourt; M. M. Rippel *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, 32, 211.
11. M. A. Fraga; E. S. de Souza; F. Villain; L.G. Appel *Appl. Catal. A* **2004**, 259, 57.
12. P. O. Thevenin; A. Alcalde; L. J. Pettersson; S. G. Järås; J. L. Fierro *J. Catal.* **2003**, 215, 78.
13. M. Ziolk; I. Nowak; I. Sobczak; A. Lewandowska; P. Decyk; J. Kujawa; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 129, 813.
14. A. Rakai; D. Tessier; F. Bozon-Verduraz *New J. Chem.* **1992**, 16, 869.
15. D. Ciuparu; E. Altman; L. Pfefferle *J. Catal.* **2001**, 203, 64.
16. M. Lyubovsky; L. Pfefferle *Catal. Today* **1999**, 47, 29.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização de Catalisadores à Base de Níquel Suportado em Óxido de Lantânio para a WGSR

Manuela de Santana Santos¹, Guillermo P. Berrocal¹, José L. G. Fierro², Maria do Carmo Rangel¹

¹GECCAT - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40155-290, Salvador, Bahia, Brasil¹, e-mail: mcarmo@ufba.br

²Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, Espanha

Resumo-Abstract

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, WGSR (*Water Gas Shift Reaction*), é a principal rota para produzir hidrogênio de alta pureza, para aplicações industriais. Em altas temperaturas (320-450°C), a reação é conduzida sobre catalisadores à base de hematita dopada com cromo. Este sólido possui diversas vantagens, mas é tóxico e desativa com o tempo. Portanto, existe a necessidade de desenvolver catalisadores mais eficientes. Com o objetivo de obter novos catalisadores para a WGSR estudou-se, neste trabalho, a atividade de catalisadores à base de níquel suportado em óxido de lantânio. As amostras foram preparadas suportando-se níquel sobre óxido de lantânio e sobre óxido de lantânio contendo alumínio (La/Al= 10 e 1). Observou-se que a adição de pequenas quantidades de alumínio ao óxido de lantânio aumentou a área superficial específica e a atividade na WGSR. Por outro lado, a adição de elevadas quantidades de alumínio diminuiu tanto a área superficial específica como a atividade. A amostra mais promissora foi aquela com La/Al= 10, que foi mais ativa que um catalisador comercial à base de hematita sendo, portanto, uma opção atrativa para a WGSR.

The water gas shift reaction (WGSR) is the main route to produce high purity hydrogen for industrial applications. At high temperatures (320-450°C), the reaction is carried out over hematite-based catalysts doped with chromium. This solid has several advantages but is toxic and deactivates with time. Therefore, there is a need of developing more efficient catalysts. With the aim of finding new catalysts for the WGSR, the activity of lanthana-supported nickel catalysts was studied in this work. Samples were prepared by supporting nickel on lanthana and on aluminum-containing lanthana (La/Al= 10 and 1). It was found that the addition of small amounts of aluminum to lanthana-supported nickel increased the specific surface area and the activity towards the WGSR. On the hand, the addition of high amounts of aluminum decreased both the specific surface area and the activity. The most promising sample is that with La/Al= 10 which was more active than a hematite-based commercial one and thus is an attractive option to WGSR.

Introdução

O interesse pela pesquisa e desenvolvimento dos processos de obtenção de hidrogênio de alta pureza vem aumentando a cada ano, como consequência da sua importância comercial, na obtenção de combustíveis e outros produtos de elevado valor comercial.

Uma etapa importante na obtenção de hidrogênio de alta pureza é a reação de deslocamento com vapor d'água, WGSR (*Water Gas Shift Reaction*). Essa reação é conduzida em uma unidade industrial, integrante da maioria das plantas que visam à produção de hidrogênio de alta pureza, a partir da reforma a vapor de gás natural ou nafta de petróleo. A reação converte o monóxido de carbono, formado como subproduto da reforma a vapor, em dióxido de carbono e hidrogênio, facilitando a remoção dos óxidos de carbono da corrente gasosa e

otimizando a produção de hidrogênio (1,2). Esta etapa é indispensável na obtenção de hidrogênio com a pureza exigida pelo processo de Haber de síntese da amônia e pela maioria dos processos de hidrogenação (2).

A reação de deslocamento, WGSR, é exotérmica e reversível, sendo favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor. Por isso, a reação é conduzida industrialmente em duas etapas, de modo a obter velocidades que a tornem viável, do ponto de vista comercial. A primeira etapa é conhecida como reação de deslocamento a altas temperaturas, ou reação de HTS (*High Temperature Shift*) e ocorre na faixa de 320 a 450 °C, condição em que é favorecida cineticamente (2,3). A segunda etapa é conduzida em baixas temperaturas (200 a 250°C), sendo favorecida termodinamicamente e denominada reação de

deslocamento a baixas temperaturas, LTS (*Low Temperature Shift*) (2).

Os catalisadores comerciais, empregados na reação de HTS, são sólidos à base de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), contendo óxido de cromo. Esses materiais são reduzidos *in situ* para formar magnetita (Fe_3O_4), fase ativa na reação. Eles são responsáveis pela diminuição da concentração de monóxido de carbono de 10% para 3% (2). A etapa posterior de LTS é conduzida sobre um catalisador de zinco contendo cobre, que reduz a concentração de monóxido de carbono a 0,3% (2,4).

Os catalisadores de HTS apresentam baixo custo, alta atividade e são resistentes a vários venenos. A última geração desses sólidos contém também cobre em sua formulação, o que aumentou ainda mais o seu desempenho (5). Entretanto, esses materiais apresentam o inconveniente de serem tóxicos, devido aos compostos de cromo, e de perderem atividade catalítica ao longo do tempo, devido à diminuição da área superficial específica que tem motivado a pesquisa por novos catalisadores (2-8). Além disso, esses sistemas têm sido extensivamente estudados, no contexto de células a combustíveis, uma vez que foi reconhecida a importância da reação nesses dispositivos (9-13).

Nesse contexto, estudou-se um sistema à base de níquel suportado em óxido de lantânio, no que se refere ao seu emprego na reação de HTS. Os catalisadores suportados apresentam a vantagem de serem resistentes à desativação, por possuírem sua fase ativa dispersa em um material refratário, altamente resistente à sinterização (5). Além disso, os sistemas estudados são isentos de cromo, podendo ser facilmente manuseados e descartados, sem causar danos à saúde humana e problemas ambientais.

Experimental

Preparação dos catalisadores

O suporte (óxido de lantânio) foi preparado adicionando-se 250 mL de uma solução 1 mol.L⁻¹ de nitrato de lantânio e 250 mL de uma solução 8,5% de hidróxido de amônio, a um béquer contendo água, sob agitação magnética. O sistema foi mantido em rotavapor por 24 h e, então, centrifugado a 2500 rpm por 4 min. O gel obtido foi, em seguida, seco em estufa a 120°C e aquecido até 550 °C (10 °C.min⁻¹), sob fluxo de ar (100 mL.min⁻¹), permanecendo nesta temperatura por 4 h, originando a Amostra L. Os materiais contendo alumínio foram obtidos pelo mesmo procedimento. Na preparação da Amostra LA10 (razão molar La/Al = 10), foram utilizados 250 mL de uma solução de nitrato de alumínio 0,1 mol.L⁻¹ e de nitrato de lantânio 1 mol.L⁻¹. Na síntese do material com razão molar La/Al = 1, foram utilizadas soluções dos nitratos metálicos correspondentes com concentração 1 mol.L⁻¹. Os catalisadores com 25% de níquel foram obtidos por impregnação úmida de uma solução de nitrato de níquel

em óxido de lantânio puro ou dopado com alumínio. A solução do sal do metal foi mantida em contato com os suportes por 24 h, em rotavapor. Em seguida, os materiais foram filtrados à vácuo e secos em estufa, por 24 h, a 120 °C.

Os catalisadores foram obtidos por calcinação dos precursores dos sob fluxo de ar (100 mL.min⁻¹), por 3 h, a 600 °C, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, originando as Amostras NL, NLA10 e NLA1.

Caracterização dos catalisadores

Os precursores dos suportes foram caracterizados por termogravimetria e os suportes e catalisadores por energia dispersiva de raios X, medida de área superficial específica, difração de raios X e espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Os experimentos de termogravimetria (TG) foram conduzidos em um aparelho TGA/SDTA 851E da Mettler Toledo, aquecendo-se os sólidos a uma velocidade de 10 °C.min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar.

Os difratogramas de raios X foram registrados com um aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000 operando a 40kV, empregando um tubo de raios X com ânodo de cobre e filtro de níquel. A análise elementar das amostras foi realizada por energia dispersiva de raios X em um equipamento Shimadzu, modelo EDX 700HS, com filme de polipropileno, utilizando atmosfera de hélio através dos canais Na-Sc e Ti-U.

Nas medidas de área superficial específica, a amostra (0,15g) foi acondicionada em uma cela de vidro e aquecida a 10 °C.min⁻¹ até 160°C, sob fluxo de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), permanecendo nessa temperatura por cerca de 1 h. Em seguida, o sólido foi analisado com uma mistura 30%N₂/He, num aparelho Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. As análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram conduzidas em um espectrômetro equipado com analisador de elétrons hemisférico, modelo VG Escalab 200R com radiação MgK α 1253,6 eV como fonte de excitação.

Avaliação dos catalisadores

A atividade dos catalisadores foi avaliada na reação de HTS, em um reator microcatalítico operando a 370°C e 1 atm, usando uma razão vapor d'água/gás de processo= 0,6 e 0,15 g de catalisador. Como gás de processo, utilizou-se uma mistura padrão contendo 9,82%CO, 9,70%CO₂, 19,67%N₂ e H₂ (balanço). Durante o experimento, o gás de processo foi alimentado a um saturador contendo água, a 77°C. A mistura vapor d'água/gás de processo foi alimentada ao reator e o produto da reação foi conduzido a um cromatógrafo CG 35, equipado com colunas Porapak Q e peneira molecular 5A e detector de condutividade térmica.

Resultados e Discussão

As curvas de termogravimetria dos precursores dos suportes dos catalisadores são mostradas na Figura 1. No caso do óxido de lantânio puro (Amostra L), observou-se uma perda de massa a partir de 300 °C em dois estágios, com o segundo deles se iniciando a cerca de 450 °C, associados à desidratação do hidróxido metálico precursor para produzir os óxidos correspondentes. No caso das amostras contendo alumínio (LA10 e LA1), observa-se uma perda de massa contínua, a partir de 150 °C, atribuída à saída de materiais voláteis adsorvidos nos sólidos e à formação de compostos de lantânio e/ou alumínio. Observou-se que a adição de alumínio aos sólidos alterou a formação dos óxidos correspondentes, em função do conteúdo desse metal. Como pode ser constatado na Figura 1, a temperatura final da perda de massa foi deslocada para valores mais elevados no caso do sólido com o mais alto teor de lantânio, LA10. (600 °C) e para valores mais baixos (460 °C) no caso da Amostra LA1, em relação ao composto de lantânio puro (460 °C). Não foram observados eventos térmicos em temperaturas superiores a 600°C.

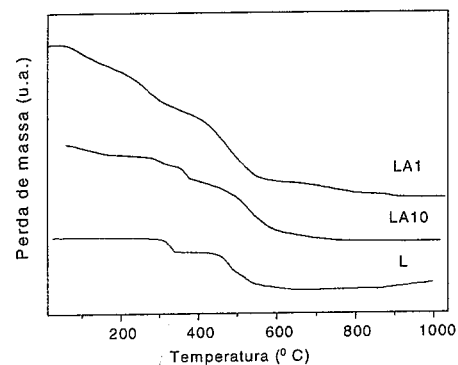


Figura 1. Curva termogravimétrica dos precursores dos suportes dos catalisadores. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1; Amostra L: óxido de lantânio puro.

As curvas termogravimétricas dos materiais contendo níquel são mostradas na Figura 2. Em todos os casos, nota-se uma perda de massa em dois estágios, associada à formação do óxido de níquel. Na curva do sólido contendo teores altos de alumínio (Amostra NLA1), há um deslocamento da temperatura do início da perda de massa para valores mais baixos (300 °C), indicando que o processo é facilitado pela presença do alumínio. No caso do material contendo baixos teores de alumínio (Amostra NLA10), essa temperatura (320 °C) não é alterada, em relação ao sólido isento de lantânio (NL).

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X dos suportes dos catalisadores. Detectou-se a presença de óxido de lantânio (La₂O₃) em todas as amostras, com

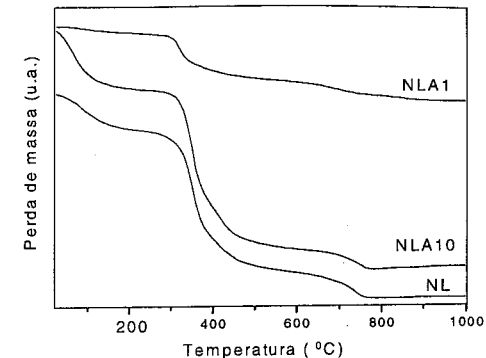


Figura 2. Curva termogravimétrica dos precursores dos catalisadores. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

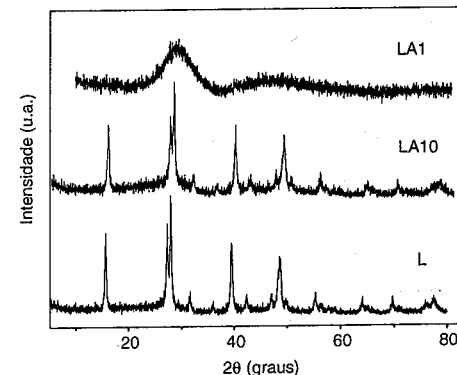


Figura 3. Perfil dos difratogramas de raios X dos suportes. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro.

exceção do sólido contendo La/Al= 1, que se apresentou não cristalino aos raios X. Não foi detectada nenhuma fase contendo alumínio na Amostra LA10. Isto pode ser atribuído às baixas quantidades desse metal ou à presença de compostos de alumínio na forma de partículas pequenas, não detectáveis através de difração de raios X (14). A natureza amorfa da Amostra LA1 pode ser explicada considerando a grande quantidade dos compostos de alumínio, dificultando a cristalização dos sólidos. Pela sua elevada quantidade, seria de se esperar que se formassem óxidos de alumínio, mas a temperatura de calcinação utilizada foi muito baixa para que esse processo ocorresse. Entretanto, deve-se enfatizar que o objetivo deste

trabalho foi obter óxidos de lantânio com áreas superficiais específicas elevadas e, por isso, não foram empregadas temperaturas de calcinação elevadas.

Na Figura 4 são apresentados os difratogramas de raios X dos sólidos contendo níquel. Detectou-se a presença de óxido de níquel (Ni_2O_3) e de uma fase mista de lantânio e níquel (LaNiO_3), além do óxido de lantânio (La_2O_3) nas Amostras NL e NLA10. O sólido com teores mais elevados de alumínio (Amostra NLA1) se apresentou não cristalino aos raios X. Após avaliação dos sólidos, em teste microcatalítico, houve a segregação dos compostos de alumínio na forma de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no caso do material com teores mais baixos de alumínio (Amostra NLA10), como mostram os difratogramas na Figura 5. Detectou-se a presença de cristais de níquel na forma de óxido misto de lantânio (LaNiO_3 e La_2NiO_4), além de compostos de níquel (NiO) e de lantânio (La_2O_3), em todas as amostras, com exceção da Amostra NLA1 que permaneceu não cristalina.

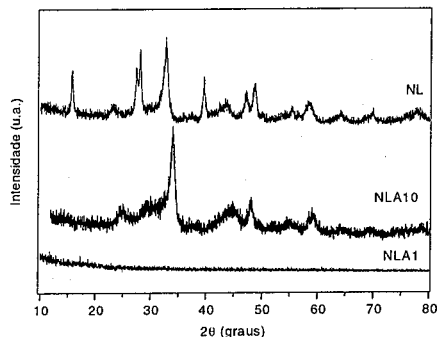


Figura 4. Perfil dos difratogramas de raios X dos catalisadores antes de avaliação em teste microcatalítico. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

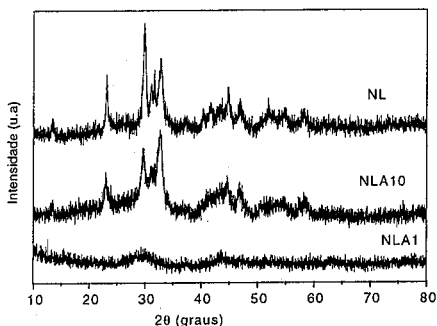


Figura 5. Perfil dos difratogramas de raios X dos catalisadores após avaliação em teste microcatalítico. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

Os resultados obtidos nas medidas de área superficial específica são mostrados na Tabela 2. Nota-se que a presença de alumínio provocou uma elevação nos valores de área superficial específica do óxido de lantânio, indicando que ele atua como promotor textural no sólido. Entretanto, o aumento da quantidade de alumínio causou uma diminuição nos valores das áreas superficiais específicas do óxido de lantânio, como consequência da natureza do composto misto formado. A impregnação de níquel causou a redução das áreas superficiais específicas de todos os sólidos, o que pode ser atribuído à sinterização dos sólidos, durante as etapas de calcinação e redução do catalisador suportado.

Tabela 2. Área superficial específica (Sg) dos sólidos obtidos. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

Amostra	$\text{Sg} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
L	12
LA10	28
LA1	9,0
NL	11
NLA10	15
NLA1	6,0

Os resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X estão mostrados na Tabela 3. Nota-se que a energia de ligação do lantânio (834,8 eV), característico da espécie La^{3+} (15), não sofreu variação significativa com a adição de alumínio, indicando que este metal não altera a natureza das espécies de lantânio presentes. De modo similar, o valor da energia de ligação do alumínio (73,7eV), típico das espécies Al^{3+} (15), também não foi alterado, indicando que essas espécies se encontram num mesmo ambiente químico, nos dois compostos.

Tabela 3. Energias de ligação (eV) dos sólidos. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. Amostra N: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

Amostra	L	LA10	NL	NLA10	NLA1
$\text{La}3d_{5/2}$	834,9	834,9	834,8	834,8	834,9
$\text{Al}2p$	-----	73,6	-----	73,7	73,7
$\text{Ni}2p_{1/2}$	-----	-----	871,5	871,8	871,9

A composição superficial dos sólidos, expressa como razões atômicas, está mostrada na Tabela 4. Observa-se que a adição de níquel ao sólido com La/Al= 10 (Amostra NLA10) provocou a migração de alumínio para a superfície. Pode-se também notar que a presença e o aumento do teor de alumínio favorece o aumento da concentração de níquel na superfície, como mostra a

comparação dos valores da composição superficial das Amostras NL, NLA10 e NLA1.

Tabela 4. Razões atômicas na superfície dos sólidos. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. Amostra N: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

Razão atômica	LA10	NL	NLA10	NLA1
Al/La	0,074	--	0,692	2,61
Ni/La	--	1,69	1,95	10,50

Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS, como mostram os dados da Tabela 5. Os suportes à base de óxido de lantânio puro e dopado com alumínio não apresentaram atividade catalítica, indicando que o níquel participa da fase ativa desses catalisadores. Nota-se que a presença de alumínio, em pequenas quantidades, provocou um aumento acentuado na conversão do monóxido de carbono. Entretanto, o aumento posterior desse metal causou uma diminuição acentuada na conversão. Estes resultados estão em aparente contradição com a composição superficial, que indicou que a Amostra NLA1 possui um elevado teor de níquel na superfície. Isto pode ser explicado admitindo-se que, nesses compostos ricos em alumínio, há uma forte interação do níquel com o alumínio, formando aluminato de níquel, como observado em outros trabalhos (16). O sólido contendo maiores quantidades de alumínio (NLA1) conduziu a uma conversão de monóxido de carbono próxima àquela de um catalisador comercial (10%), enquanto as demais amostras levaram a conversões superiores; entre estes, o catalisador contendo alumínio foi o mais ativo.

Tabela 5. Valores de conversão (%C) dos sólidos na reação de HTS. Amostras LA10 e LA1: com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente; Amostra L: óxido de lantânio puro. Amostra N: óxido de lantânio puro. A letra N indica a presença de níquel.

Amostra	Conversão (%)
NL	18
NLA10/	47
NLA1	8
Comercial	10

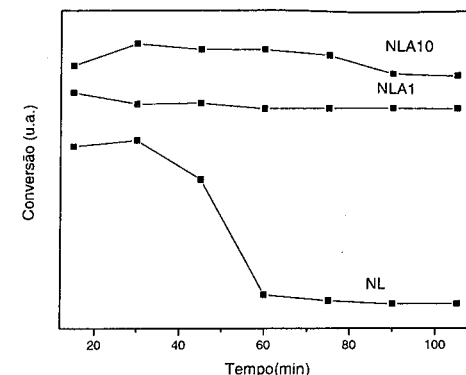


Figura 6. Curvas de conversão do monóxido de carbono em função do tempo, sobre os catalisadores obtidos. Amostras NLA10 e NLA1: níquel suportado em compostos de lantânio e alumínio com La/Al (molar)= 10 e 1 respectivamente.

A Figura 5 mostra os resultados de conversão do monóxido de carbono em função do tempo, ao longo da reação. Pode-se observar que o catalisador isento de alumínio mostrou uma desativação em função do tempo, enquanto os demais foram estáveis, ao longo da reação. Isto indica que a presença do alumínio aumentou a estabilidade dos catalisadores.

Conclusões

Catalisadores à base de níquel suportado em óxido de lantânio contendo, ou não, alumínio em diferentes quantidades, são ativos na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, conduzida a altas temperaturas (reação de HTS. *High Temperature Shift Reaction*). A adição de pequenas quantidades de alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio (La/Al= 10) causa um aumento da área superficial específica e da atividade catalítica, indicando que este metal atua como promotor textural. Neste caso, se observa a formação de fases contendo lantânio e/ou níquel. Durante a reação de HTS, ocorre a formação do óxido de alumínio, co-existindo com os óxidos de lantânio e níquel. Por outro lado, adicionando-se quantidades mais elevadas de alumínio, catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio, são produzidos sólidos não cristalinos aos raios X, com baixas áreas superficiais específicas e com baixa atividade catalítica. A adição de alumínio, ao suporte, também evita a desativação dos catalisadores, ao longo de 100 min de reação.

O catalisador com La/Al= 10 (Amostra NLA10) apresentou atividade superior a uma amostra comercial

(que apresentou 10% de conversão), indicando que esse sólido é promissor para uma aplicação comercial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas e à FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. Fukuhara; H. Ohkura; K. Gonohe; A. Igarashi Applied Catalysis A: General **2005**, 279, 195.
2. V. Twigg; M. V. Loyd; D. E. Ridler. Catalyst Handbook, Wolfe Publishing, **1989**, p.283.
3. D. S. Newsome Catal Rev-Sci Eng **1980**, 21, 275.
4. M. I. Temkim Adv. Catal **1979**, 28, 263.
5. A. O. Souza; M. C. Rangel React. Kinet.Catal.L. **2003**, 79, 175.
6. A. C. Oliveira; D. C. Santos; P. C. Morais; V. K. Garg; A. C. Oliveira; M. L. S. Corrêa; M. C. Rangel Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, **2005**, p. 2417.
7. A. O. Souza; M. C. Rangel; O. L. Alves Química Nova **2004**, 28, 46.
8. I. J. Lima; J. Millet; M. Aouine; M. C. Rangel Appl. Catal. A-Gen. **2005**, 283, 91.
9. A. L. Dicks J. Power Source **1998**, 71, 27.
10. N. Schumacher; A. Boisen; S. Dahl; A.A. Gokhale; S. Kandoi; L. C. Grabow; J.A. Dumesic; M. Navrikakis; I. Chorkendorff J. Catal. **2005**, 229, 265.
11. Q. Fu; H. Saltzburg; M. Flytzani-Styphanopoulos Science **2003**, 301, 935.
12. G. Jacobs; P. M. Patterson; U. M. Graham; D. E. Sparks; B. H. Davis Appl. Catal A: Gen. **2004**, 269, 163.
13. B. M. Reddy; B. Chowdhury; P. G. Smirniotis Applied Catalysis A: General **2001**, 219, 53.
14. H. P. Klug; L. E. Alexander in X-Ray Diffraction Procedures. 2ªEd; A Wiley-Interscience Publication. V. Alexéev in Análise Quantitativa, 2ª Ed.; Editora Livraria Lopes da Silva, **1979**.
15. C. D. Wagner; W. M. Riggs; L. E. Davis; J. F. Moulder; G. E. Muilenberg Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin - Elmer Cooperation Eden Prairie **1978**, 76.
16. W. Lu; G. Lu; X. Liu; Y. Guo; J. Wang Mater Chem Phys **2003**, 82, 120.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização por XANES e EXAFS de magnetitas dopadas com cobalto $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0,75$) com propriedades catalíticas.

Maria de Fátima F. Leis^{1*} (PQ), Regina C. C. Costa² (PG), Arilza Oliveira Porto² (PQ), Cláudia M. Gonçalves² (PQ), José D. Fabris² (PQ), Rochel M. Lago² (PQ).

¹Departamento de Química, CCE, UFES, Campus - Goiabeiras, 29060-900 Vitória, ES

²Departamento de Química, ICEx, UFMG, Campus - Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG.

*mflleis@cce.ufes.br

Resumo-Abstract

No presente trabalho, magnetitas dopadas com cobalto foram preparadas pelo método de co-precipitação e caracterizadas por difratometria de raios X e pelas espectroscopias de absorção de raios X e Mössbauer. Os parâmetros Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente indicam que a amostra é constituída por uma única fase cristalográfica, a magnetita ou seus análogos dopados com cobalto. Baseado na inversão das intensidades das linhas 1 (à esquerda, na escala negativa da velocidade Doppler) e 2, é assumido que a substituição por cobalto ocorre essencialmente, se não somente, nos sítios octaédricos da estrutura do espinélio. Os resultados obtidos por XAS na borda K do Co confirmam que a substituição ocorre preferencialmente nos sítios de coordenação octaédrica.

In the present work, cobalt-doped magnetites, prepared by the co-precipitation method, were characterized by X-ray diffractometry, X-ray absorption and Mössbauer spectroscopies. Room temperature Mössbauer parameters indicate that samples are formed by single crystallographic phases of pure magnetite or its Co-substituted analogs. Basing on the inversion of intensities of the Mössbauer lines 1 (leftmost, in the negative Doppler velocity scale) and 2, it is assumed that the Co-substitution occurs essentially, if not only, at octahedral sites of the spinel structure. XAS results obtained at Co K-edge confirm that the Co-substitution occurs preferentially at octahedral coordination sites.

Introdução

A substituição de cátions ferro por outros cátions metálicos na estrutura da magnetita é uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades desses materiais [1]. Estudos recentes mostraram que magnetitas substituídas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M= cátion metálico) são muito promissoras, no desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo, para a oxidação de contaminantes orgânicos, em meio aquoso, utilizando o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [2,3].

Desta forma, é de grande importância o domínio de técnicas alternativas de síntese desses óxidos, incluindo a

influência nas propriedades cristalinas, magnéticas, morfológicas, químicas e catalíticas, com a variação de concentração do cátion dopante. O conhecimento da estrutura cristalina pode ajudar na compreensão das propriedades físicas e químicas do material. Para se determinar as implicações da estrutura cristalina sobre as propriedades físicas e químicas das ferritas, a utilização de uma técnica sensível à ordem local faz-se necessária. Deste modo, em complemento às técnicas usuais como a difração de raios X e a espectroscopia Mössbauer, a espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica adequada para investigações dos aspectos estruturais desses materiais [4]. Enquanto a difração nos fornece informações sobre uma média da estrutura cristalina das ferritas, na técnica de absorção, um determinado tipo de

átomo (átomo absorvedor) pode ser selecionado. o que permite que a estrutura local em torno dele possa ser obtida. Além do arranjo local dos átomos, a natureza dos átomos vizinhos, as distâncias dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor, a simetria e o número de coordenação, são parâmetros que podem ser obtidos. No presente trabalho, magnetitas dopadas com quantidades crescentes de Co, correspondentes à fórmula $Fe_{3-x}Co_xO_4$ ($x = 0,19, 0,38, 0,63$ e $0,75$) foram analisadas, entre outras técnicas, por espectroscopia de absorção de raios X (XAS). O cobalto foi incorporado à magnetita como Co^{2+} a fim de melhorar o desempenho e a estabilidade desses catalisadores, durante a sua vida útil. As análises por XAS foram realizadas com o intuito de avaliar se durante o processo de síntese das magnetitas ocorreu a oxidação do Co^{2+} para Co^{3+} e também para confirmar a alocação dos cátions cobalto nos sítios octaédricos da estrutura do espinelho.

Experimental

Preparo das magnetitas

As amostras de magnetitas foram obtidas pelo método de co-precipitação, seguido de aquecimento a $420^\circ C$ em atmosfera inerte [5]. Para as magnetitas dopadas com cobalto utilizou-se o mesmo procedimento, com adição da solução do cátion dopante.

Caracterização

As amostras de magnetita foram caracterizadas por análises químicas por via úmida (Fe^{2+} e Fe total por dicromatometria e cobalto por espectrofotometria de absorção atômica – AAS, utilizando o equipamento Carl Zeiss Jena AAS), por difratometria de raios X (DRX; Rigaku Geigerflex), por microscopia eletrônica de varredura (SEM; Jeol JSM-840A), por espectroscopia Mössbauer à temperatura do ambiente (espectrômetro Mössbauer de transmissão com transdutor e gerador de função CMTE, modelo MA250 e fonte de Co^{57}/Rh) e por XAS. Os espectros de raios X na borda K do Co foram obtidos na linha de luz D04H-XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP, no modo transmissão, utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (111) e largura do feixe de 1,1 mm. Os espectros EXAFS foram coletados na faixa de energia de 7580 eV a 8550 eV com passo de 2 eV e tempo de aquisição de 2 s por passo. A coleta dos espectros XANES foi realizada na faixa de energia de 7617 eV a 7930 eV com passo de 0,3 eV e tempo de aquisição de 2 s por passo. Cobalto metálico, óxido de cobalto II (CoO) e óxido de cobalto (Co_3O_4) foram utilizados como padrões.

Reação de decomposição do H_2O_2

As reações de decomposição do H_2O_2 foram realizadas na presença das magnetitas não dopada e dopadas com cobalto ($Fe_{3-x}Co_xO_4$, $x = 0; 0,19; 0,38; 0,63; 0,75$), Co_3O_4 e cloreto de cobalto II ($CoCl_2$) na temperatura de $25^\circ C$.

Resultados e Discussão

O pó obtido sinteticamente partindo do método de co-precipitação apresentou-se, depois de aquecido a $420^\circ C$ sob atmosfera de N_2 , à fase cristalina do espinelho de ferro. Foi observada a presença de apenas uma fase, a magnetita, não ocorrendo a formação de nenhum produto proveniente da oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Os resultados obtidos por análise química indicam que as amostras apresentam teores crescentes de cobalto. A partir da espectroscopia Mössbauer foi possível observar a substituição isomórfica de ferro por cobalto na rede octaédrica da magnetita.

Na caracterização morfológica das magnetitas por microscopia eletrônica de varredura, constatou-se que a magnetita não substituída ocorre como aglomerados de partículas esféricas, ao passo que as magnetitas dopadas com cobalto apresentam formas octaédricas (Figura 1).

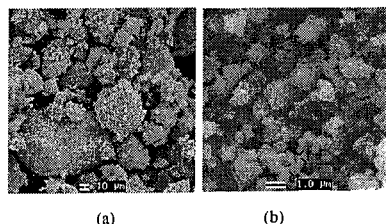


Figura 1: Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de (a) Fe_3O_4 , e (b) $Fe_{2,25}Co_{0,75}O_4$.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados com o objetivo de obter informações mais precisas dos parâmetros de rede das magnetitas. Contudo não se verificou qualquer mudança significativa nos parâmetros de rede da magnetita com relação aos esperados, tanto para a magnetita não dopada quanto para as magnetitas dopadas com cobalto (Figura 2). Apesar de não terem sido evidenciadas mudanças significativas, um estudo mais detalhado deverá ser feito através do método de Rietveld.

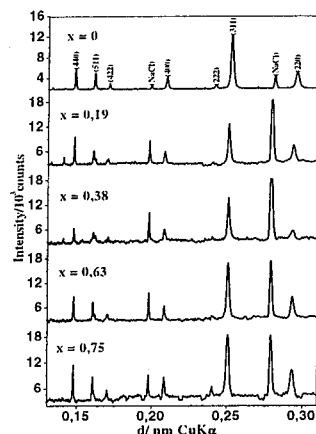


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras de magnetitas dopadas com cobalto $Co_xFe_{3-x}O_4$ ($x = 0; 0,19; 0,38; 0,63; 0,75$).

XANES (X-ray absorption near-edge structure)

Os espectros XANES das magnetitas dopadas com cobalto foram normalizados e mostrados sobre a mesma escala de energia, mas deslocados verticalmente por uma questão de clareza (Figura 3a). Os espectros das referências cobalto metálico, Co_3O_4 , CoO são mostrados para efeito de comparação. Para todos os espectros, o zero de energia foi escolhido como o primeiro ponto de inflexão do salto de absorção (borda).

Comparando-se os espectros das amostras de magnetitas com os dos compostos de referência, observa-se que os mesmos são similares ao espectro do padrão CoO. A forma dos espectros XANES não foi alterada significativamente com o aumento da substituição de Co na rede cristalina da magnetita. Pela comparação visual entre o espectro da amostra Co075 e o do padrão CoO (Figura 3b), pode-se concluir que os átomos de Co ocupam preferencialmente as posições octaédricas.

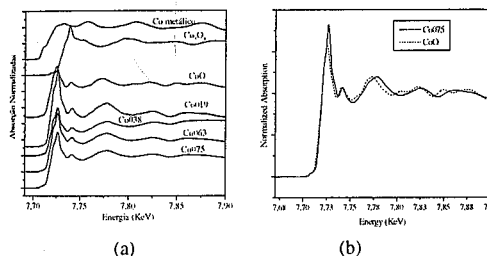


Figura 3: (a) Espectro XANES na borda K do Co das magnetitas dopadas e dos compostos padrões. (b) Comparação entre os espectros XANES da magnetita Co075 ($Fe_{2,25}Co_{0,75}O_4$) e do padrão CoO.

Uma comparação também foi feita em relação ao padrão Co_3O_4 (Figura 4a). Observa-se que os espectros não são similares, a amostra Co075 difere notadamente do Co_3O_4 . Na Figura 4b a região de pré-borda foi ampliada para observar melhor a presença de pico em 7707 eV para o Co_3O_4 , característico de transição eletrônica na coordenação tetraédrica. O sinal em 7707 eV não foi observado nas amostras e padrão de CoO. Este fato indica a presença de Co preferencialmente em sítio octaédrico, como observado por espectroscopia Mössbauer.

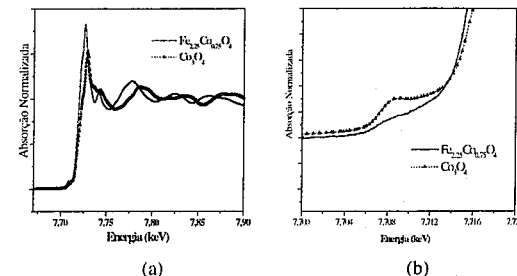


Figura 4: (a) Espectro XANES na borda K do Co da magnetita Co075 ($Fe_{2,25}Co_{0,75}O_4$) e do padrão Co_3O_4 e (b) detalhe da região em torno de 7707 eV.

EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)

Os espectros EXAFS foram analisados com o software WINXAS [6]. Os ajustes para a obtenção dos parâmetros estruturais foram feitos utilizando-se a amplitude e a fase experimentais extraídas do espectro do padrão CoO. Aplicando-se de maneira correta um processo de Transformada de Fourier (TF), é possível determinar as contribuições de diferentes camadas atômicas no espaço das distâncias R. Os parâmetros obtidos neste trabalho foram: o número de coordenação do Co (N), as distâncias Co-O (R) e o fator Debye-Waller (σ^2). Os resultados da análise quantitativa das curvas da TF para a primeira esfera de coordenação são apresentados na Tabela 1. Verifica-se que os valores de σ^2 são pequenos e diminuem à medida em que aumenta o teor de cobalto. Este fato indica que o grau de ordenamento entre os átomos aumenta à medida em que aumenta a substituição de ferro por cobalto na rede cristalina das magnetitas.

A Figura 5 apresenta a TF dos sinais EXAFS das amostras e dos padrões CoO e Co_3O_4 . Na TF dos sinais EXAFS do padrão CoO, o primeiro pico corresponde a distância Co-O igual a 1,70 Å e o segundo a 2,60 Å, respectivamente. No caso do padrão Co_3O_4 , que apresenta estrutura do espinelho normal, o primeiro pico a 1,50 Å corresponde a distância Co-O referente ao Co^{3+} em coordenação octaédrica e Co^{2+} em coordenação tetraédrica [7].

Tabela 1. Distâncias (R), número de átomos coordenados (N), Fator Debye-Waller (σ^2), átomo vizinho (O = oxigênio) nos ajustes dos espectros EXAFS.

Amostras	átomo vizinho	N	R/Å	$\sigma^2/\text{Å}^2$
Co019	O	5,18	1,78	0,018 ± 0,004
Co038	O	5,26	1,79	0,0019 ± 0,0003
Co063	O	5,86	1,80	0,0010 ± 0,0005
Co075	O	6,01	1,75	0,0009 ± 0,0002

Os erros associados a N, R são: 0,5 e 0,02 Å, respectivamente.

Os sinais a distâncias maiores que 3,0 Å são devidos à combinação das distâncias Co-O e Co-Co. As TF obtidas para as amostras são todas semelhantes (Figura 5a). O primeiro pico encontra-se a aproximadamente 1,60 Å e o segundo a 2,60 Å. Um terceiro pico de baixa intensidade foi observado a 4,70 Å. Observa-se que as distâncias associadas ao primeiro e ao segundo picos são semelhantes às observadas no padrão CoO. Para o padrão Co_3O_4 , há também um sinal aproximadamente 3,0 Å, que está ausente nas amostras e também no padrão CoO. As diferenças entre as funções TF dos padrões CoO e Co_3O_4 (Figura 5b) são devido as diferenças na sua estrutura cristalina.

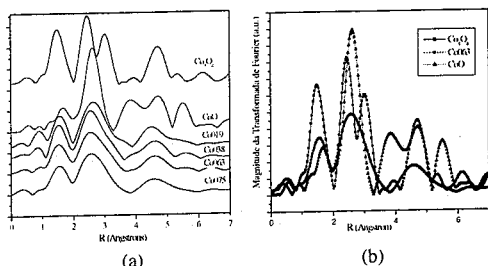


Figura 5: (a) Transformada de Fourier dos sinais EXAFS na borda K do Co das magnetitas (b) Transformada de Fourier dos Sinais EXAFS na borda K do Co da magnetita Co063 ($\text{Fe}_{2,37}\text{Co}_{0,63}\text{O}_4$) e dos padrões Co_3O_4 e CoO.

Atividade de outros compostos de Co para decompor o H_2O_2

A Figura 6 mostra a comparação da decomposição do H_2O_2 na presença da magnetita isenta de dopagem (Fe_3O_4), da magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$), Co_3O_4 e CoCl_2 .

Pode-se observar que o Co_3O_4 e o Fe_3O_4 , ambos com estrutura do espinélio, apresentam baixa atividade para a reação de decomposição do H_2O_2 . O experimento onde se utilizou o Co em fase homogênea (CoCl_2), apresentou uma atividade relativamente alta, entretanto, ainda menor

que a da magnetita $\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$. Vale mencionar que a quantidade de CoCl_2 adicionada foi a mesma em mol ao adicionado de $\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$. No entanto, para o CoCl_2 todos os cátions Co^{2+} estavam dissolvidos e disponíveis para reação, enquanto para o $\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_4$ apenas os cátions superficiais participaram diretamente da reação.

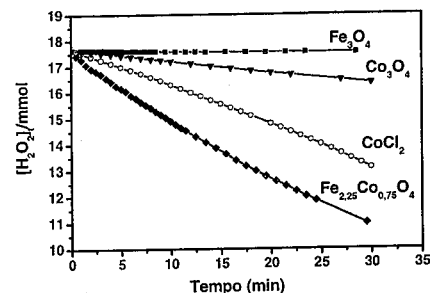


Figura 6: Curvas de decomposição do H_2O_2 na presença de diferentes compostos de Co.

Conclusões

A partir da análise dos dados XANES e EXAFS foi possível observar que o estado de oxidação do Co nas amostras de magnetitas é 2+, indicando que não ocorreu oxidação do Co^{2+} para Co^{3+} durante o processo de síntese desses materiais. Constatou-se também que os íons Co substituem preferencialmente os íons Fe nos sítios octaédricos da estrutura do espinélio, em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer.

Podemos também concluir que a presença do íon e Co^{2+} na estrutura dos óxidos favorece fortemente a reação de decomposição H_2O_2 .

Agradecimentos

LNLS, CNPq, CAPES, FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

- M. F. F. Lelis; J. D. Fabris; W. N. Mussel; A. Y. Takeuchi. *Materials Research*. 2003. v.6, n.2, p.145-150.
- R. C. C. Costa; M. F. F. Lelis; L. C. A. Oliveira; J. D. Fabris; J. D. Ardisson; R. R. A. Rios; C. N. Silva; R. M. Lago. *Catalysis Communications*. 2003, v. 4, 525-529.
- L. C. A. Oliveira; R. R. A. Rios; W. N. Mussel; J. D. Fabris e R. M. Lago. *Sci. Catal.*, 130, 2000, 2165.
- J. N. Stöhre, *EXAFS Spectroscopy*. New York: Springer-Verlag, 1992.
- P. P. Abreu Filho, E.A. Pinheiro, Galembeck. *React. Sol.*, 1987, 241.
- T. J. Ressler, WinXas: a program for X-ray absorption spectroscopy data analysis under MS-Windows. *J. Synchrotron Rad.*, Copenhagen, 5: 1157-1161, 1998.
- M. F. F. Lelis; A. O. Porto; C. M. Gonçalves; J. D. Fabris, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004. 278/1-2 263-269.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Catalisador de Jacobsen Ocluído em Membranas de PDMS: Um Sistema Eficiente para Oxidação de Alcanos e Alcenos por Diferentes Oxidantes

Tatiana C. O. Mac Leod^(PG)¹, Débora F. C. Guedes (PG)¹, Marco A. Schiavon (PG)^{2,3}, Inês V. P. Yoshida (PQ)², Kátia J. Ciuffi (PQ)⁴, Marilda das Dores Assis (PQ)¹

¹ Dpto. de Química /Laboratório Bioinorgânica, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Avenida Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, Brasil. maddassis@usp.br

² Instituto de Química, Universidade de Campinas (UNICAMP), CP 6154, 13083-970, Campinas, Brasil.

³ DCNAT- Universidade Federal de São João Del Rei, São João Del Rei – MG, Brasil.

⁴ Universidade de Franca, Franca – SP, Brasil.

*tmacleod@usp.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi investigada a atividade catalítica do catalisador de Jacobsen (S,S), o qual consiste de um ligante salen quiral complexado com Mn(III), ocluído numa membrana polimérica baseada em filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) na oxidação do estireno por diferentes oxidantes (PhIO, m-CPBA, NaOCl, t-BOOH, H_2O_2). Também foi estudado um sistema trifásico, onde a membrana atua como uma barreira entre duas fases imiscíveis: o substrato (pentano, ciclohexano, ciclohexeno, cicloocteno ou estireno) como fase orgânica e uma solução aquosa do oxidante (t-BOOH ou NaOCl), eliminando assim o uso de solvente. Os resultados catalíticos evidenciam que a membrana polimérica concentra o substrato e oxidante próximo ao sítio ativo, sendo responsável pela alta seletividade das reações estudadas, resultando em um excelente modelo para a enzima citocromo P-450. O sistema catalítico trifásico é capaz de catalisar eficientemente a oxidação de hidrocarbonetos e apresenta como grande vantagem a eliminação de solventes orgânicos tóxicos, caros e que dificultam a separação dos produtos de reação.

In this work we investigated the catalytic activity of the (S,S) Jacobsen catalyst, which consists of a chiral Salen Mn(III) complex occluded in a polymeric membrane based on polydimethylsiloxane (PDMS) films, in the oxidation of styrene by different oxidants (PhIO, m-CPBA, NaOCl, t-BOOH, H_2O_2). The triphasic system was also studied, where the membrane acts as a catalytic barrier between two non-miscible phases: the substrate (pentane, cyclohexane, cyclohexene, cyclooctene or styrene) as organic phase, and the oxidant aqueous solution (t-BOOH or NaOCl), thus avoiding the use of a solvent. The catalytic results show that the important of the polymeric support in concentrating the substrate and oxidant near the active site, making the catalytic system highly selective in the studied reaction, resulting in an excellent model for the enzyme cytochrome P-450. The triphasic catalytic system is capable of catalysing hydrocarbons oxidation efficiently, and it diminishes the use of toxic, expensive organic solvents, which usually make the separation of the reaction products difficult.

Introdução

O catalisador de Jacobsen (Figura 1) consiste basicamente de um ligante salen quiral complexado com Mn(III). Este complexo foi avaliado comercialmente como "Reagente do ano de 1994" pelo fato de converter olefinas aquirais para epóxidos quirais, com excesso

enantiomérico (pureza ótica) usualmente maior que 90% e algumas vezes maior que 98%, dependendo do substrato (1). Outra vantagem deste catalisador é sua simples preparação, podendo ser sintetizado em larga escala (da ordem de quilogramas). A heterogeneização destes catalisadores apresenta uma vantagem adicional

de permitir a fácil remoção destes catalisadores do meio reacional, bem como a operação no modo contínuo (2).

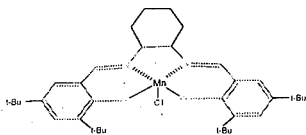


Figura 1. Catalisador de Jacobsen. Destacado em vermelho está o ligante salen.

Dentre as estratégias adotadas para a incorporação do catalisador em suportes heterogêneos, a imobilização dos complexos em membranas poliméricas pode ser considerada um grande avanço para a obtenção de catalisadores seletivos, em razão das membranas isolarem o catalisador, prevenindo a inativação por agregação, mantendo a seletividade do catalisador e apresentarem estabilidade química e térmica (2).

Além disso, a membrana polimérica reproduz as propriedades hidrofóbicas da matriz protéica presentes nos sistemas enzimáticos (3). Assim, a capacidade do substrato sorver na membrana e difundir entre as cadeias poliméricas para atingir o sítio catalítico depende basicamente da polaridade, forma e tamanho da molécula, contribuindo para o aumento da seletividade deste sistema heterogêneo (4).

No presente trabalho, investigou-se a atividade catalítica do catalisador de Jacobsen ocluído (Mn(salen)MP) em uma membrana polimérica constituída por filmes de polidimetilsiloxano (PDMS), na oxidação de estireno por diferentes oxidantes iodossilbenzeno (PhIO), ácido m-cloroperbenzóico (m-CPBA), terc-butildióperóxido (t-BOOH), NaOCl e H₂O₂. Também estudou-se um sistema trifásico, onde a membrana atua como uma barreira entre duas fases imiscíveis: o substrato (pentano, ciclohexano, ciclohexeno, cicloocteno ou estireno) como fase orgânica e uma solução aquosa do oxidante (t-BOOH ou NaOCl), eliminando assim o uso de solvente.

Experimental

Preparação e Caracterização da Membrana Polimérica

A preparação da membrana polimérica envolve filmes de poli(dimetilsiloxano), PDMS, pelo processo sol-gel, reticulados por unidades dendríticas de primeira geração, as quais foram previamente obtidas por reação de adição de Michael, entre pentaeritritoltriacrilato (PETA) e aminoetilaminopropiltrimetoxissilano (AS). O alcossilano dendrítico foi submetido a reações de hidrólise e condensação, em presença de PDMS, usando dibutildilaurato de estanho como catalisador, acrescentando-se 10 % em peso de tetraetoxissilano (TEOS). Após o início da gelificação foi adicionado 0,02 % em peso do catalisador de Jacobsen dissolvido em

diclorometano. Em seguida o material foi transferido para uma placa de Petri até evaporação completa do solvente. Após dez dias de secagem à temperatura ambiente, a placa de Petri foi colocada num banho de água a 40 °C com o objetivo de se retirar a membrana sem causar fissuras. Através deste procedimento foi obtida uma membrana que contém 0,314 mmol catalisador/g de membrana.

O catalisador de Jacobsen ocluído foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis (Espectrofotômetro HP8452 Diode Array acoplado ao microcomputador HP vectra ES/12) utilizando-se como branco a membrana sem o catalisador e colocando a membrana polimérica diretamente no caminho óptico do espectrofotômetro. A morfologia das membranas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Jeol - JSM, T-300 - com voltagem de aceleração de 20 KV). Os resultados de termogravimetria (TG) foram obtidos em um aparelho de análise térmica TA Instruments- SDT Q600 -Simultaneous DTA-TGA utilizando um gradiente de temperatura entre a temperatura ambiente (~25 °C) até 800,00 °C, em uma velocidade de 20 °C por minuto, com o fluxo de nitrogênio em 100ml/min.

Intumescimento da Membrana Polimérica

A técnica consiste em mergulhar a massa conhecida da membrana em cada uma das substâncias a serem analisadas. Após 24 h retira-se a membrana do banho, eliminando o excesso de substância e pesa-se. Determina-se assim o ganho de massa e, conseqüentemente, a quantidade máxima de cada uma das substâncias que poderá sorver-se no suporte durante o tempo da reação. Esse valor é denominado "valor de sorção" (5).

O teste de intumescimento da membrana foi realizado com os solventes metanol (MEOH) e acetonitrila (ACN), os substratos (ciclohexano, ciclohexeno, cicloocteno, estireno e pentano) e com os oxidantes H₂O₂, t-BOOH e NaOCl. Para estimar a sorção do PhIO e do m-CPBA, preparou-se uma solução saturada destes compostos em um solvente com um valor de sorção baixo em relação à membrana.

Atividade Catalítica

As reações de oxidação foram realizadas à temperatura ambiente e sob agitação magnética, em meio de acetonitrila (ACN) na proporção catalisador: oxidante: substrato: 1:1000:20000 (condição otimizada), sendo 2,5 x 10⁻⁸ mol de catalisador.

O tempo de reação foi de 24 h, sendo que após este período, a membrana era retirada da solução e os produtos analisados por cromatografia a gás, pelo método da adição de padrão interno (bromobenzeno).

Após ter sido retirada do meio reacional a membrana era mergulhada em diclorometano (DCM), permanecendo sob agitação por 24 h, para extração de produtos da oxidação que poderiam permanecer retidos

na sua estrutura, e esta solução também era analisada por cromatografia a gás.

Foram realizadas reações controle com uma membrana branca (sem catalisador).

Atividade Catalítica - Sistema Trifásico

A membrana polimérica (~50 mg, 1,6 x 10⁻⁸ mol) foi usada como uma barreira catalítica entre a fase aquosa (10% t-BOOH e 5% NaOCl; 7,8 x 10⁻⁴ mol) e a fase orgânica (ciclohexano, cicloocteno, estireno, ciclohexeno, pentano; 6,5 x 10⁻³ mol). As reações de oxidação foram realizadas por 24 h, à temperatura ambiente, sob agitação orbital constante. A membrana foi removida após reação e as fases orgânicas e aquosas foram separadas. A fase orgânica foi diluída com diclorometano (750 µL) e a fase aquosa com metanol (750 µL). O padrão interno (bromobenzeno) foi adicionado em cada fase e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa pelo método do padrão interno.

Foram realizadas reações controle com uma membrana branca (sem catalisador).

Resultados e Discussão

Preparação e Caracterização da Membrana Polimérica

As membranas poliméricas utilizadas neste estudo são constituídas pelo PDMS. Esse elastômero altamente permeável é facilmente preparado, barato, combinando alta estabilidade térmica e mecânica com resistência química. Entretanto, elas fazem parte de uma classe de novos materiais híbridos orgânico-inorgânico que possuem na sua estrutura, além do componente orgânico (no caso o PDMS), o componente inorgânico baseado em estruturas dendríticas, as quais são caracterizadas pela presença de um grande número de grupos funcionais na superfície, que interagem a nível molecular. O desenvolvimento desses híbridos constitui uma alternativa para a produção de novos catalisadores, com grande número de aplicações, devido à combinação das propriedades intrínsecas de cada componente que resultam em solubilidade, viscosidade e comportamento térmico distinto da maioria dos sistemas poliméricos convencionais, e por isso tem sido empregado para a imobilização de catalisadores, tais como porfirinas, ftalocianinas e salen (6-9). Além disso, as membranas podem ser usadas para manter o oxidante aquoso e o substrato orgânico separados, e o uso de solventes pode ser completamente eliminado.

O Mn(salen) foi imobilizado com sucesso na membrana polimérica como pode ser observado pelo espectro UV-Vis (Figura 2), que exhibe as bandas características do complexo em 246 e 328 nm. A banda em 246 nm é atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico do salicilaldeído, enquanto a banda em 328 nm é atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ do cromóforo azometino. A banda em 440 nm é devido à transição $d \rightarrow d$, que desaparece no complexo ocluído por ser muito

fraca (10). Os espectros UV-Vis do complexo em solução e ocluído na membrana são semelhantes, indicando que a incorporação do Mn(salen) ocorre sem distorções estruturais ou eletrônicas entre o íon metálico central e o polímero.

Um dos problemas que podem ocorrer com catalisadores ocluídos nesses suportes poliméricos é sua lixiviação para o meio reacional, uma vez que a oclusão desses complexos não envolve o estabelecimento de interações fortes entre eles. Para avaliar a ocorrência do processo de lixiviação durante as reações catalíticas foi realizada uma lavagem do catalisador de Jacobsen ocluído nos substratos, oxidantes e solventes estudados. A solução sobrenadante desta lavagem foi analisada por espectroscopia UV-Vis. Os espectros destas soluções não apresentaram bandas características do catalisador de Jacobsen, indicando que estes complexos não foram lixiviados da membrana, e que durante as reações permaneceriam nas cavidades formadas pelo cruzamento das cadeias poliméricas.

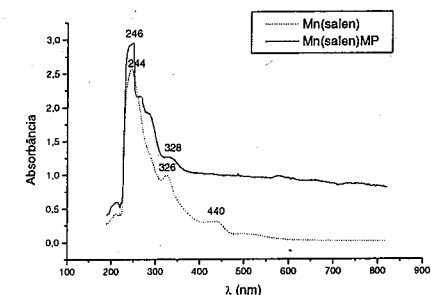


Figura 2. Espectro UV-Vis do complexo Mn(salen) em solução e ocluído na membrana polimérica (Mn(salen)MP).

Na análise das membranas por MEV não foram observadas diferenças morfológicas entre os suportes com ou sem Mn(salen). As superfícies apresentaram-se lisas, sendo possível a observação de trincas e rachaduras nas micrografias de baixa resolução, devido à evaporação do solvente durante a cura do material. Nas ampliações maiores, nenhum detalhe morfológico foi observado, confirmando a homogeneidade do material, não se observando segregação de fases, mesmo na presença do catalisador.

As propriedades térmicas das membranas foram estudadas usando medidas TG/DTA/DSC. A decomposição da membrana na ausência e presença do Mn(salen) foram comparadas para verificar o efeito do catalisador ocluído na estabilidade do material. A membrana branca é termicamente estável até 250 °C e sofre decomposição com o aumento de temperatura. As curvas de TG, DTA e DSC para a membrana branca e ocluída com Mn(salen) são semelhantes, mostrando que

o complexo não afeta a estabilidade da membrana na variação de temperatura investigada.

Para utilização de membranas poliméricas como suportes de catalisadores dois fatores são determinantes: (i) a afinidade do polímero pelos reagentes, ou seja, a capacidade das substâncias sorverem-se na membrana. Esta capacidade depende de vários fatores, sendo os principais a polaridade e a estrutura das moléculas; (ii) a difusão dos reagentes através das cadeias do polímero para atingirem o sítio catalítico. A difusão depende da taxa de sorção do reagente e também do grau de cruzamento das cadeias do polímero, o qual é determinado pela sua composição (4).

A medida da capacidade de sorção dos reagentes utilizados nas reações com catalisadores ocluídos em membranas poliméricas é fundamental, uma vez que determina a quantidade exata de substrato e oxidante que pode atingir o sítio catalítico.

A técnica de determinação da sorção utilizada neste trabalho consiste no teste de intumescimento da membrana com os compostos estudados separadamente (11). Este teste corresponde à quantidade máxima de substância que a membrana é capaz de sorver num determinado tempo e o objetivo foi determinar e comparar a afinidade do polímero para cada um dos reagentes. Os testes foram realizados com cicloexano, cicloocteno, cicloexeno, estireno, pentano, PhIO, m-CPBA, NaOCl, t-BOOH, H₂O₂, MeOH e ACN, que foram utilizados como substratos, oxidantes ou solventes, avaliando-se o ganho de massa da membrana branco após ficar 24 h mergulhada na substância. Os resultados destes experimentos estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de sorção obtidos no teste de intumescimento da membrana com as substâncias estudadas, após 24 h.

Substância	Valor de sorção	Substância	Valor de sorção
1- Cicloexano	6,48	7- ACN	0,19
2- Cicloexeno	3,78	8- H ₂ O ₂ ¹	0,89
3- Cicloocteno	4,42	9- NaOCl ²	1,98
4- Estireno	6,10	10- t-BOOH ³	2,60
5- Pentano	5,42	11- PhIO ⁴	0,70
6- MeOH	1,12	12- m-CPBA ⁴	1,29

¹ H₂O₂: solução aquosa 10%; ² NaOCl: solução aquosa 5%; ³ t-BOOH: solução aquosa 10%; ⁴ PhIO e m-CPBA foram medidos através de uma solução saturada do oxidante em ACN. Valor de sorção está em mmol de substância/g de MP.

Observa-se que os solventes MeOH e ACN apresentam baixo valor de sorção (Tabela 1 - 6 e 7), devido a grande polaridade desses solventes e a membrana possuir um caráter hidrofóbico. Para a realização das reações de oxidação utilizou-se o solvente com menor sorção na membrana, ou seja, ACN, para evitar que o solvente seja preferencialmente sorvido na membrana, competindo com o substrato pelo sítio catalítico. Dentre os substratos, os que apresentaram maior valor de sorção foram o cicloexano e o estireno (Tabela 1 - 1 e 4). Em relação aos oxidantes solúveis em água, o t-BOOH tem maior sorção na membrana devido ao moderado caráter hidrofóbico e em relação aos oxidantes orgânicos preparados com solução saturada de ACN, o m-CPBA possui a melhor sorção. Estes resultados refletem no perfil catalítico das reações de oxidação com estes sistemas.

Atividade Catalítica

A eficiência do catalisador de Jacobsen foi avaliada inicialmente na epoxidação do estireno. O produto principal é o óxido de estireno, que é um importante intermediário orgânico. Esta reação envolve a epoxidação de uma olefina terminal que dificilmente é alcançada e requer grandes períodos de reação. Convencionalmente se utiliza perácidos orgânicos como oxidante, entretanto estes são caros e não seletivos para a formação do óxido de estireno.

Neste estudo, utilizou-se oxidantes clássicos como PhIO, e m-CPBA, além de t-BOOH e outros ambientalmente limpos e solúveis em água, tais como H₂O₂ e NaOCl. Os resultados dos estudos catalíticos com este complexo salen ocluído na membrana polimérica, Mn(Salen)MP, na oxidação do estireno por diferentes oxidantes, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados em frequência de rotações* das reações de oxidação do estireno por diferentes oxidantes catalisados por Mn(salen)MP

Oxidante	Óxido de estireno	Benzaldeído
1 m-CPBA	21,7	nd
2 PhIO	2,6	nd
3 t-BOOH	13,5	2,2
4 NaOCl	5,0	nd
5 H ₂ O ₂	nd	nd

Condições - estireno (5,0. 10⁻³ mol); oxidante (2,5. 10⁻³ mol); catalisador de Jacobsen (2,5. 10⁻³ mol); nd.: não detectado; *Frequência de rotações: número de rotações por unidade de tempo; Reações branco (somente MP): nd.

O catalisador de Jacobsen ocluído na membrana polimérica é capaz de catalisar eficientemente a reação

de epoxidação do estireno dependendo da natureza do oxidante (Tabela 2). O oxidante m-CPBA apresentou a maior frequência de rotações por unidade de tempo (Tabela 2, reações 1 e 2) na epoxidação do estireno, o que está relacionado à maior facilidade em solver-se na membrana quando comparado com o PhIO. Quando se utiliza m-CPBA é possível a ocorrência de dois mecanismos para a ativação do oxigênio: um mecanismo envolve a clivagem homolítica da ligação O-O do peróxido, com o RO[•] como a espécie ativa, que implica numa baixa seletividade; o outro envolve a espécie metal-oxo produzida após a clivagem heterolítica da ligação O-O, com formação da espécie Mn^V(O)salen. A formação seletiva de óxido de estireno neste sistema indica que a reação ocorre via formação da espécie Mn^V(O)salen, originada da clivagem heterolítica do peróxido.

O t-BOOH foi o mais eficiente dentre os oxidantes solúveis em água (Tabela 2, reação 3), devido ao moderado caráter hidrofóbico que facilita a sua sorção na membrana. Entretanto, verificou-se a formação de uma pequena quantidade de benzaldeído, que é atribuída à reações radiculares. Quando a reação foi desenvolvida sob atmosfera de argônio, não houve formação deste produto, confirmando a participação de mecanismo radicalar na presença de O₂.

O oxidante NaOCl apresentou frequência de rotação excelente quando comparado com PhIO, que é um oxidante clássico em sistemas similares. Além disso, esta reação foi seletiva para a formação de óxido de estireno. Outros pesquisadores também já mostraram que a epoxidação de olefinas com este oxidante catalisada por complexos salen leva a bons rendimentos com alta seletividade (12,13).

Neste trabalho não foram observados formação de produtos quando se utilizou H₂O₂ como oxidante. A ausência da atividade catalítica neste caso pode ser justificada pela maior afinidade da membrana pelos outros reagentes com maior caráter hidrofóbico, não possibilitando o apraste do oxidante para o interior do polímero. Outra possível explicação é a desmutação do H₂O₂ em água e oxigênio molecular, catalisada pela Mn(salen)MP, mimetizando a enzima catalase.

Diante destes resultados, e visando uma alternativa para encontrar sistemas catalíticos com maior produtividade e seletividade, combinando baixa toxicidade, foi investigado um modelo trifásico, o qual elimina totalmente os solventes orgânicos.

Neste sistema utilizou-se uma membrana catalítica que age como uma barreira entre duas fases imiscíveis: o substrato (cicloexano, cicloexeno, cicloocteno, estireno ou pentano) como fase orgânica e uma solução aquosa do oxidante (t-BOOH ou NaOCl), eliminando a necessidade de solventes ou agentes de transferência de fases.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados catalíticos utilizando o sistema trifásico. Os produtos de

oxidação foram encontrados em ambas as fases, sendo a distribuição de produtos dependente da afinidade pelas fases aquosa e orgânica.

Tabela 3. Resultados catalíticos em frequência de rotações* das reações de oxidação do pentano, cicloexano, cicloexeno, cicloocteno e estireno pelos oxidantes t-BOOH e NaOCl catalisados pelo Mn(salen)MP

	t-BOOH		NaOCl	
	C-ona	C-ol	C-ona	C-ol
1 Pentano				
Fase aquosa	47,5	nd	14,5	nd
Fase orgânica	19,9	nd	3,6	nd
2 Cicloexano				
Fase aquosa	100,0	2,4	38,6	0,8
Fase orgânica	54,3	0,7	14,4	nd
3 Cicloocteno				
Fase aquosa	nd		nd	
Fase orgânica	71,6		13,4	
4 Cicloexeno				
Fase aquosa	12,2	30,2	2,1	18,1
Fase orgânica	5,9	14,4	0,6	3,2
5 Estireno				
Fase aquosa	38,1	11,9	5,2	1,4
Fase orgânica	64,1	27,9	20,8	6,4

Condições - substrato (6,5. 10⁻³ mol); oxidante (7,8. 10⁻³ mol); catalisador de Jacobsen (1,6. 10⁻³ mol); nd.: não detectado; *Frequência de rotações: número de rotações por unidade de tempo; Reações branco (somente MP): nd; Pentano: C-ona = 2-pentanona e 3-pentanona; C-ol = 1-pentanol, 2-pentanol e 3-pentanol; Cicloexano: C-ona = cicloexanona; C-ol = cicloexanol; Cicloocteno: epóxido = ciclooctenóxido; Cicloexeno: C-enol = cicloexen-1-ol; C-ona = cicloexen-1-ona. Estireno: epóxido = óxido de estireno; benzal = benzaldeído.

Neste novo sistema catalítico, a frequência de rotação é essencialmente controlada pelas propriedades de sorção da matriz polimérica. O t-BOOH tem um caráter hidrofóbico, que permite a sorção na membrana mais facilmente quando comparado com o oxidante NaOCl. Conseqüentemente, verificou-se que as reações de oxidação na presença de t-BOOH apresentaram os melhores resultados catalíticos para todos os substratos estudados.

O sistema catalítico foi altamente seletivo para a formação de cicloexanona na oxidação do cicloexano

com os dois oxidantes estudados (Tabela 3, reação 2). Este produto é um importante intermediário na produção do ácido adípico, que é usado na fabricação de Nylon-6 e Nylon-66 (14,15). Portanto, este tipo de sistema catalítico mostra um grande potencial de aplicação como método alternativo para a indústria (15).

O pentano é um substrato bastante inerte e este sistema apresentou valores de frequência de rotações excelentes, tendo em vista a baixa reatividade deste alceno linear. Verificou-se também alta seletividade para a formação de cetonas (Tabela 3, reação 1).

As reações de oxidação do cicloocteno forneceram o ciclooctenóxido como único produto. Contrariamente, nas reações de oxidação do cicloexeno observou-se a formação de cicloexenol, cicloexanona e traços de cicloexenóxido. A formação de produtos de oxidação alílico aponta um mecanismo que favorece o ataque preferencial na ligação C-H sobre a ligação C=C. A oxidação alílica é iniciada pela abstração do átomo de H, gerando o radical cicloexenil, seguido da transferência do radical hidroxil pelo centro metálico (16).

A oxidação do estireno conduziu à formação de óxido de estireno como maior produto. Entretanto, o rendimento do benzaldeído foi relativamente alto, sugerindo a contribuição de mecanismos radiculares. Esta hipótese foi confirmada realizando a reação sob atmosfera de argônio, observou-se que o valor da frequência de rotação foi significativamente reduzido, com aumento de seletividade para óxido de estireno.

Conclusões

O catalisador de Jacobsen ocluído na membrana polimérica é capaz de catalisar seletivamente as reações de oxidação de hidrocarbonetos. Os resultados evidenciam que a membrana polimérica concentra o substrato e oxidante próximos ao sítio ativo, sendo responsável pela alta seletividade das reações estudadas, resultando em um excelente modelo para a enzima citocromo P-450, a qual é fixa por uma camada fosfolipídica.

A membrana polimérica no sistema trifásico funciona como mediadora da reação na interface entre a fase orgânica (substrato) e a fase aquosa contendo o oxidante diluído em água, sem a necessidade de agentes transferidores de fase. Este sistema catalítico trifásico é muito eficaz para a oxidação de hidrocarbonetos e apresenta como grande vantagem a eliminação de solventes orgânicos tóxicos, caros e que dificultam a separação dos produtos de reação.

Agradecimentos

FAPESP (n° processos: 04/01859-6 e 00/04753-3), CAPES

Referências Bibliográficas

1. E. N. Jacobsen; N. H. Lee; A. R. Muci; *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5055.
2. K.B.M. Janssen; I. Laquiere; W. Dehaen; R.F. Parton; I.F.J. Vankelecom; P.A. Jacobs; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8 (20), 3481.
3. R.F. Parton; I.F.J. Vankelecom; D. Tas; K.B.M. Janssen; P. Knops-Gerrits; P.A. Jacobs; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 283.
4. I.F.J. Vankelecom; P.A. Jacobs; *Catalysis Today*, **2000**, 56, 147.
5. P.E.F. Neys; A. Severeys; I.F.J. Vankelecom, E. Ceulemans; W. Dehaen; P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144 (2), 373.
6. M. C. A. F. Gotardo; A. A. Guedes; M. A. Schiavon; N. M. José; I. V. P. Yoshida; M. D. Assis; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 229, 137.
7. R.F. Parton; I.F.J. Vankelecom; D. Tas; K.B.M. Janssen; P.P. Knops-Gerrits; P.A. Jacobs; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 283.
8. P.A. Jacobs; P.E.F. Neys; I.F.J. Vankelecom; R.F. Parton; W. Dehaen; G. L'abb'e; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 126, L9-L12.
9. P.A. Jacobs; P.E.F. Neys; A. Severeys; R.I.F.J. Vankelecom; E. Ceulemans; W. Dehaen; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 144, 373.
10. B. Ortiz; S. Park; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, 21 (4), 405.
11. I.F.J. Vankelecom; R.F. Parton; M.J.A. Casselman; J.B. Uytterhoeven; P.A. Jacobs; *Journal of Catalysis* **1996**, 163, 457.
12. Y. Noguchi; R. Irie; T. Fukuda; T. Katsuki; *Tetrahedron Letters* **1996**, 37, 4533.
13. R.I. Kureshy; N.H. Khan; S.H.R. Abdi; S.T. Patel; P.K. Iyer; P.S. Subramanian; R.V. Jasra; *J. Catal.* **2002**, 209, 99.
14. M.T. Musser, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987.
15. U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 211, 1.
16. J. Poltowicz; E.M. Serwicka; E. Bastardo-Gonzalez; W. Jones, R. Mokaya; *Applied Catalysis A: General* **2001**, 218, 211.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Catalisadores de Cu/ZnO/Ga₂O₃ para síntese de metanol. Parte I - Preparo e caracterização.

Kátia Regina de Souza¹, Angela Maria Lavogade Esteves¹, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar², Lucia Gorenstin Appel¹

¹-Laboratório de Catálise, LACAT, Instituto Nacional de Tecnologia,

Av. Venezuela, 82/507. CEP: 20081-310, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

²-CENPES/Petrobras, Ilha do Fundão, quadra 7, Cidade Universitária - CEP

21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

*appel@uol.com.br

Resumo-Abstract

Visando a obtenção de metanol a partir de gás carbônico, catalisadores de Cu/ZnO/Ga₂O₃, foram preparados pelo método de coprecipitação com carbonato de sódio e bicarbonato de sódio empregando-se valores de pH igual a sete e oito. Os materiais obtidos, precursores e calcinados, foram caracterizados por análise química, difração de raios X, análise termogravimétrica, fissorção de nitrogênio e redução com programação de temperatura. Foi verificado que as condições de síntese modificam as características físico-químicas dos precursores e, conseqüentemente, dos catalisadores. Catalisadores cujo precursor é a rosacita parecem conduzir a sistemas mais redutíveis.

Aiming to produce methanol from carbonic gas Cu/ZnO/Ga₂O₃ catalysts were synthesized by coprecipitation with sodium carbonate and bicarbonate, using two levels of pH (7 and 8). The solids were characterized by measurements of specific area, chemical analysis, X-ray diffraction, thermal analysis, temperature programmed reduction. It was observed that synthesis conditions change physical chemistry properties of catalysts and precursors. It was noticed that rosacite precursor leads to more reduced systems.

Introdução

No contexto mundial já existe uma grande conscientização com relação aos atuais e, principalmente, possíveis futuros danos ambientais resultantes do efeito estufa. Assim, algumas tecnologias vêm sendo propostas visando reduzir a emissão de gás carbônico, uma das principais substâncias causadoras desse problema.

A produção de metanol, sem dúvida, pode ser considerada como uma possibilidade de aplicação do gás carbônico. De fato, esse álcool pode ser empregado como combustível, matéria-prima na síntese de novos combustíveis e produtos químicos além da possibilidade de desempenhar destacado papel no transporte de hidrogênio. Vale salientar, que o processo de síntese do metanol a partir do gás carbônico, naturalmente, estará nesse caso associado à produção de hidrogênio através

de processos não convencionais, tais como a decomposição da água via energia solar (1).

O metanol é produzido industrialmente empregando-se gás de síntese rico em monóxido de carbono (CO/CO₂/H₂), usando o catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, em pressões de 50-100 bar e temperaturas de 473 a 523 K (2). A partir de diversos experimentos que utilizaram óxidos de carbono marcados e métodos espectroscópicos (3-5) foi demonstrado que o metanol é gerado via hidrogenação do gás carbônico. O papel do monóxido de carbono se restringe a de um agente redutor, uma vez que a água presente no sistema reacional tende a oxidar o cobre. No entanto, o sistema ternário que é ativo para correntes ricas em monóxido de carbono não o é quando essas apresentam alta concentração de gás carbônico. Alguns autores sugerem que o gás carbônico contribuiria também, na oxidação do cobre durante a reação. Conseqüentemente um processo eficiente para síntese de

metanol a partir de correntes ricas em gás carbônico necessita de um catalisador que seja ativo, estável e seletivo.

Nesse contexto, diversos estudos têm sido publicados avaliando o desempenho de diferentes aditivos tais como Zr, Ga, Cr, Al (6,7) junto ao catalisador convencional frente à reação entre o gás carbônico com o hidrogênio. De modo geral, o gálio tem destaque nesses trabalhos, pois sua adição a esses catalisadores resulta no aumento da atividade intrínseca do cobre, enquanto que a maioria dos demais aditivos ou promotores testados atua sobre a área de cobre melhorando a sua dispersão. (6,8).

Vale destacar que, até hoje existem controvérsias com respeito ao mecanismo da síntese do metanol. Segundo Toyir e col (7) a ação promotora do gálio se deve a pequenas partículas de óxido de gálio dispersas no sistema Cu/ZnO que favorecem a formação de um estado intermediário de cobre entre Cu^0 e Cu^{2+} , provavelmente Cu^+ , que segundo Li e Inui tem um papel decisivo na síntese de metanol (9). O papel do gálio seria manter o cobre num estado reduzido, que é exatamente o desejado quando se utiliza gás carbônico. Mais recentemente, alguns autores têm proposto que os sítios ativos da síntese do metanol estariam vinculados aos defeitos da rede cristalina do cobre causados pela inserção do zinco (10). Outros sugerem, ainda, que, os sítios ativos estariam vinculados a presença de uma liga formada pelo cobre e o zinco na superfície do catalisador (11). Nesses casos, não está claro qual seria o papel do gálio.

A síntese de catalisadores de metanol envolve a obtenção de estruturas precursoras, que quando decompostas, propiciam áreas de cobre altas e estáveis, além de um bom contato desse metal com o óxido de zinco. Esta última propriedade é fundamental para o bom funcionamento do catalisador, do ponto de vista da atividade do sistema. Atualmente, a síntese desses sistemas está orientada no sentido da obtenção de estruturas tipo hidrotalcita, compostas pelo cobre, zinco e alumínio. Vale destacar que, a presença de hidroxicarbonatos tais como auricalcita ou rosacita também é favorável, pois estas permitem um bom contato entre o cobre e o óxido de zinco (2).

A adição de promotores a esse sistema não é trivial. Um bom exemplo é o trabalho de Melián-Cabrera e col. (12) relativo à adição de paládio a catalisadores de metanol. Vale destacar que esse metal nobre é capaz de promover uma redução efetiva do cobre. No entanto, segundo os autores o resultado obtido com a adição do paládio ao catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ indicou perda de área metálica de cobre e conseqüente queda na atividade do catalisador.

Existem na literatura poucas informações relativas à adição de gálio a esses sistemas. É praticamente desconhecida a influência dos parâmetros de preparação sobre as características físico-químicas dos precursores e catalisadores contendo cobre, zinco e gálio na presença

ou não de alumínio. Assim, o objetivo desse trabalho é gerar um conjunto de dados que correlacionem condições e parâmetros da preparação com as características dos sistemas sintetizados.

Experimental

Preparo dos catalisadores.

O método de coprecipitação a pH constante foi utilizado na síntese de todos os materiais obtidos. Neste procedimento foram utilizados os nitratos dos respectivos metais como sais precursores, temperatura de 343 K e agitação constante. Após a precipitação a suspensão foi mantida sob agitação por um período de 4 h. O material obtido foi então deixado em repouso à temperatura ambiente por uma noite, sendo então filtrado a vácuo e lavado com água deionizada até apresentar pH constante e igual a sete. Em seguida o sólido foi seco em estufa por 12 h e calcinado em mufla a 623 K por 5 h, com rampa de 10 Kmin⁻¹.

Foram preparados materiais com Cu/Zn/Ga/Al e Cu/Zn/Ga, nos quais se adotou concentrações semelhantes as do catalisador de metanol convencional (12,13), substituindo o alumínio por gálio.

As variáveis estudadas foram o agente precipitante, o pH e a presença do alumínio, conforme pode-se observar na Tabela 1.

A codificação dos materiais se refere à presença de alumínio, ao pH de precipitação e ao agente precipitante. Por exemplo, a amostra A7CO₃, se reporta a um material que contém alumínio, preparado em pH igual a 7 tendo como agente precipitante o Na₂CO₃. Não foram citados os elementos Cu, Zn e Ga já que todas as amostras os contém. Na identificação das amostras ainda se adicionou a letra P ao final da sigla de forma a indicar os catalisadores, antes do processo de calcinação, ou seja, os precursores e a letra C como designação dos catalisadores.

Um catalisador comercial para síntese de metanol foi utilizado como referência e identificado como CZA_{com}.

Na Tabela 1 são apresentadas além das condições de síntese utilizadas as siglas adotadas em cada caso.

Tabela 1. Condições de síntese dos catalisadores obtidos.

Amostra	Composição	pH	Agente precipitante
A7CO ₃	Cu/Zn/Ga/Al	7	Na ₂ CO ₃
7CO ₃	Cu/Zn/Ga	7	Na ₂ CO ₃
7HCO ₃	Cu/Zn/Ga	7	Na ₂ HCO ₃
8HCO ₃	Cu/Zn/Ga	8	Na ₂ HCO ₃

Técnicas de Caracterização

Os procedimentos de análise química envolveram a técnica de volumetria para a determinação do teor de cobre e gravimetria para dosagem dos demais cátions.

A verificação da presença de compostos cristalinos nos precursores e nos materiais calcinados foi realizada por difração de raios X utilizando um difratômetro Phillips modelo X'Pert, com radiação CuK α igual a 0,15418 nm (40kV, 30 mA) e filtro de níquel, na região de 2 θ de 5° a 80° com passo de 0,02°s⁻¹. Empregou-se a fórmula de Debye-Scherrer para o cálculo do tamanho de partícula do óxido de cobre nos materiais calcinados. Para tal utilizou-se a reflexão em 38,18° (2 θ) após a decomposição do sinal obtido. Todo o processo de identificação de fases foi baseado nos padrões do ICDD e no trabalho de Shen e col. (14). Nesta publicação os autores identificam as principais reflexões usadas na distinção entre os hidroxicarbonatos usualmente encontrados em compostos com cobre e zinco.

A área superficial específica foi obtida pelo método de BET, através da adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K. As isotermas foram geradas em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 2010 V5.02. Os precursores foram submetidos a um pré-tratamento, sob vácuo, à temperatura de 393 K enquanto que os materiais calcinados foram tratados a 423 K.

A redução com programação de temperatura, TPR, foi realizada em equipamento da Micromeritics de TPD-TPR modelo 2900. O procedimento adotado consistiu em submeter as amostras a secagem em estufa a vácuo a 393 K por uma noite. A seguir as amostras foram oxidadas *in situ* a 573 K por 1 h em fluxo de ar sintético. As condições de redução propriamente ditas foram as seguintes: mistura H₂/Ar 10%, vazão de 40 mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 Kmin⁻¹ até 573 K.

A análise termogravimétrica, TGA foi realizada em uma termobalança da TA Instruments, modelo TGA 2050. O procedimento consistiu na exposição das amostras a um fluxo de ar sintético numa taxa de 10 Kmin⁻¹ até a temperatura de 973 K. Os dados foram analisados com auxílio de software fornecido pela TA Instruments.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise química, apresentados na Tabela 2 indicam para todas as amostras sintetizadas valores das concentrações de cobre, zinco e gálio semelhantes. Com relação ao catalisador contendo alumínio (A7CO₃) verificou-se um teor em torno de 2%p para o Al₂O₃. Já o catalisador comercial apresenta

valores de 60, 29 e 11%p para o CuO, ZnO e Al₂O₃, respectivamente.

Tabela 2. Composição química das materiais sintetizados (%p)

Amostras	CuO	ZnO	Ga ₂ O ₃
A7CO ₃ _C	48,8	26,8	11,4
7CO ₃ _C	47,9	27,2	20,8
7HCO ₃ _C	48,8	30,2	19,7
8HCO ₃ _C	48,5	26,5	20,1

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas dos precursores sintetizados. A presença da estrutura tipo hidrotalcita ((Cu₂Zn₄Al₂CO₃(OH)₁₆, HT), foi revelada na amostra A7CO₃_P. Nesse precursor foram detectadas também as seguintes fases: auricalcita ((Cu,Zn)₆(CO₃)₂(OH)₆, AU), malaquita (Cu₂CO₃(OH)₂, ML) e rosacita ((Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂, RS). Já no caso da amostra 7CO₃_P preparada com carbonato de sódio foram assinaladas as seguintes fases AU, ML e RS. As amostras preparadas com bicarbonato de sódio apresentaram reflexões características de ML e RS. Vale destacar que não foram identificadas fases contendo gálio em nenhum dos materiais estudados. Algumas das bandas características dos sólidos identificados foram assinaladas na Figura 1.

Observa-se na Figura 1 que o aumento de pH ou o uso de bicarbonato promove uma queda na cristalinidade nos materiais sintetizados. Vale destacar que o sólido mais cristalino foi o que apresentou as reflexões características dos compostos tipo HT (linha a).

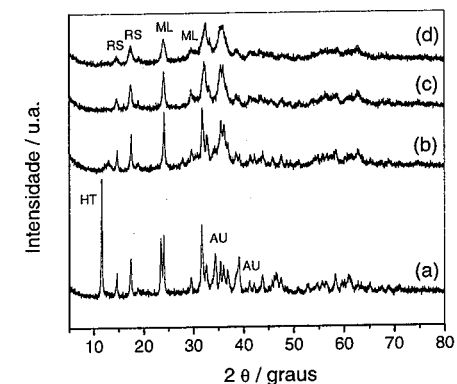


Figura 1. Difratogramas de raios X dos precursores. (a) A7CO₃_P; (b) 7CO₃_P; (c) 7HCO₃_P; (d) 8HCO₃_P.

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas dos materiais calcinados e do catalisador comercial. Pode-se observar basicamente as reflexões características do CuO e do ZnO.

No caso do catalisador comercial são também observadas reflexões características da hidrotalcita. Essa observação diz respeito ao retorno do material calcinado a estrutura precursora, resultado da ação do gás carbônico e do vapor de água da atmosfera. Esse fenômeno é denominado efeito memória e ocorre em materiais cujos precursores são especificamente as hidrotalcitas (12). É interessante destacar que esse fenômeno não foi observado no caso da amostra A7CO3_C, possivelmente devido ao fato do efeito memória se constituir num processo lento e esse sólido ter sido, na época, recentemente calcinado.

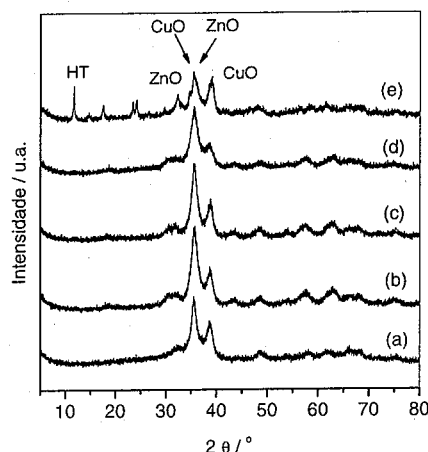


Figura 2. Difratogramas de raios X dos materiais calcinados. (a) A7CO3_C; (b) 7CO3_C; (c) 7HCO3_C; (d) 8HCO3_C; (e) CZA_com.

Nos difratogramas dos materiais calcinados a semelhança da análise dos precursores, não foram identificadas espécies de gálio. Esta ausência sugere que o óxido de gálio se encontra com tamanho de partícula reduzido, não detectável por essa técnica.

Analisando a Figura 2 verifica-se que a intensidade relativa das bandas a 35 e 38° se apresenta de forma diferenciada para a amostra comercial e para as sintetizadas. Isto, seguramente se deve a maior razão CuO/ZnO observada no catalisador comercial.

Os valores dos tamanhos de partícula de CuO e as fases identificadas nos materiais preparados (precursores e calcinados) encontram-se na Tabela 3. Conforme pode-se observar o tamanho de partícula de óxido de cobre nos materiais calcinados não apresentou variação muito

significativa. De fato, os valores de tamanho de partícula obtidos através do procedimento de Debye-Scherrer devem ser considerados de forma cautelosa, uma vez que esses são obtidos a partir da largura a meia altura do pico de reflexão, parâmetro que sofre influência do próprio instrumento e de possíveis tensões presentes na rede cristalina. No entanto, cabe notar que no caso dos sistemas preparados com bicarbonato de sódio o pH da preparação parece influir diretamente no tamanho de partícula.

Tabela 3. Identificação de fases pelo DRX, cálculo de tamanho de partícula (D) para o CuO no material calcinado.

amostras	precursores	catalisadores	d_{CuO} / nm
CZA_com.	-	HT, CuO, ZnO	6,1
A7CO3P	HT, RS, ML, AU	CuO, ZnO	4,8
7CO3	RS, ML, AU	CuO, ZnO	5,0
7HCO3	RS, ML	CuO, ZnO	5,5
8HCO3	RS, ML	CuO, ZnO	4,1

Os resultados de área específica dos materiais sintetizados são apresentados na Tabela 4. Verifica-se para a amostra A7CO3 um importante aumento de área com a calcinação do precursor. De fato, segundo a literatura a calcinação de compostos do tipo HT (15,16) leva a um aumento de área resultado da ruptura da estrutura de camadas do precursor ocasionada pela saída de água e de gás carbônico. Esse resultado indica a predominância da fase HT frente às demais indicadas na Tabela 3. Levando-se em conta a baixa concentração de alumínio nessa amostra pode-se sugerir que talvez o gálio esteja substituindo o alumínio na estrutura da HT.

Nos outros três materiais preparados a alteração no valor da área não segue este padrão da amostra A7CO3. Nos materiais preparados com bicarbonato de sódio o valor encontrado para a área dos precursores está de acordo com dados da literatura (15). Vale destacar que, o sólido preparado em pH igual a oito (8HCO3), quando calcinado perde área sugerindo um colapso na estrutura precursora. Este comportamento, no entanto, não é observado no caso de 7HCO3. Além disso, a amostra 7HCO3_C apresenta um tamanho de cristal de CuO um pouco superior ao 8HCO3_C. É interessante notar que essas diferenças ocorrem apesar de ambas as amostras (7HCO3 e 8HCO3) apresentarem as mesmas fases, ou seja, RS e ML. Essas questões são provavelmente, resultado de diferenças nas proporções em que estas fases se encontram nesses materiais. Desta forma, pode-se sugerir que no caso da amostra 7HCO3 haveria uma

predominância da espécie ML que é um hidroxicarbonato de cobre, o qual tenderia a gerar cristais isolados e maiores de CuO. Em contraste, no caso de 8HCO3 haveria uma predominância da fase RS que é um hidroxicarbonato duplo de cobre e zinco. Esse precursor ao ser decomposto geraria pequenos cristais de cobre dispersos em zinco e uma importante queda na área específica. Já caso da amostra 7CO3 as informações disponíveis não permitem inferir quais das três fases presentes (RS, ML, AR) estaria em maior concentração. As sugestões acima deverão ser confirmadas no futuro a partir da análise de difração de raios-X quantitativa desses precursores.

Conforme citado anteriormente os precursores obtidos foram analisados por termo-gravimetria. Os resultados obtidos indicaram para amostra A7CO3 um perfil típico da HT, confirmando as observações anteriores. No caso das demais amostras sintetizadas foi possível inferir a presença de mais de um tipo de composto precursor, de forma coerente com as análises de DRX.

Na Figura 3 é apresentada, a partir da derivada da curva de perda de massa, uma análise mais detalhada da região de descarbonilação para os materiais preparados com bicarbonato de sódio.

Tabela 4. Valores de área específica das amostras sintetizadas.

Amostra	S_{DET} / m ² g ⁻¹	
	precursor ^a	catalisador ^b
A7CO3	21	40
7CO3	95	99
7HCO3	67	61
8HCO3	80	41

a - precursor seco à 393 K;
b - catalisador calcinado a 623 K;

Note-se que o material preparado em pH oito (8HCO3_P, linha b, Figura 3) apresenta um máximo na região de temperatura de decomposição da RS (650-800 K) (17) e outro na região de decomposição da ML (540-640 K) (17). Por outro lado o 7HCO3_P apresenta uma curva semelhante à descrita acima, percebendo-se deslocamentos dos máximos de temperatura quando se compara com 8HCO3_P, além de uma menor intensidade na região de temperatura mais elevada característica do precursor RS. Esses resultados sugerem que a presença da RS seria predominante no precursor 8HCO3_P de forma consistente com as observações anteriores.

Na Figura 4 são apresentados os perfis de TPR. Vale destacar que a redução se refere basicamente ao CuO. Apesar da presença de HT detectada no catalisador comercial pela difração de raios X (linha e, Figura 2) o consumo de hidrogênio não sofreu alterações significativas. Isto ocorreu possivelmente devido as condições de pré-tratamento empregadas. Essa observação esta ligada ao fato de que os carbonatos ao se reduzir consomem hidrogênio e podem perturbar o sinal do TPR.

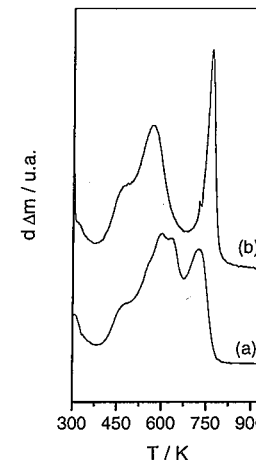


Figura 3. Derivada da perda de massa dos materiais preparados com bicarbonato de sódio. (a) 7HCO3_P; (b) 8HCO3_P.

Verifica-se que os materiais preparados com carbonato de sódio apresentam um comportamento muito semelhante ao observado no caso do catalisador comercial. Esses resultados são também coerentes com as informações relatadas por Melián-Cabrera e col. (12). De fato, os dois materiais preparados em pH igual a sete com carbonato de sódio (linhas a e b, Figura 4) apresentam um máximo do pico de redução em temperatura ligeiramente inferior ao do catalisador comercial. Os valores observados com relação às amostras A7CO3_C e 7CO3_C são 443 K e 441 K, respectivamente. Outro aspecto a ser considerado é que a formação ou não de HT na fase precursora também não altera o comportamento do sistema quanto à redução. No entanto, com relação aos materiais preparados com bicarbonato de sódio verifica-se um comportamento diferente. O 8HCO3_C possui o máximo do pico de redução em temperatura significativamente menor que as demais amostras (~400K). Por outro lado 7HCO3_C apresenta a temperatura do máximo do pico de redução mais elevada que todos os demais catalisadores, com

valor em torno de 477 K. Esses dados sugerem uma possível influência do tamanho de partícula de CuO no comportamento desses materiais quanto a redução. Observa-se, também, para o caso da amostra 8HCO₃_C um perfil de redução de formato bastante diferenciado em relação às demais amostras, sugerindo que outros parâmetros, além do tamanho de partícula devam influir nesse comportamento.

Foram realizados testes complementares empregando o precursor carbonato em pH elevado e eles não apresentaram os resultados observados no caso do bicarbonato.

O resultado obtido sugere que sistemas preparados a partir do precursor RS são mais redutíveis, fato que pode estar associado à morfologia dos cristais CuO e talvez a uma possível interação com o gálio. Essa propriedade sugere que possivelmente, esses sistemas estariam mais aptos a atuar de forma adequada na síntese do metanol a partir do gás carbônico e hidrogênio ou de corrente CO/CO₂/H₂ rica em gás carbônico.

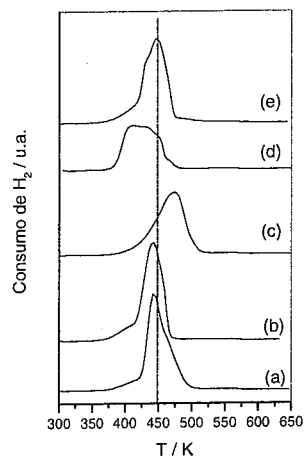


Figura 4. Curvas de TPR dos materiais calcinados e do catalisador comercial. (a) A7CO₃_C; (b) 7CO₃_C; (c) 7HCO₃_C; (d) 8HCO₃_C; (e) CZA_com

Conclusões

As condições de síntese modificam as características físico-químicas dos precursores e consequentemente dos catalisadores Cu/ZnO/Ga₂O₃. Catalisadores preparados a partir de bicarbonato de sódio e pH elevado conduzem à formação de rosacita, precursor que propicia a geração de sistemas mais redutíveis.

Agradecimentos

À gerência de Hidrorefino e Processos Especiais do CENPES/PETROBRAS e particularmente à Denise Costa e Carmem Lúcia Tavares da Silva, pelas análises de TPR. Carlos Eduardo de B. Pereira (LABAI/INT) e Nilza O. Moutinho (LATEP/INT) pelas análises químicas e de difração de raios X, respectivamente. Alexandre B. Gaspar, Marco A. Fraga e Ivan M. Pereira pelas discussões e apoio técnico. A equipe técnica do Laboratório de Catálise, LACAT/DCAP/INT pelo suporte nas caracterizações dos catalisadores.

Referências Bibliográficas

1. <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells> (acesso 2/03/2004)
2. J. B. Hansen in Handbook of Heterogeneous Catalysis, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds., Wiley-VCH, 1997, Vol. 4, 1856-1876
3. Kagan, Y.B., Liberov, L.G., Slivinskii, E.V., Loktev, S.M., Lin, G.I., Rozovskii, A.Y., and Bashkirov, A.N., Dokl. Akad. Nauk SSSR 1975, 221, 1093.
4. Chinchin, G.C., Denny, P.J., Parker, D.G., Spencer, M.S., Appl. Catal 1987, 30, 33.
5. Bowker, M., Hadden, R.A., Houghton, H., Hyland, J.N.K., Waugh, K.C. J. Catal. 1988, 109, 263.
6. J.Wu, S.Luo, J.Toyir, M.Saito, M.Takeuchi, T.Watanabe, Catal. Today 1998, 45, 215
7. J. Toyir, P.R. Piscina, J.L.G. Fierro, N. Homs, Appl. Catal. B 2001, 29, 207.
8. M. Saito, T. Fujitani, M.Takeuchi, T.Watanabe, Appl. Catal. A 1996, 138, 311
9. J.-L. Li, T. Inui, Appl. Catal. A 1996, 137, 105.
10. M.M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler e R. Schlögl Catalysis Letters 2001, 71, 1-2, 37.
11. J. T. Fujitani, J. Nakamura; Applied Catalysis A: General 2000, 191, 111.
12. I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J. L. G. Fierro, J. Catal. 2002, 210, 273.
13. A. M. D. Farias, E.S. Souza, F.S. Ramos, L.E.P. Borges, E.F.Souza-Aguiar, L.G. Appel in Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, 2004, pp 483.
14. G.-C. Shen, S.-i. Fujita, S. Matsumoto, N. Takezawa, J. Mol. Catal. A: Chem 1997, 124, 123.
15. G.L. Castiglioni, M. Ferrari, A. Guercio, A. Vaccari, R. Lancia, C.Fumagali Catal. Today 1996, 27, 181.
16. M.A. Araméndia, Y. Avilés, J.A. Benítez, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano Microporous Mesoporous Mater. 1999, 29, 319.
17. R.H.Höpner, E.B.M. Doesburg, J.J.F. Scholten Appl. Catal. 1986, 25, 109.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Catalisadores de Paládio suportados sobre MCM-41 para Decomposição de NO

Julia María Díaz Cónsul^a, Carlos Alexandre Peralta^a, Juan Alberto Chavez Ruiz^b, Heloíse Pastore^b, Edilson Benvenuti^a e Ione Maluf Balbich^{a*}

^aInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501970, Porto Alegre-RS.
^bInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970, Campinas-SP.
*ione@iq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Foram estudados catalisadores de paládio suportados sobre Si-MCM-41, Al-MCM-41 e Si-MCM-41 modificado com um filme fino de Al₂O₃ para a decomposição direta de óxido de nitrogênio. O catalisador Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 foi mais ativo e mais seletivo, até ~ 100 min de reação, que o mesmo catalisador sem camada de alumina (Pd/Si-MCM-41). As atividades residuais (após 300 min) são praticamente as mesmas para todos catalisadores, sendo que o catalisador Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 mostrou uma melhor seletividade residual. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X de pó, área superficial pelo método BET, espectroscopia por refletância difusa (DRS) e quimissorção de hidrogênio.

Palladium catalysts supported on Si-MCM-41, Al-MCM-41 and modified Al₂O₃-Si-MCM-41 were investigated on the direct decomposition of nitric oxide. The Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 catalyst was more active and more selective than Pd/Si-MCM-41 up to ~100 min reaction. The residual activities (after 300 min reaction) were the same for all catalysts. However, Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 showed a better residual selectivity. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, BET, DRS and hydrogen chemisorption.

Introdução

Atualmente, há uma grande preocupação com a emissão de gases poluentes como os NO_x, oriundos da queima de combustível em motores de automóveis, caldeiras e fornos industriais. Com isso, diversos tipos de catalisadores têm sido estudados para a conversão dos óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono em gases menos tóxicos como água, gás carbônico e nitrogênio.

Materiais mesoporosos como a MCM-41 têm-se mostrado interessantes para o uso como suportes de catalisadores. As principais razões de estudar esses materiais devem-se ao fato de apresentarem propriedades como distribuição de tamanho de poros uniforme, alta área superficial e elevada estabilidade térmica (1).

A dispersão de um óxido metálico, como Al₂O₃ e ZrO₂, sobre a superfície porosa pode melhorar a estabilidade térmica do material (2). Recentemente, tem sido estudada a possibilidade de modificar superfícies, que apresentem grupos hidroxila, utilizando reações de enxerto a partir de alcóxidos (3-5).

Assim, adicionalmente, o alumínio pode ser introduzido na estrutura da MCM-41, gerando um

sistema interessante devido à formação de novos sítios ácidos (6).

Long e Yang (7-9) relataram que Al-MCM-41 trocados com Cu⁺², Rh⁺³, Fe⁺³ são catalisadores efetivos para a redução catalítica seletiva (RCS) de NO com etileno, propileno e amônia, respectivamente. Esses mesmos autores foram os primeiros a estudar o uso da MCM-41 como o suporte da Pt para a RCS de NO com hidrocarbonetos na presença de oxigênio.

O desenvolvimento de um catalisador efetivo para a decomposição direta de NO eliminará o uso de agentes redutores, simplificando significativamente o processo de remoção de NO e diminuindo o custo do controle de emissão do mesmo em diferentes processos de combustão.

O catalisador Cu-ZSM-5 tem mostrado elevada atividade para decomposição direta de NO (10). No entanto, seu uso está limitado pela estreita faixa de temperatura em que é ativo, pela rápida desativação na presença de vapor de água, assim como o envenenamento em contato com SO₂.

Nosso grupo tem estudado o desempenho de catalisadores mono e bimetalicos suportados sobre

alumina e zeólito NaY (11-15). Neste trabalho, compararam-se as propriedades de catalisadores de paládio suportados sobre Si-MCM-41, Al-MCM-41 e Si-MCM-41 modificada com um filme fino de Al_2O_3 . Para isso, os catalisadores foram caracterizados por difração de raio-X (DRX), espectroscopia eletrônica por refletância difusa (DRS), quimissorção de hidrogênio e testes de decomposição direta de óxido de nitrogênio.

Experimental

Síntese de MCM-41.

A síntese foi iniciada com a dissolução de 11,31 g de silicato de sódio pentahidratado ($Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$) em 37 mL de água destilada. A solução foi agitada até dissolução completa da fonte de silício. A seguir foi adicionada lentamente a suspensão de CTABr, previamente preparada (10,11 g de CTABr em 20,5 mL de água). Esperou-se a homogeneização da mistura e o pH do gel foi ajustado em 10,8 com ácido acético. O gel foi envelhecido por 4 h na temperatura de 347-349 K sob agitação, em seguida, transferido para as autoclaves e estas levadas para o tratamento hidrotérmico estático por 66 h a temperatura de 423 K. A seguir, o material foi filtrado e lavado com água destilada, seco ao ar e finalmente peneirado.

Para ambos os casos (Al-MCM-41 e Si-MCM-41) a extração do direcionador foi feita em um sistema de extração Soxhlet com uma mistura de HCl 0,30 mol. dm^{-3} em uma mistura 50/50 de etanol/heptano com duração de 40 h a 363 K.

A calcinação de Al-MCM-41 e Si-MCM-41 foi realizada em um forno tubular (EDGCON 5P), e consistiu em aquecer o sólido de 303 a 773 K a uma taxa de 278 K. min^{-1} sob fluxo de argônio. Após, trocou-se o fluxo de argônio para oxigênio, que foi mantido por mais 20 h, na mesma temperatura.

Para a preparação de Al-MCM-41, foi adicionado isopropóxido de alumínio ($Al[OCH(CH_3)_2]_3$, 98 %) na solução de silicato de sódio antes de adicionar a suspensão de CTABr.

Preparação de filme fino de Al_2O_3 .

Reagiu-se 10,00 g de MCM-41 previamente ativada sob vácuo, durante 8 h à temperatura de 423 K, com 1,24 g de isopropóxido de alumínio ($C_3H_7AlO_3$, Merck) usando-se tolueno seco como solvente. A reação foi mantida sob agitação mecânica por 24 h a 353 K, em atmosfera de argônio. O produto sólido foi filtrado, sob atmosfera inerte, e lavado sucessivas vezes com tolueno quente, etanol e éter etílico. Posteriormente, o sólido foi seco, sob vácuo a 383 K, por 4 h. Finalmente foi adicionada água, seguindo-se a secagem do material, sob vácuo a 393 K, por 4 h. O sólido resultante foi designado

como $IAI_2O_3/MCM-41$. Sucessivas camadas de óxido de alumínio foram dispersas na superfície da MCM-41, já modificada com óxido de alumínio, usando-se o mesmo procedimento descrito acima para a obtenção de $IIAl_2O_3/MCM-41$ e $IIIAl_2O_3/MCM-41$, com duas e três camadas de alumina, respectivamente.

Impregnação de Paládio.

Os catalisadores de paládio foram preparados por impregnação do suporte $IIIAl_2O_3/MCM-41$ com uma solução de acetilacetato de paládio em tolueno ($8,10^3$ g Pd. mL^{-1}). O suporte foi previamente ativado a 720 K em ar por 3 h e seco sobre vácuo por 1 h na mesma temperatura. Esse sólido (2 g) e a solução de $[Pd(acac)_2]$ (7,5 mL) foram colocados em contato por 24 h a temperatura ambiente. O líquido foi removido e o sólido seco sobre vácuo, calcinado em ar a 573 K por 2 h e finalmente reduzido em H_2 . O conteúdo do metal foi de aproximadamente 1 %.

Para os catalisadores suportados sobre Si-MCM-41 e Al-MCM-41, foi preparada uma solução de acetato de paládio (II) em acetona, a qual foi transferida para um recipiente contendo uma suspensão da peneira molecular em acetona. A mistura foi agitada por 6 h e eliminado o excesso de acetona. O catalisador foi seco a 383 K e calcinado a 773 K (278 K. min^{-1}) por 4 h em fluxo de oxigênio.

Caracterização dos Catalisadores.

As amostras foram analisadas por difração de raios-X utilizando em difratômetro Shimadzu XRD 6000, radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5406$ Å). O difratômetro foi operado com 40 kV, 30 mA.

A área superficial foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) utilizando um aparelho Micromeritics ASAP 2010. A distribuição de tamanho de poros foi calculado pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O gás utilizado foi nitrogênio, sendo que a amostra foi previamente degaseificada a 473 K por 1 h.

A dispersão de paládio foi determinada pelo método de quimissorção de hidrogênio. As amostras de catalisadores (0,25 g) foram pré-tratadas a 423 K (283 K. min^{-1} e 30 mL. min^{-1} de argônio), durante 0,5 h. Após resfriamento à temperatura ambiente realizou-se redução à temperatura programada com variação de temperatura até 573K (283 K. min^{-1} e 30 mL. min^{-1} de 1,74 % de H_2/Ar). O equipamento utilizado foi uma unidade multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica. Ao término da redução a amostra foi purgada com fluxo de argônio na temperatura de 573 K durante uma hora e posteriormente resfriada até a temperatura de 343 K para a realização do teste de quimissorção de hidrogênio, que foi efetuado pelo método dinâmico.

Os espectros de DRS foram obtidos no intervalo entre 200 e 800 nm com um espectrômetro Cary 500, utilizando sulfato de bário como referência. Para os experimentos, as referências foram os suportes dos catalisadores.

Os testes catalíticos para decomposição de NO foram realizados a 723 K. Foi utilizado um reator de leito fixo, com alimentação de 500 ppm de NO em argônio e um fluxo total de 120 mL. min^{-1} . Os produtos da reação foram analisados *on line* em um espectrômetro de infravermelho munido de célula de gás (Bomem modelo MB100). O intervalo das bandas analisadas foram 1955-1790 cm^{-1} , 1658-1565 cm^{-1} e 2266-2159 cm^{-1} correspondentes a NO, NO_2 e N_2O , respectivamente.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X (figura 1) mostraram que as estruturas dos suportes foram mantidas em todas as amostras. Observaram-se picos típicos de uma estrutura hexagonal: $2,40^\circ$, $3,96^\circ$ e $4,53^\circ$ 2θ correspondentes aos planos (100), (110) e (200), respectivamente. Nas curvas C, D e E houve uma leve diminuição na intensidade dos picos, sugerindo que a incorporação do filme fino de alumina e a impregnação do paládio ocasionam uma pequena diminuição na organização da estrutura da Si-MCM-41. No entanto, a estrutura da Si-MCM-41 não foi destruída, mesmo depois de ter submetido os catalisadores aos testes catalíticos de decomposição de NO (figura 2).

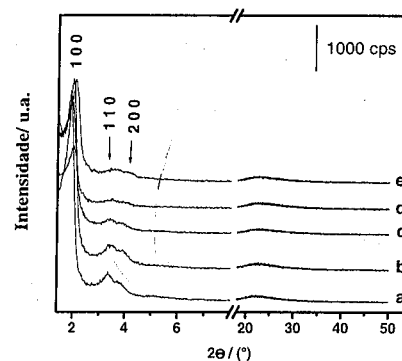


Figura 1: Difratogramas das amostras estudadas: (a) Si-MCM-41, (b) $IAI_2O_3/Si-MCM-41$, (c) $IIAl_2O_3/Si-MCM-41$, (d) $IIIAl_2O_3/Si-MCM-41$ and (e) Pd/ $IIIAl_2O_3/Si-MCM-41$.

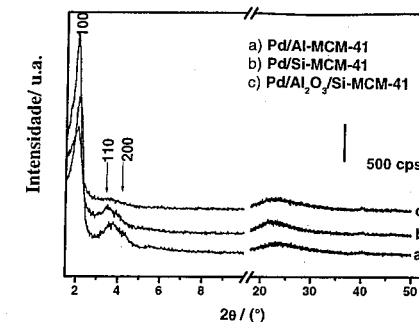


Figura 2: Difratogramas dos catalisadores após os testes catalíticos.

Adicionalmente, os espectros de refletância difusa (figura 3) dos catalisadores mostraram três bandas típicas de óxido de paládio: as bandas em 285 e 353 nm que referem-se à transferência de carga metal-ligante e outra em 460 nm que é atribuída a transição d-d (16). A banda em 353 nm apresenta pequena intensidade para os catalisadores Pd/Si-MCM-41 (curva a) e Pd/ $Al_2O_3/Si-MCM-41$ (curva b), indicando que poucas partículas de Pd de maior tamanho estão presentes na superfície. Já a presença de um grande número de espécies ligadas na Al-MCM-41 é evidente pela intensidade das bandas em 353 e 460 nm.

Desta maneira, comprovou-se que a utilização de acetilacetato ou acetato de paládio como precursor da espécie ativa, na preparação dos catalisadores, não levou à formação de espécies diferentes na superfície dos suportes.

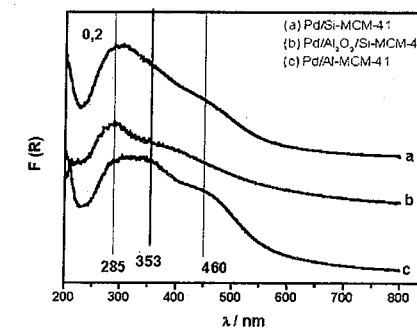


Figura 3: Espectros de DRS para os catalisadores após a preparação.

Na tabela 1, pode-se observar que a formação do filme de alumina ocasionou uma diminuição de aproximadamente 10 % da superfície total e que a presença de Pd e Al₂O₃, simultaneamente, ocasionaram um decréscimo de quase 20 % da área superficial. Esta diminuição está relacionada com a deposição de alumina e paládio nos canais da sílica mesoporosa.

Tabela 1. Parâmetros da estrutura de poros e dispersão de paládio das amostras estudadas.

CATALISADORES	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _{pd} (%)
Si-MCM-41	657	0,66	-
Pd/Si-MCM-41	622	0,65	97
Pd/Al-MCM-41	717	0,77	82
Pd/Al ₂ O ₃ /Si-MCM-41	531	0,55	70

S_{BET}: Área Superficial (BET), V_p: Volume de poro (BJH), D_{pd}: Dispersão de paládio.

Os resultados da análise de quimissorção de hidrogênio (tabela 1) mostraram que a utilização da MCM-41 como suporte dos catalisadores proporciona uma elevada dispersão da fase ativa, sendo que o maior valor foi obtido para o suporte Si-MCM-41. Observou-se também a diminuição da dispersão quando incorporado o filme de alumina, mas, mesmo assim, para o catalisador Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 o valor é elevado (70 %). Essa elevada dispersão do paládio levou a obtenção de partículas de menor tamanho com maior interação com o suporte e consequentemente baixo grau de redução (55 % para Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41).

Para os testes catalíticos (figura 4), observa-se que todos os catalisadores apresentaram aproximadamente o mesmo comportamento, com diminuição da conversão de NO, conforme a concentração de N₂O aumenta (figura 5). No entanto, o catalisador Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 foi mais ativo e mais seletivo, ou seja, formou menos N₂O que o catalisador Pd/Si-MCM-41, nos primeiros minutos (~100 min) evidenciando que o filme de alumina contribui de alguma maneira na seletividade do catalisador. Além disso, foi observado que o uso do aluminossilicato MCM-41 (Al-MCM-41) não contribuiu para a eficiência do catalisador em comparação com o silicato MCM-41 modificado com um filme de alumina (Al₂O₃/Si-MCM-41) apesar da elevada dispersão do paládio nessa estrutura. As atividades residuais (após 300 min) foram praticamente as mesmas para todos os catalisadores estudados. Entretanto, a seletividade residual (estimado através da formação de N₂O após 300 min) do Pd/Al₂O₃/Si-MCM-41 foi maior (fig. 5).

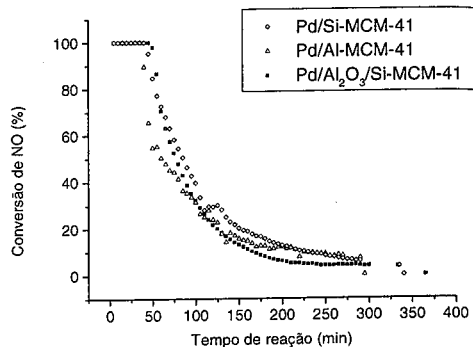


Figura 4. Testes catalíticos para decomposição de NO.

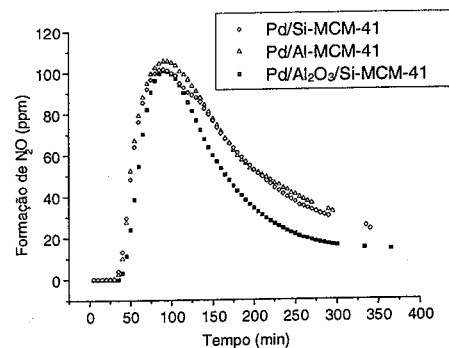


Figura 5. Formação de N₂O ao longo do tempo.

Conclusões

Os difratogramas de raios-X mostraram que a estrutura do suporte MCM-41 não foi destruída, mesmo após realização dos testes catalíticos. Os espectros de refletância difusa dos catalisadores mostraram bandas típicas de óxido de paládio, que não sofreram modificações com o suporte, nem com o precursor utilizados. Os catalisadores estudados também mostraram uma tendência à diminuição da área superficial (BET) e volume de poros (BJH) com a impregnação de paládio.

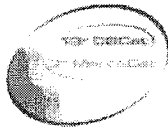
A utilização de MCM-41, como suporte dos catalisadores de paládio, levou à obtenção de uma elevada dispersão da fase ativa. Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de decomposição de NO.

Agradecimentos

CNPq, FAPERGS, FAPESP e COPESUL.

Referências Bibliográficas

- Kresge C.T.; Leonowicz M.E.; Roth W.J.; Vartulli J.C.; Beck J.S.; *Nature*, 357, 1992, 710.
- Wan K.; Liu Q.; Zhang C.; *Materials Letters*, 57, 2003, 3839.
- Iengo P.; Di Serio M.; Sorrentino A.; Solinas V.; Santacesaria E.; *Applied Catalysis A: General*, 167, 1998, 85.
- Fujiwara S.T.; Gushikem Y.; Alfaya R.V.S.; Colloids and Surfaces A : *Physicochemical and Engineering Aspects*, 178, 2001, 135-141.
- Cónsul J.M.D.; Baibich I.M.; Benvenuti E.V.; *Química Nova*, in press.
- Selvaraj M.; Pandurangam A.; Sinha P. K.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 2004, 2399.
- Long R.Q.; Yang R.T.; *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999, 2232.
- Long R.Q.; Yang R.J.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 38, 1999, 873.
- Yang R.T.; Pinnavaia T.J.; Li W.; Zhang W.; *Journal of Catalysis*, 172, 1997, 488.
- Iwamoto, M.; Hamada, H.; *Catalysis Today*, 10, 1991, 57.
- Baibich, I.M.; dos Santos, J.H.; da Silveira, V.C.; Gigola, C.E.; and Sica, A.M.; *Canadian Journal of Analytical Science and Spectroscopy*, 43(1), 1998, 26.
- Sica, A.M.; dos Santos, J.H.; Baibich, I.M. and Gigola, C.E.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 137, 1999, 287.
- de Almeida, R.M.J.; Pergher, S.B.C.; Gigola, C.E. and Baibich, I.M.; *Canadian Journal of Analytical Science and Spectroscopy*, 48(1), 2003, 21.
- Sica, A.M.; Baibich, I.M. and Gigola, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 195, 225.
- Pergher, S.B.C.; Dallago, R.M.; Veses, R.C.; Gigola, C.E. and Baibich, I.M.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209, 2004, 107.
- Noronha, F.B.; Aranda D.A.G.; Ordine A.P.; Schmal, M.; *Catalysis Today*, 57, 2000, 275.



Catalisadores de TiO₂ e Ag/TiO₂ Aplicados na Redução do Cromo (VI) a Cromo (III).

Alexandre A. Pessoa, Juliano de B. Arias, Nádia R. C. F. Machado, Onélia A. A. dos Santos*

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Fax: (44) 263-3440 e-mail: onelia@deq.uem.br*, olha_o_ale@yahoo.com.br

Resumo-Abstract

A redução fotocatalítica do cromo (VI) foi estudada na presença dos catalisadores TiO₂, 0,5%Ag/TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, não calcinados e calcinados a 200°C por 5 horas, em meio ácido (pH: 2-3) sob iluminação visível e ultravioleta. A presença de Ag na superfície do TiO₂, a calcinação do catalisador, o tipo e a intensidade de irradiação exercem influência na velocidade de fotoredução do Cr (VI). Para uma concentração inicial de Cr (VI) de 18ppm e na presença do TiO₂, não calcinado e calcinado, os resultados mostram que a percentagem de redução do Cr (VI) atingiu 68% e 60%, respectivamente. Na presença do catalisador 0,5%Ag/TiO₂, não calcinado e calcinado, os resultados obtidos mostram que a percentagem de redução do Cr (VI) foi de aproximadamente 48% e 54%, respectivamente, enquanto que na presença do catalisador 1%Ag/TiO₂, não calcinado e calcinado, os resultados obtidos mostram que a percentagem de redução do Cr (VI) foi cerca de 42% e 56%, respectivamente.

The photocatalytic reduction of chrome (VI) was studied in presence of TiO₂, 0,5%Ag/TiO₂ and 1%Ag/TiO₂ catalysts calcinated and not calcinated at 200°C for 5 hours, in acid média (pH: 2-3) under visible and ultraviolet light. The presence of Ag in the TiO₂ surface, the catalyst calcination, irradiation type and intensity to exert influence of photoreduction chrome (VI) velocity. For initial concentration of 18 ppm in the presence of TiO₂ not calcinated and calcinated, the results shows that the reduction chrome (VI) percent achieved 68% and 60%, respectively. In the presence of 0,5%Ag/TiO₂ catalyst calcinated and not calcinated, the results show that the chrome (VI) reduction achieved 48% and 54%, respectively, while in the presence of 1%Ag/TiO₂, calcinated and not calcinated, the results show that the chrome (VI) reduction was 42% and 56% respectly.

Introdução

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna e como resultado de uma crescente conscientização destes problemas novas normas e legislações, cada vez mais restritivas, têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental. A presença de metais pesados em corpos aquáticos tem sido conhecida como a causa de problemas de poluição ambiental, e a maior fonte de metais pesados é a descarga imprópria de vários efluentes industriais por indústrias de galvanoplastia, eletrônicas, metalúrgicas, de tratamento de madeira e indústrias de curtimento de couros (1-2). Além destas, os metais pesados podem estar presentes em efluentes das indústrias químicas de formulação de compostos orgânicos e inorgânicos.

O cromo (VI) que é um poluente altamente tóxico encontra-se presente, principalmente, em efluentes de

curtumes e que são derivados de couros, peles de animais e da adição de reagentes durante o processamento destes materiais (3). Desta forma, existe a necessidade do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. As técnicas tradicionais de tratamento de efluentes líquidos são eficientes para a remoção de alguns poluentes. Contudo, acabam transferindo os poluentes da fase líquida para a fase sólida, provocando um outro problema que é a produção de resíduos sólidos que devem ser dispostos em aterros sanitários industriais acarretando alto custo para a indústria. Desta forma, tem-se procurado métodos de tratamento de efluentes líquidos que sejam eficientes e não produzam outro tipo de resíduo. Há mais de trinta anos tem-se pesquisado o uso de Processos de Oxidação Avançada, denominados de POAs, para o tratamento de efluentes industriais e purificação do ar. Este processo gera radicais livres

reativos, principalmente radicais hidroxila (HO*), para a mineralização não seletiva de compostos nocivos a produtos finais inofensivos (4-5). A fotocatalise heterogênea tem mostrado ser vantajosa na degradação de substâncias puras, tais como na degradação de corantes (6-7). Por outro lado, poucos estudos são realizados com este processo para a sua aplicação na redução de metais tóxicos a formas não tóxicas ou menos tóxicas, como é o caso da redução do cromo (VI) a cromo III (8). Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo estudar a redução de cromo (VI) a cromo (III) utilizando a fotocatalise heterogênea na presença de catalisadores TiO₂, 0,5%Ag/TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, não calcinados e calcinados a 200°C por 5 horas, em meio ácido (pH: 2-3) sob iluminação visível e ultravioleta. Para melhor compreender os resultados obtidos e o desempenho dos catalisadores nos testes fotocatalíticos os catalisadores foram caracterizados por medidas de fissorção de nitrogênio (área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros), análise termogravimétrica (ATG), redução à temperatura programada (RTP), análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

Experimental

Preparação dos catalisadores

Para preparar os catalisadores a base de prata com carga metálica nominal de 0,5 e de 1%, em massa, 15g de TiO₂ (P-25, da Degussa, pureza > 99,0%), sem nenhum tratamento prévio, foram transferidos para um balão, que se ajusta ao sistema de um rotaevaporador, e umedecidos com 20mL de água desionizada, quantidade suficiente para formar uma pasta e a esta, com leve agitação, foi adicionado o nitrato de prata (AgNO₃, P.A. da Synth) previamente dissolvido em água desionizada, na concentração para se obter a carga metálica desejada. Após, o balão foi conectado ao rotaevaporador e mantido em rotação constante por 15 horas à temperatura constante, tempo necessário para a impregnação do suporte. O longo tempo de contato entre a solução precursora e o suporte destina-se a obter uma melhor distribuição do metal sobre o suporte. Após, o excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, no evaporador rotatório, com ligeiro aquecimento (~ 80°C). Em seguida o balão contendo o precursor do catalisador foi retirado do rotaevaporador e transferido para uma estufa a 120°C por 24 horas para secagem em ar, obtendo-se assim, o precursor hidratado e, posteriormente calcinados em mufla a 200°C por 5 horas, obtendo-se o precursor óxido.

Caracterização dos catalisadores

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros: As medidas da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico (V_p) e diâmetro médio (dp) de poros foram realizadas em um

equipamento da marca Quanta Chrome modelo Nova-1200 tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Na determinação da área superficial específica as amostras foram previamente tratadas a 150°C por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): As análises ATG foram realizadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nestas análises, aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N₂) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C. Em todos os ensaios tomou-se o cuidado de distribuir uniformemente o catalisador sólido no recipiente porta amostra.

Redução à temperatura programada (RTP): Nos ensaios de RTP cerca de 100 mg a 500mg do catalisador, dependendo da carga metálica do mesmo, previamente calcinados (precursor óxido), foram introduzidos em um reator de quartzo em forma de U, alimentado com uma mistura de gás redutor, contendo 1,75% de hidrogênio e 98,25% de argônio, a uma vazão de 20 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até 900°C. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica, e a temperatura da amostra.

Difração de raios X: Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000, utilizando radiação CuK α (V=40 KV, I= 30 mA) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá, os quais permitiram verificar a cristalinidade e espécies presentes na superfície do sólido analisado.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU Modelo IC-50 e Microscópio SS-550 Superscan do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. As micrografias permitiram visualizar a superfície e a textura do sólido analisado.

Testes Fotocatalíticos

Os testes de redução foram realizados em fase líquida em uma unidade de reação fotocatalítica em escala de bancada, na presença de 1000mg de catalisador em suspensão com 500mL do efluente sintético contendo 18ppm de cromo (VI). A fonte de cromo (VI) foi o K₂Cr₂O₇. A unidade reacional consistiu em um recipiente de acrílico, com capacidade para 1L, equipado com jaqueta de água para resfriamento e aeração por borbulhamento numa vazão regulável. A irradiação

ultravioleta ou na faixa visível foi fornecida por lâmpadas a vapor de mercúrio, de 125 W ou de 250 W, com e sem o bulbo de proteção, isoladas por um tubo de quartzo. A reação foi realizada na pressão atmosférica e a 25°C, mantida por um banho com temperatura controlada, na presença de oxigênio. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética constante. A unidade de reação foi isolada do ambiente de modo a não ocorrer vazamento de luz UV, por ser prejudicial à saúde, além de isolar o sistema da iluminação ambiente. Para quantificar a redução do cromo (VI), decréscimo da sua concentração com o tempo de reação, alíquotas de 5cm³ da suspensão foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante as 6 horas de reação, centrifugadas e filtradas com filtros Millipore de 0,45 µm para retirada dos catalisadores. Em seguida foram enviadas para as leituras por meio da espectrofotometria de absorção atômica no espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA - 10 Plus VARIAN, com corrente de trabalho de 4mA, fenda de 0,2, chama redutora (ar + acetileno) e λ = 253,7 nm, na presença de uma lâmpada de cátodo oco de cromo da VARIAN obtendo-se assim a concentração residual de cromo (VI).

Resultados e Discussão

Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio de poros.

A Tabela 1 apresenta os valores da área superficial específica (área B.E.T) total (Sg), área superficial externa (Se) e área superficial de microporos (Sm) para o catalisador TiO₂, comercial, e para os catalisadores de 0,5%Ag/TiO₂ e de 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 5 horas e também para aqueles somente secos, referidos como não calcinados.

Tabela 1. Área B.E.T. da titânia e dos catalisadores metálicos suportados^a

Catalisador		Sg (m ² /g)	Se (m ² /g)	Sm (m ² /g)
TiO ₂	não calcinado ^b	39	13	26
	calcinado ^c	44	17	27
0,5%Ag/TiO ₂	não calcinado	40	13	27
	calcinado	42	14	28
1%Ag/TiO ₂	não calcinado	39	10	29
	calcinado	41	14	27

^aCatalisadores preparados pelo método da impregnação;

^bCatalisadores secos a 120°C por 24 horas;

^cCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o valor obtido para a área superficial específica dos catalisadores foi de aproximadamente 40m²/g, em média. Observa-se ainda pela tabela que a adição da prata no TiO₂ e a calcinação dos catalisadores não exercem influência significativa nos valores obtidos para a área superficial específica total, bem como para a área superficial externa e área de microporos. Todos os catalisadores apresentaram áreas de microporos, em média, da ordem de 26 m²/g. Por outro lado, os resultados mostram que o valor da área superficial específica obtida para os catalisadores promovidos com prata foi da mesma ordem de grandeza do obtido para o respectivo suporte, independente do tratamento térmico de calcinação, o que é característico do método da impregnação. Desta forma, a natureza suporte é preservada durante a preparação dos catalisadores pelo método da impregnação.

Resultados similares foram obtidos para o volume específico e para o diâmetro médio de poros, em que se observa que a adição do metal e o tratamento térmico de calcinação não exercem influência significativa nos valores obtidos para o volume específico e para o diâmetro médio de poros dos catalisadores. Os valores obtidos para o volume específico e para o diâmetro médio de poros foram, em média, de aproximadamente 0,035 cm³/g e 34 Å, respectivamente.

Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura 1 apresenta o perfil de ATG/DATG do precursor hidratado TiO₂ não calcinado, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente. Resultados similares foram obtidos para os catalisadores à base de prata suportados em TiO₂.

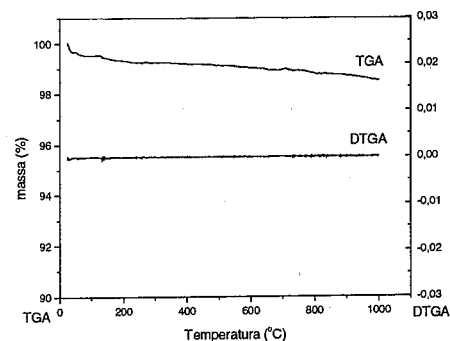


Figura 1. Perfil de ATG/DATG do precursor hidratado TiO₂.

A análise dos perfis de ATG/DATG dos catalisadores óxido e suportados mostra claramente que não ocorreram perdas significativas de massa com o aquecimento,

programado, da amostra. A perda percentual de massa observada para cada catalisador pode ser atribuída à eliminação de água adsorvida durante a preparação dos catalisadores e durante a manipulação das amostras. As perdas percentuais de massas, observadas com o aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente até 1000°C, foram as seguintes: 1,0% para o TiO₂, 3% para o catalisador suportado 0,5%Ag/TiO₂ e 2% para o catalisador suportado 1%Ag/TiO₂.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 2, por sua vez, apresenta os perfis de redução à temperatura programada obtidos para o TiO₂, comercial, e para os catalisadores suportados 0,5%Ag/TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, previamente calcinados a 200°C por 5 horas. O perfil RTP obtido para a titânia mostra claramente a inexistência de picos de redução ou de consumo de hidrogênio, o que num primeiro instante, poderia indicar que nestas condições a titânia estaria livre de qualquer tipo de contaminante e livre de cloro, o qual poderia liberar-se na forma de HCl (9). No entanto, é possível observar um comportamento um tanto anômalo com relação aos perfis de RTP obtidos para a titânia, por tratar-se de um óxido redutível. Contudo, resultados similares são relatados na literatura (10). O perfil RTP do catalisador suportado 0,5%Ag/TiO₂ apresentou um pico de redução largo e bem definido, com um máximo em torno de 220°C, com um "ombro" marcado em aproximadamente 190°C, respectivamente, sendo o primeiro, o de menor intensidade, atribuído a uma fase bem dispersa da prata e o segundo, mais intenso, atribuído à redução de espécies Ag⁺→Ag⁰. Resultados similares foram obtidos para o catalisador suportado 1%Ag/TiO₂. Contudo, com um máximo de temperatura em torno de 240°C e com um "ombro" marcado em aproximadamente 175°C.

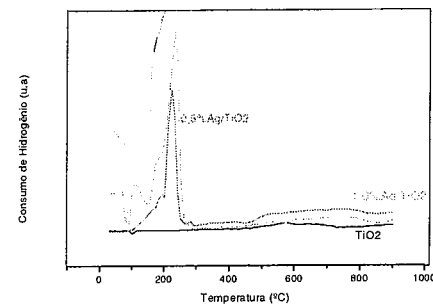


Figura 2. Perfis de RTP de TiO₂, comercial, do 0,5%Ag/TiO₂ e do catalisador 1%Ag/TiO₂, calcinados a 200°C por 5 horas.

Difração de Raios X (DRX).

As Figuras 3, 4 e 5 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos com a difração de raios X para os catalisadores TiO₂, 0,5%Ag/TiO₂ e 1%Ag/TiO₂, calcinados a 200°C. Para o TiO₂, pode-se observar, após o tratamento térmico de calcinação, uma definição das regiões cristalinas da TiO₂ na forma anatase, em maior proporção e da forma cristalina rutila, em menor proporção, além do aparecimento de espécies TiO (Figura 3). Para o catalisador suportado Ag/TiO₂, com teores de prata de 0,5 e 1%, em massa, observou-se dois picos característicos da espécie TiO e um pico característico de espécies do tipo Ti₂O₃, além dos picos observados no difratograma do TiO₂, ou seja, predominância da fase anatase e em menor proporção da forma cristalina rutila (Figuras 4 e 5).

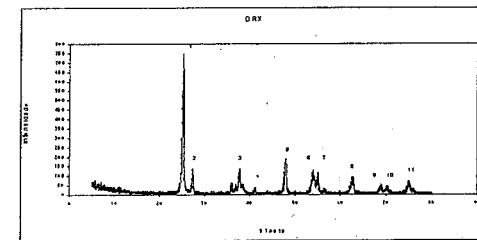


Figura 3. Difratograma de raios X do TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

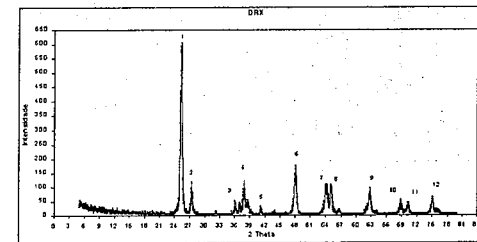


Figura 4. Difratograma de raios X do catalisador suportado 0,5%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

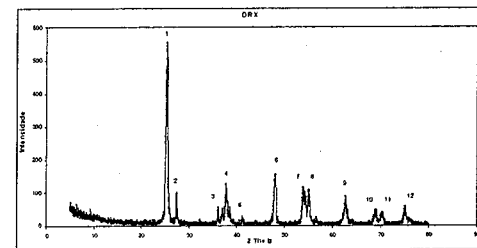


Figura 5. Difratograma de raios X do catalisador suportado 1%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

Observa-se ainda o aparecimento de um pico de baixa intensidade característico da prata (Figuras 4 e 5). Contudo, é importante ressaltar que existe uma dificuldade em se identificar a prata e sua interação com o suporte, uma vez que a quantidade da mesma usada para compor os catalisadores é muito baixa (0,5 e 1%) e o equipamento utilizado apresenta limites de identificação e quantificação.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 6 apresenta a micrografia obtida para o TiO_2 , não calcinado, para uma ampliação de 2000 vezes. Observa-se pela micrografia que a titânia apresenta uma estrutura com porosidade moderada formando aglomerados de partículas de forma indefinida, confirmando os resultados obtidos por meio da determinação da área superficial específica. Resultados similares foram obtidos para TiO_2 calcinado, indicando que o tratamento térmico de calcinação a $200^\circ C$ não provoca modificações aparentes na estrutura e textura da titânia, na faixa de ampliação estudada.

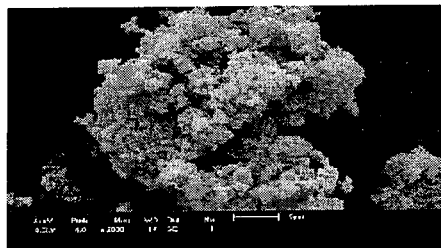


Figura 6. Micrografia do Catalisador TiO_2 , não calcinado, ampliação de 2000 vezes.

Testes Fotocatalíticos

A Tabelas 2 e a Figuras 7 apresentam os resultados obtidos com os testes de redução do cromo (VI) na presença do catalisador TiO_2 , comercial, e dos catalisadores suportados de $0,5\%Ag/TiO_2$ e de $1\%Ag/TiO_2$, não calcinados e calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas sob irradiação visível fornecida por lâmpada de 125W, para 3 horas de reação, em meio ácido (pH: 2-3).

Tabela 2. Redução do Cr (VI) na presença do TiO_2 e dos catalisadores suportados $0,5\%Ag/TiO_2$, $1\%Ag/TiO_2$ em função do tempo de reação sob irradiação 125W-VIS.

Catalisador		Cr _f (ppm)	Redução (%)
TiO_2	não calcinado ^a	5,83	68
	calcinado ^b	7,30	60
$0,5\%Ag/TiO_2$	não calcinado	9,21	48
	calcinado	8,17	54
$1\%Ag/TiO_2$	não calcinado	10,42	42
	calcinado	8,01	56

^aCatalisadores secos a $120^\circ C$ por 24 horas.

^bCatalisadores calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas.

^c Cr _f é a concentração final de cromo (VI) na saída do reator, para 3 horas de reação.

Para os testes realizados na presença de irradiação visível (125W-VIS), os resultados obtidos mostram que na presença do catalisador TiO_2 , calcinado e não calcinado, a redução do cromo (VI) foi de aproximadamente 60% e 68%, respectivamente. Para o catalisador suportado $0,5\%Ag/TiO_2$, calcinado e não calcinado, a percentagem de redução do cromo (VI) foi cerca de 54% e 48%, respectivamente, enquanto que na presença do catalisador $1\%Ag/TiO_2$, calcinado e não calcinado, a percentagem de redução do cromo (VI) foi de aproximadamente 56% e 42%, respectivamente.

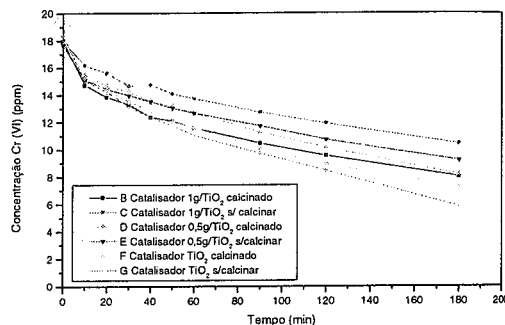


Figura 7. Redução do Cr (VI) na presença de TiO_2 , $0,5\%Ag/TiO_2$ e $1\%Ag/TiO_2$, não calcinado e calcinado a $200^\circ C$ por 5 horas, para experimentos com irradiação 125W-VIS, em meio ácido.

A Tabelas 3 e a Figuras 8 apresentam, por sua vez, resultados obtidos com os testes de redução do cromo (VI) na presença do catalisador TiO_2 , comercial, não calcinado e na presença do catalisador suportado de

$1\%Ag/TiO_2$, calcinado a $200^\circ C$ por 5 horas sob irradiação ultravioleta fornecida por lâmpada de 125W, para 3 horas de reação, em meio ácido (pH: 2-3). Estes catalisadores foram selecionados em função de apresentarem os melhores desempenhos na fotoredução do cromo VI na presença e luz visível.

Tabela 3. Redução do Cr (VI) na presença do catalisador TiO_2 e do catalisador suportado $1\%Ag/TiO_2$ em função do tempo de reação sob irradiação 125W-UV.

Catalisador		Cr _f (ppm)	Redução (%)
TiO_2	não calcinado ^a	0,20	99
	calcinado ^b	4,21	76

^aCatalisadores secos a $120^\circ C$ por 24 horas.

^bCatalisadores calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas.

^c Cr _f é a concentração final de cromo (VI) na saída do reator, para 3 horas de reação.

Para os testes realizados sob irradiação ultravioleta (125W-UV), os resultados obtidos mostram que na presença do catalisador TiO_2 , não calcinado, a redução do cromo (VI) foi de aproximadamente 99% enquanto que na presença do catalisador $1\%Ag/TiO_2$, calcinado, a percentagem de redução do cromo (VI) foi de aproximadamente 76%.

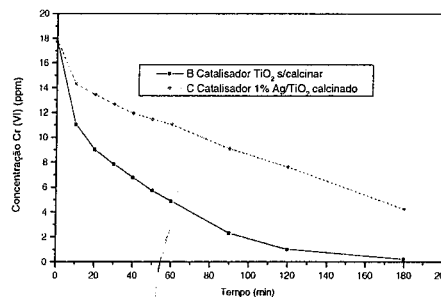


Figura 8. Redução do Cr (VI) na presença de TiO_2 , não calcinado, e do catalisador $1\%Ag/TiO_2$, calcinado a $200^\circ C$, para experimentos com irradiação 125W-UV, em meio ácido.

De acordo com os resultados obtidos, nas condições do teste, observa-se pelas Tabelas 2 e 3 que o tipo de irradiação aplicada (UV ou VIS) exerce uma influência significativa na velocidade de redução do cromo (VI), independente do sistema catalítico utilizado. A velocidade de redução do cromo (VI) é maior na presença de irradiação ultravioleta, tanto para o TiO_2 quanto para o catalisador TiO_2 promovido com prata, do

que a observada na presença de irradiação visível. De fato, de acordo com a literatura a titânia é excitada somente sob irradiação UV enquanto que na presença de irradiação visível a molécula do composto a ser tratado é que é excitada, o que diminui a velocidade de reação (11).

A adição de prata no TiO_2 , nas condições do teste, diminui consideravelmente a percentagem de redução do cromo (VI), tanto na presença de irradiação na faixa do visível, quanto do ultravioleta, independente do teor metálico e do tratamento térmico de calcinação.

Por outro lado, o tratamento térmico de calcinação a $200^\circ C$ por 5 horas, na presença de irradiação visível e lâmpada de 125W, nas condições do teste, aumenta a velocidade de redução do cromo (VI) na presença dos catalisadores promovidos com prata, independente do teor de prata utilizado (Tabela 2). Contudo, na presença do catalisador TiO_2 ocorre um decréscimo de 8% na percentagem de redução do cromo (VI) com o tratamento térmico de calcinação (Tabela 2).

Conclusões

O método da impregnação produz catalisadores com áreas superficiais específicas da mesma ordem de magnitude dos respectivos suportes. Desta forma, a natureza suporte é preservada durante a preparação dos catalisadores pelo método da impregnação.

Os resultados dos testes de redução à temperatura programada (RTP) para os catalisadores a base de prata suportados em TiO_2 , calcinados, indicam que a prata se encontra na superfície do catalisador em uma única forma óxida, que se reduz numa etapa simples: $Ag^{+1} \rightarrow Ag^0$, que não apresenta interação com o suporte. Contudo, a presença da titânia dificulta a redução da prata.

O tipo de irradiação aplicada (UV ou VIS) exerce uma influência significativa na velocidade de redução do cromo (VI), independente do sistema catalítico utilizado. A mudança da faixa de irradiação do visível para o ultravioleta aumenta a velocidade de redução do cromo (VI).

A adição de prata no TiO_2 , nas condições do teste, diminui a velocidade de redução do cromo (VI), tanto na presença de irradiação visível quanto na presença de irradiação ultravioleta independente do teor metálico e do tratamento térmico de calcinação.

O tratamento térmico de calcinação ($200^\circ C$ por 5 horas), na presença de irradiação 125W-VI, nas condições do teste, aumenta a velocidade de redução do cromo (VI) na presença dos catalisadores promovidos com prata, independente do teor de prata utilizado. Contudo, na presença do catalisador TiO_2 ocorre um decréscimo de 8% na percentagem de redução do cromo (VI) com o tratamento térmico de calcinação.

Agradecimientos

Ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Referências Bibliográficas

1. O. Tunay, I. Kabasli, D. Orhon, E. Ates, *Water Science and Technology*, **1995**, 32-12, 1.
2. I. Kabasli, O. Tunay, D. Orhon, *Water Science and Technology*, **1993**, 28-2, 97.
3. L. Szyrkowics, G. L. Kelsall, S. N. Kaul, M. de Faveru, *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 1579.
4. M. I. Litter, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, 23, 89.
5. S. Zheng, Z. Xu, Y. Wang, Z. Wei, B. Wang, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, 137, 185.
6. M. K. Silva, R. G. Marques, N. R. C. F. Machado, O. A. A. Santos, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2002**, 19-4, 359.
7. O. A. A. Santos, E. C. Barnabé L. M. S. Colpini, S. L. Paula, in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise-Novas Fronteiras em Catálise. Angra dos Reis, **2003**, Vol. 2, 983.
8. S. Zheng, D. Yin, W. Miao, G. K. Anderson, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **1998**, 117, 105.
9. O. A. A. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
10. C. G. Alonso, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2003.
11. M. Vautier, C. Guillard, J. M. Herrmann, *J. Catalysis*, **2001**, 201, 46.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Catalizadores basados en Manganeso y Cobre o Níquel o Hierro para oxidación total: Síntesis y caracterización.

María R. Morales*, Bibiana P. Barbero, Luis E. Cadús

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL-CONICET, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina. E-mail mrmorale; hbarbero; lcadus@unsl.edu.ar

Resúmen-Abstract

Los catalizadores óxidos MnMx (con M = Cu, Ni o Fe y x = 4h, 18h y 24h) fueron sintetizados por coprecipitación, a distintos tiempos de envejecimiento, manteniendo una relación Mn:M = 1:1. La caracterización fisicoquímica y textural de los mismos mediante S_{BET}, DRX, RTP, XPS, Mössbauer y FTIR, permitió describir la estructura del bulk y de la superficie. En todos los casos, se logró un área superficial adecuada para aplicaciones catalíticas en reacciones de oxidación. Los sistemas MnCux y MnNix formaron fases mixtas, mientras el sistema MnFex sólo presentó una incipiente formación de solución sólida. Se observó un enriquecimiento superficial en manganeso para los sistemas MnCux y MnFex. La performance catalítica fue evaluada en la oxidación de propano. Los sistemas MnNix y MnFex no mostraron dependencia con el tiempo de envejecimiento. El sistema MnNix fue el más activo, mientras que MnFex mostró la actividad más baja. En el sistema MnCux la actividad aumenta con el tiempo de envejecimiento variando entre los límites establecidos por MnNix y MnFex.

The MnMx oxides catalysts (with M = Cu, Ni or Fe and x = 4h, 18h and 24h) were synthesized by coprecipitation, at different aging times, maintaining a ratio Mn:M = 1:1. The physico-chemical and textural characterization by means of S_{BET}, DRX, RTP, XPS, Mössbauer and FTIR, allowed to describe the bulk and surface structure. In all of the cases, a suitable surface area for catalytic applications in oxidation reactions was obtained. The systems MnCux and MnNix formed mixed phases, while the MnFex system only presented an incipient formation of solid solution. A superficial enrichment in manganese was observed for the MnCux and MnFex systems. The catalytic performance was evaluated in the oxidation of propano. The MnNix and MnFex systems did not show dependency with the aging time. The MnNix system was the most active, whereas MnFex showed the lowest activity. In the MnCux system the activity increases with the aging time varying between the limits established by MnNix and MnFex.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en bajas concentraciones en los efluentes industriales, son considerados como contaminantes atmosféricos significativos.

La combustión catalítica es una alternativa interesante cuando los COVs se encuentran en bajas concentraciones (10-10000 ppm). Los catalizadores típicos de combustión son Pt y Pd soportados sobre alúmina u otros materiales cerámicos (1). Los óxidos metálicos son menos activos que los metales nobles pero son más resistentes a la desactivación por envenenamiento. Los óxidos de manganeso han sido reportados como los compuestos de metales de transición más eficientes en combustión catalítica (2-4).

Para aprovechar la capacidad del manganeso de adsorber y activar oxígenos, pero intentando estabilizar y mejorar las fases activas, se han preparado catalizadores

mixtos MnM con M= Cu, Ni o Fe. El objetivo de este trabajo es describir los sistemas de sólidos sintetizados, relacionándolos con los parámetros de síntesis utilizados. Finalmente se evalúa la potencialidad catalítica en la combustión de propano.

Experimental

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de coprecipitación (5). Una solución acuosa de nitrato de Cu, Fe o Ni (0,25 M) fue mezclada con una solución de nitrato de manganeso (0,25 M) manteniendo una relación atómica Mn/M = 1 (M = Cu, Fe o Ni). A la mezcla de nitratos se adicionó solución acuosa de Na₂CO₃ (0,25 M), agitando continuamente y manteniendo la temperatura a 25-30°C hasta llegar a un pH final de 8,4. El precipitado obtenido se dividió en tres alícuotas las que se dejaron envejecer 4, 18 y 24 h. Los precipitados fueron filtrados y lavados. Posteriormente fueron secados a 120°C durante

12 h y calcinados calentando suavemente hasta 250°C y mantenidos a esa temperatura durante 2 h y finalmente a 500°C durante 3 h. Los catalizadores obtenidos se denominaron MnMx, donde M es Cu, Fe o Ni y x es el tiempo de envejecimiento. También se prepararon óxidos metálicos puros siguiendo el mismo procedimiento.

Los catalizadores fueron caracterizados por:

S_{BET}: El área superficial fue determinada por adsorción de nitrógeno a 77 K en un Micromeritics Accusorb 2100E de acuerdo al método BET. Las muestras fueron desgasadas previamente a 150°C toda la noche.

Difracción de rayos X: las medidas fueron realizadas en un Difractómetro Rigaku, usando una fuente de Cr K_α, con filtro de V operada a 30 kV y 20 mA, con una velocidad de barrido de 0,5°/min.

Reducción Térmica Programada: Se realizó en un reactor de cuarzo tipo tubo-en-tubo utilizando como detector un TCD. Se evaluaron 20 mg de muestra. La mezcla reductora fue H₂/N₂ al 5% con un flujo total de 30 ml min⁻¹. La velocidad de calentamiento fue de 10°C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 700°C.

FTIR: se utilizó un espectrómetro Nicolet Protégé 460. Los espectros son el resultado de hacer un promedio de 32 scans obtenidos a temperatura ambiente en el rango de 4000 a 200 cm⁻¹.

XPS: Se utilizó un espectrómetro SSX 100/206 con monocromatizador, utilizando un fuente de Al K_α. Los espectros fueron obtenidos después de que las muestras fueran purgadas a temperatura ambiente en vacío.

Mössbauer: Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en un espectrómetro de transmisión a temperatura ambiente. Se utilizó una fuente de ⁵⁷Co en matriz de Rh. La velocidad de calibración fue realizada con respecto a una lámina de α-Fe de 12 μm.

Los catalizadores fueron evaluados en la oxidación total de propano empleando un reactor de cuarzo de lecho fijo. La muestra (300 mg) fue diluida con 1,5 g de vidrio. La mezcla reaccionante utilizada fue C₃H₈:O₂:He = 2:20:78 en un flujo total de 100 ml min⁻¹. La temperatura de reacción fue variada desde 125°C hasta conversión completa de propano a intervalos de 20°C. Tanto reactivos como productos fueron analizados por cromatografía gaseosa en línea usando un cromatógrafo Shimadzu GC9A equipado con una columna Porapak Q y un detector de conductividad térmica.

Resultados y Discusión

Para facilitar la interpretación de los resultados, en primer lugar, se describirá la estructura del bulk de los diferentes sistemas sintetizados (MnNix, MnFex y MnCux) y luego se relacionará con la performance catalítica comparando por pares.

Descripción estructural

El método de síntesis utilizado provee una alta interdispersión de los elementos metálicos constituyentes de los sistemas estudiados. Los arreglos que pueden darse, en esas condiciones, son múltiples. La alta movilidad del Mn₂O₃, cuya temperatura Tamann es 403°C, puede favorecer en las condiciones de síntesis usadas, la formación de soluciones sólidas, compuestos mixtos y/o disposición de una fase sobre otra. El análisis combinado de los resultados de varias técnicas de caracterización permite obtener una descripción estructural de los catalizadores.

Tabla 1. Áreas superficiales y relaciones atómicas por XPS.

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹) frescos	S _{BET} (m ² g ⁻¹) usados	Rel. Atom. Mn/M XPS
MnNi4	35	29	0.7
MnNi18	33	31	0.9
MnNi24	32	29	0.7
MnFe4	31	37	1.8
MnFe18	33	32	2.4
MnFe24	36	31	2.2
MnCu4	19	19	1.7
MnCu18	20	19	4.2
MnCu24	22	22	3.8

MnNix: Independientemente del tiempo de envejecimiento, la superficie es de aproximadamente 33 m²g⁻¹ (Tabla 1). El test catalítico no modifica apreciablemente este valor. El Mn₂O₃ muestra una superficie específica de la mitad del valor de los catalizadores MnNix. El NiO independientemente del tiempo de envejecimiento muestra un valor de superficie específica de aproximadamente 31 m²g⁻¹, la cual disminuye ligeramente después de test a 28 m²g⁻¹. Las fases identificadas por DRX (Fig. 1) en nuestros catalizadores fueron Mn₂O₃ y las fases mixtas MnNiO₃ y Ni₄MnO₈. Si bien no se puede descartar por DRX la existencia de NiO en una concentración menor del 5% o bajo la forma de pequeños cristales, la presencia de la fase Ni₄MnO₈ explica en buena medida nuestros resultados. La ausencia de la espinela NiMn₂O₄ es un dato de importancia. Los espectros de FTIR mostraron bandas a 678, 617, 582, 559, 534, 497 y 539 cm⁻¹. Estas bandas coinciden con las que muestran los óxidos puros aunque desplazados hacia números de ondas mayores. Además, Mehandkijev et al. (6) informaron un espectro de MnNiO₃ cuyas bandas también son observadas en nuestras muestras y un espectro para NiMn₂O₄ con una banda a 640 cm⁻¹ que no es observada en nuestro

espectro, con lo cual se corrobora la descripción de las fases formadas en el sistema en estudio. En estas fases mixtas obtenidas, a diferencia de la espinela NiMn₂O₄, los metales poseen coordinación octaédrica.

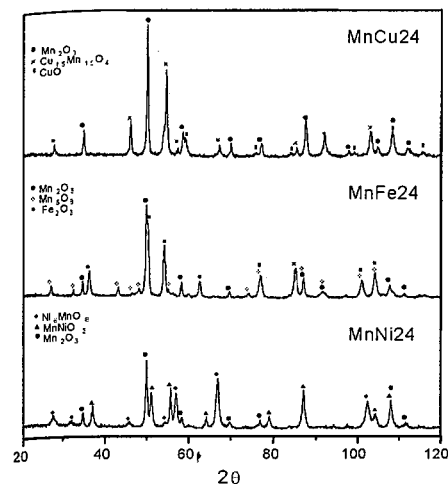


Figura 1. Difractogramas para los catalizadores MnM24.

MnFex: La superficie específica no cambia apreciablemente con el tiempo de envejecimiento (Tabla 1) y después de test catalítico alcanza un valor uniforme del orden de los 32 m²g⁻¹. Los valores son similares a los obtenidos para MnNix y al igual que en ese sistema las condiciones de calcinación permiten obtener una adecuada superficie específica para los fines catalíticos de interés. Los diagramas de DRX (Fig. 1) sólo muestran las líneas de difracción correspondientes a Mn₂O₃, Mn₃O₄ y Fe₂O₃. Los límites de detección de la técnica no permiten descartar la existencia de otras fases en concentraciones pequeñas. El espectro obtenido por FTIR sólo muestra los modos vibracionales asignados a α-Fe₂O₃ y Mn₂O₃. A partir del análisis de los resultados obtenidos por Mössbauer, se observa la presencia de α-Fe₂O₃ superparamagnético. No se observan corrimientos de las líneas de difracción, por lo que en nuestros catalizadores no se formarían soluciones sólidas. Sin embargo, la disminución de los campos hiperfinos con respecto al Fe₂O₃ bulk en los espectros de Mössbauer podría deberse a un tamaño de cristal muy pequeño o la sustitución de Fe³⁺ por átomos de Mn. Esto sería un indicio de formación incipiente de solución sólida. Se ha reportado una estructura hematita para Mn₂O₃ con lo cual es esperable la disolución de Fe₂O₃ en Mn₂O₃. De hecho, Baldi et al. (3) observan que en el sistema de sólidos

MnFex, el Fe₂O₃ puede alcanzar en el α-Mn₂O₃ una solubilidad de aproximadamente el 30% y el Mn₂O₃ en α-Fe₂O₃ de cerca del 10%. Los datos de Baldi et al. (3) son en muestras calcinadas a 800°C y tal como mencionan Muan y Samiya (7) la solubilidad disminuye drásticamente con la disminución de la temperatura.

MnCux: La superficie específica de los catalizadores MnCux es: i) Ampliamente superior a la de los respectivos óxidos puros CuO (8 m²g⁻¹), Mn₂O₃ (14 m²g⁻¹), ii) Prácticamente independiente del tiempo de envejecimiento, y estable después de test catalítico, pero con un valor significativamente inferior (20 m²g⁻¹) al de los sistemas MnNix y MnFex. La gran diferencia entre el valor de la superficie específica de los catalizadores MnCux con respecto al valor ponderado de los óxidos puros podría indicar la existencia de una reacción en el estado sólido seguida de segregación de las fases formadas. Los diagramas de DRX indicaron la presencia, en todos los catalizadores independientemente del tiempo de envejecimiento, de las fases Mn₂O₃, Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄, y CuO. Con el tiempo de envejecimiento se observó un aumento de intensidad en las líneas de difracción de la fase Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ acompañado de una disminución en la de la fase CuO. Esta última observación esta de acuerdo con lo reportado por Hutchings et al. (8) quienes mencionan que el tiempo de envejecimiento favorece la formación de la fase mixta. Larson y Andersson (9) han reportado que las especies amorfos y dispersas de Cu pueden mejorar la performance catalítica en reacciones de combustión. Hutchings et al. (8) por su parte, mencionan que temperaturas de calcinación superiores a 600°C favorecen la formación de cristales de CuO. La existencia de otras fases, tales como Mn₃O₄, no puede descartarse debido a las limitaciones de la DRX. Los resultados de FTIR mostraron la misma tendencia que DRX. De hecho, el modo a 534 cm⁻¹ correspondiente a Cu-O en el CuO monoclinico, disminuye en intensidad cuando aumenta el tiempo de envejecimiento. Asimismo puede descartarse la existencia de Cu₂O cuyo enlace Cu-O en la estructura cúbica debería mostrar una banda a 631 cm⁻¹ en FTIR. Las bandas adicionales corroboran la presencia del manganeso como Mn₂O₃.

La descripción general sistema por sistema ha permitido concluir parcialmente en que las condiciones de síntesis seleccionadas son adecuadas tanto desde el punto de vista textural, con adecuadas superficies específicas para combustión catalítica, como también estructural evitando la formación de fases potencialmente indeseables para las reacciones de aplicación catalítica, particularmente la fase NiMn₂O₄ y la fase CuO cristalino en los sistemas respectivos. De cualquier manera conocer qué hay en cada sistema desde el punto de vista de la catálisis sólo responde parcialmente a la pregunta más significativa de cómo están dispuestas esas fases y cómo esa disposición puede afectar su comportamiento conjunto.

Descripción superficial-reducibilidad

Tanto para MnFex como para MnNix las relaciones atómicas superficiales Mn/Fe y Mn/Ni obtenidas por XPS no cambian con el tiempo de envejecimiento. Tampoco cambian apreciablemente con el test catalítico. No obstante, los valores de Mn/M obtenidos indican que para M=Fe un 65% de los átomos metálicos superficiales corresponden a manganeso mientras que para M=Ni el valor es de 41%. Los catalizadores de ambos sistemas poseen similar área superficial, lo cual facilita su comparación. A partir de las fases identificadas en los sistemas MnNix y MnFex, los resultados de relaciones atómicas superficiales provistas por XPS nos acercan a una descripción de la superficie. De hecho, la probable disolución del óxido de manganeso en el óxido de hierro no es suficiente para explicar el enriquecimiento superficial en manganeso. Es probable que el manganeso gracias a su alta movilidad en las condiciones de calcinación, tienda a cubrir el óxido de hierro, sin que esto modifique la cristalinidad del Mn₂O₃ observada por DRX. Probablemente, el óxido de manganeso está ocupando la superficie o está dispuesto en la superficie decorándola pero sin perder su estructura. Diferente es el caso del níquel ya que la existencia de fases mixtas que han "consumido" todo el óxido de níquel libre, condujo a una superficie más pobre en manganeso. La estequiometría de las fases resultantes podría ser la que defina la relación atómica Mn/Ni. Que las relaciones atómicas, después test, sean las mismas nos permiten concluir en que estos dos sistemas son estables y su arquitectura está definida por las condiciones de síntesis.

En el catalizador MnCu₄, un 60% de los átomos metálicos superficiales corresponden al manganeso, valor que se eleva a más del 75% para los tiempos de envejecimiento mayores. Esto implica que la cantidad de átomos de cobre superficiales cae a la mitad. La factibilidad de reacción entre estos óxidos podría explicar el cubrimiento de la superficie por el manganeso acompañado de la disminución de la concentración de CuO cristalino.

En los diagramas de RTP de MnNix se observan dos picos independientemente del tiempo de envejecimiento. El primero se desplaza hacia temperaturas más altas con el tiempo de envejecimiento (desde 358 °C hasta 370 °C). El segundo pico 412°C, disminuye su intensidad suavemente y también se desplaza hacia temperaturas más altas con el tiempo de envejecimiento. Las nuevas fases de níquel han contribuido a que la reducibilidad del sistema aumente y más en particular la del manganeso. Que el manganeso incorporado a las fases MnNiO₃ y Ni₂MnO₈ sea más fácil de reducir no aporta tanto a la discusión como que el Mn₂O₃ remanente también sea reducido a menores temperaturas. A partir de las relaciones atómicas superficiales desde XPS y la alta movilidad del manganeso podría suponerse un arreglo

superficial donde partículas de Ni₂MnO₈ y MnNiO₃ se encontrarían decoradas con óxido de manganeso que no ha reaccionado. Este íntimo contacto podría facilitar que especies spill-over de hidrógeno puedan ser las responsables de este comportamiento. En línea con esta idea Vant'ri Blik y Prins (10) sugieren este fenómeno en catalizadores de manganeso impregnados con Pt.

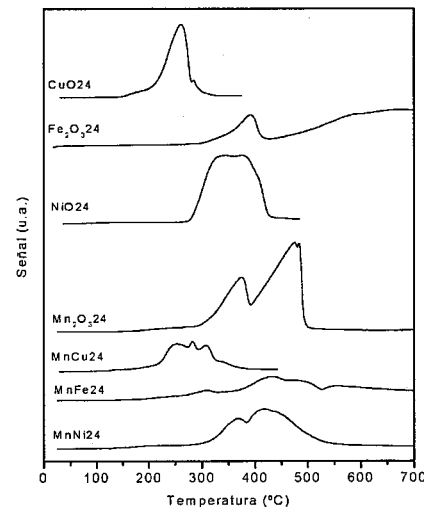


Figura 2. Curvas de TPR para los catalizadores MnM₂₄ y Mn₂O₃ 24.

Quando el catión M es el cobre, los resultados de RTP sugieren la existencia de interacción entre Mn y Cu independientemente de la existencia de una fase mixta. Considerando las fases detectadas por DRX, se observa que la incorporación de manganeso en la fase mixta Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ da lugar a un diagrama de RTP cuya temperatura inicial de reducción es similar en todos los casos pero con diferente resolución y extensión de las etapas (finalizan a 355°C, 375°C y 395°C para 4, 18 y 24 horas, respectivamente). La mayor facilidad de reducción de los cationes del sistema MnCux podría explicarse por la formación de nuevas fases o por la disposición de los óxidos. En ambos casos podría ser un factor de importancia la capacidad de una fase para generar especies spill-over reductoras. De este modo, la drástica disminución de la temperatura de reducción del manganeso, podría explicarse por la mayor facilidad de reducción del Mn₂O₃ gracias a su disposición.

Los diagramas de RTP de los catalizadores de MnFex no cambian con el tiempo de envejecimiento. Los picos sólo presentan un ligero corrimiento hacia temperaturas menores. Por lo tanto, el manganeso no disminuiría su

temperatura de reducción en el mismo grado que lo hace cuando M=Cu o M=Ni.

Parcialmente se puede concluir en que tal como se discutió precedentemente, a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento mayor es el avance de la reacción de sólidos entre el Cu y el Mn para formar la fase mixta Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ con la consiguiente disminución de CuO libre. Evidentemente, el paso previo a la reacción es el cubrimiento de una fase por la otra, siendo el óxido de manganeso el que migra sobre la superficie de la otra fase. El tiempo de envejecimiento favorece que el cubrimiento continúe aumentando tal como lo indica el análisis de las relaciones atómicas superficiales por XPS. De hecho la relación Mn/Cu aumentó por encima de los valores de incorporación de manganeso a la estructura del óxido mixto.

El sistema MnNix muestra un comportamiento similar. El arreglo superficial no es modificado por el tiempo de envejecimiento de los precursores. Previo a la reacción para formar las fases mixtas Ni₂MnO₈ y MnNiO₃, el óxido de manganeso migra sobre la superficie del NiO, quedando el remanente altamente disperso. En ambas fases mixtas los metales están en coordinación octahédrica mientras que el manganeso forma el Mn₂O₃.

Finalmente, en el sistema MnFex, el manganeso no disminuye su temperatura de reducción. Si bien las relaciones atómicas superficiales desde XPS muestran que la mayor parte de la superficie esta cubierta por óxido de manganeso, el íntimo contacto entre las fases no conduce a una modificación de la reducibilidad del sistema. Una descripción de este sistema puede realizarse a partir de la combinación de las observaciones de las diferentes técnicas. El Mn₂O₃ cubre al igual que para M=Ni y M=Cu al otro óxido, sólo que en este caso la reacción en el estado sólido se limita a la solubilización del manganeso en Fe₂O₃ por sustitución de los átomos de Fe³⁺ por iones manganeso. Este proceso ocurre sin la formación de fases mixtas.

Consecuencias catalíticas

Sobre la base de la descripción de cada uno de los sistemas se intentará ahora explicar la performance catalítica en combustión de propano, descrita en la Tabla 2 a partir de la temperatura de inicio de la reacción (T_{on-act}) y las temperaturas a las que se alcanza una conversión del 50% y 90% (T₅₀, T₉₀), respectivamente.

Considerando que MnNix y MnFex tienen similares S_{BET} y que en ambos sistemas el tiempo de envejecimiento de los catalizadores no modifica su performance catalítica, se comparan estos sistemas entre sí. El sistema MnNix muestra una T_{on-act}, T₅₀ y T₉₀ mucho más baja que la que correspondería a la suma aritmética de ambos óxidos puros.

En ninguno de los dos sistemas, los resultados de performance catalítica son el resultado de la media aritmética de los óxidos puros. Los catalizadores MnFex

presentan valores estrechamente cercanos a los de Mn₂O₃. La mitad de la composición es Mn₂O₃ y la S_{BET} es el doble que la mostrada por el óxido puro. Podría por lo tanto suponerse que la performance catalítica en la combustión de propano, está gobernada por el Mn₂O₃.

Tabla 2. Actividad catalítica en oxidación de propano para los catalizadores MnMx y Mn₂O₃

Catalizador	T _{on-act} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
MnNi4	150	277	307
MnNi18	150	302	335
MnNi24	125	273	314
MnFe4	175	304	350
MnFe18	175	304	343
MnFe24	170	302	351
MnCu4	170	321	360
MnCu18	150	309	353
MnCu24	150	301	332
Mn ₂ O ₃ 4	170	302	343
Mn ₂ O ₃ 18	170	309	360
Mn ₂ O ₃ 24	170	299	362

La performance catalítica a temperaturas altas, mostradas por T₉₀ podría indicar que la solubilización de manganeso en el Fe₂O₃ o el estrecho contacto entre las fases promueven una leve mejora del catalizador, quizás debido a un cambio de mecanismo de reacción, quizás debido a la activación de oxígenos en condiciones de reacción. Existe a altas temperaturas un ligero corrimiento hacia temperaturas de reacción más bajas con el incremento del tiempo de envejecimiento. La leve mejora en la performance catalítica a altas temperaturas permite considerar que este catalizador podría tener una buena performance catalítica en otras reacciones que procedan por otro mecanismo de provisión de oxígeno.

Con similar S_{BET} y diferente composición de fases, el sistema MnNix tiene una performance catalítica en la combustión de propano, totalmente diferente a la del sistema MnFex. En el sistema MnNix existen predominantemente dos nuevas fases mixtas con igual coordinación metálica y Mn₂O₃ probablemente disperso cubriendo parcialmente estas nuevas fases. Esta disposición del Mn₂O₃ facilitaría enormemente su reducción corroborado por RTP lo cual constituye el segundo factor que mejora la performance catalítica. De hecho la T_{on-act} disminuye significativamente, siendo la menor de toda la serie de catalizadores. No se observan variaciones de performance catalítica con el tiempo de envejecimiento, en total concordancia con la descripción del sistema de sólidos. Mehandjiev et al (11) sostienen que los metales en coordinación octahédrica poseen

amoníaco (2-4). Entre los catalizadores estudiados, cabe mencionar a los sistemas bimetalicos de Pd-Cu y Pd-Sn, que son los que presentan una de las mayores actividades para convertir nitrato.

Se ha propuesto que las especies del promotor reducen, en una primera etapa, el nitrato a nitrito mediante un mecanismo redox; luego el nitrito es convertido sobre la superficie del Pd a nitrógeno, o si existe sobrehidrogenación al producto indeseado NH_4^+ (5,6). Por otra parte, es interesante mencionar que la reducción de nitrato a N_2 conlleva la formación de ión hidróxido, para mantener la electroneutralidad de la solución. Por esta razón el pH aumenta con el transcurso del tiempo; en algunos trabajos se tampona la solución reaccionante para evitar este incremento (5).

En nuestro trabajo estudiamos catalizadores de Pd, Pd-Cu y Pd-Sn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para reducir catalíticamente soluciones acuosas de nitrato y nitrito. Se compararon los sistemas desde el punto de vista de su actividad y de su selectividad a N_2 , tratando de vincular la naturaleza del promotor con estos parámetros catalíticos.

Experimental

Preparación y caracterización de catalizadores

Los catalizadores se prepararon utilizando como soporte γ - alúmina (Puralox, 148 m^2/g). Para el catalizador monometalico, Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se utilizó una solución de Pd($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) (Aldrich, 99%) en benceno. El catalizador obtenido se calcino 4 h a 400° C y la reducción se realizó en hidrógeno 2h a 300° C.

El catalizador Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtuvo impregnado el catalizador monometalico con una solución de Cu(NO_3)₂ (Puratronic, 99,999%) en medio acuoso amoniacal. Luego de 24 h, el sólido se filtro, calcino 4 h a 400° C, y se redujo en flujo de hidrógeno 2 h a 300° C.

La muestra Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo mediante el método de Reacción Superficial Controlada. Para ello se puso en contacto el catalizador monometalico prereducido con una solución de tetrabutil estaño (Ventron, 98,89%) en hexano. Luego de 24 h, se eliminó el sobrenadante, se secó a temperatura ambiente y se redujo 1 h a 200° C. Las cantidades nominales de Pd, Cu y Sn se indican en la Tabla 1.

La dispersión del Pd, D, fue determinada a través de medidas de quimisorción dinámica de hidrógeno, mediante el método de pulsos. El pretratamiento de las muestras consistió en una reducción a 300 °C durante 1 hora, con una posterior purga a la misma temperatura con Ar. Luego se enfrió hasta 25 °C y luego se inyectaron volúmenes de H_2 en el rango de 0.01 - 0.03 ml, utilizando Ar como gas carrier. La dispersión de Pd se calculó teniendo en cuenta el volumen de hidrógeno adsorbido y una estequiometría Pd/Hads de 1.

Test catalítico

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio con 100 ml de solución con una cantidad inicial aproximada de 170 -150 mg de NO_3^- K o NO_3^- K, que corresponde a soluciones de aproximadamente 100 ppm de nitrato o nitrito. En una experiencia típica, 50-300 mg de catalizador se redujeron en flujo de hidrógeno 30 minutos a 200° C in situ previamente a entrar en contacto con la solución reactiva. A continuación, se introdujo el catalizador en flujo de H_2 , dando por comenzada la reacción. La agitación fue de 850 rpm. Se retiraron alícuotas de la solución a intervalos preestablecidos para medir la variación del pOH con el tiempo. Esta variación se toma como índice del avance de la reacción. Una vez finalizada la reacción, cuando el pOH permanece constante, se filtra el catalizador y se analiza la concentración de nitrato, nitrito y amoníaco en la solución por método colorimétrico, utilizando un equipo "Autoanalyzer Technicon 2". En base a estos datos se calculó la selectividad de los catalizadores a los distintos productos, así como la conversión de nitrato.

Se efectuaron ensayos para determinar la ausencia de controles difusionales externos.

Resultados y Discusión

La concentración de Pd, Cu y Sn de los catalizadores se reporta en la Tabla 1, así como también el valor de la dispersión del metal noble determinado mediante las medidas de quimisorción dinámica de hidrógeno. Puede observarse que el catalizador promovido con cobre presenta un menor dispersión del metal noble que el respectivo catalizador monometalico. Esto se debería a que las especies de cobre se ubican en la superficie del metal noble, provocando un efecto de decoración y la concomitante caída en la cantidad de hidrógeno quimisorbido. En cuanto a la muestra promovida con estaño, se midió aproximadamente el mismo valor de cantidad de hidrógeno adsorbido que en el caso del catalizador base. De esta forma puede concluirse que no existe un efecto de decoración de especies de Sn sobre la superficie de los cristales de Pd.

Si bien el interés de este trabajo se centra en la eliminación de nitrato, en una primera etapa se estudió la reducción de nitrito sobre los catalizadores de Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como se mencionó en la Introducción, el promotor no catalizaría esta reducción y solo entrarían en juego especies de Pd como sitios activos. Entonces la actividad de las muestras para eliminar nitrito sería proporcional al número de sitios activos de Pd en condiciones de reacción.

En la Figura 2 se presenta la variación del pOH para una solución de nitrito para los tres catalizadores preparados en este trabajo.

Cabe aclarar que se ha corroborado que estas medidas están libres de controles difusionales externos. Un detalle importante a tener en cuenta es que el sólido se rompe en

el transcurso de la reacción debido a la agitación. Nosotros especulamos que el hecho de no detectar un cambio brusco en el pH indicaría una ausencia de controles difusionales internos, al menos en una gran extensión.

La comparación de los resultados de la Fig. 2 correspondiente a los catalizadores modificados Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el respectivo monometalico indica que en el caso del primer catalizador la conversión de nitrito es en todo tiempo menor que la correspondiente al catalizador monometalico y el promovido con estaño. Estos resultados guardan relación con las medidas de dispersión del Pd. Así, dado que la concentración de Pd superficial activo en el catalizador Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es similar a la correspondiente al Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las curvas de variación de pOH con el tiempo son similares. Por otro lado, como para la muestra Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cantidad de sitios activos de Pd es menor que la que se encuentra en el respectivo monometalico, en todo momento la curva de variación de pOH.

A partir de los datos obtenidos en la primer hora de reacción, se calculó la actividad de los catalizadores (mmoles de nitrito convertidos por h y por g de catalizador), que se reporta en la Tabla 1. También se reporta la actividad expresada como μmoles convertidos por h y por mol de Pd superficial. Estos últimos valores son similares en todos los casos, demostrándose que las especies de ambos promotores son expectantes ante la reducción catalítica de nitrito. Este resultado está en contraposición con el reportado por Garron y colaboradores (6) y por Gao y colaboradores (8), quienes

indicaron que las especies de estaño y de cobre incrementaban la actividad de reducción de nitritos cuando se encontraba en catalizadores a base de Pd.

La selectividad a N_2 fue del 100% para el catalizador monometalico, mientras que para ambos catalizadores modificados se detectó la presencia de amoníaco en el medio de reacción. Así, se puede concluir que ambos promotores provocan la pérdida de selectividad del Pd.

En cuanto al estado de oxidación del paladio en condiciones de reacción, el metal noble debe encontrarse reducido para activar los nitritos. Esto se concluye de experiencias en las que se midió la actividad de muestras monometalicas o promovidas previamente calcinadas. En estos casos, la actividad fue nula, concluyéndose que el paladio parcialmente oxidado no convierte nitrito.

Pasemos ahora a analizar la performance de los catalizadores para la reducción de nitrato. En la Figura 3 se observa la variación del pOH en función del tiempo para los dos catalizadores aptos para este cometido, Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El catalizador monometalico, como era de esperar, fue inactivo para convertir nitrato.

En este caso también se realizaron experiencias con diferentes masas de catalizador, comprobándose la ausencia difusionales externos. Como en la experiencia reportada en la Figura 2, se produce la rotura por la agitación. Tampoco en este caso se detecta aumento de la velocidad de reacción por este efecto, por lo que suponemos que no existen problemas difusionales internos.

Tabla 1. Contenido metálico y dispersión de Pd para los catalizadores, medidas de actividad y selectividad en la reducción de nitrito y nitrato. Condiciones experimentales: reactor Batch, 200 mg de catalizador, temperatura ambiente, 1 atm de H_2 .

Catalizador	Pd p/p	Me p/p	D (%)	Actividad $\text{NO}_2^{(a)}$	Actividad específica $\text{NO}_2^{-(b)}$	Actividad $\text{NO}_3^{-(c)}$	S% $\text{N}_2^{(d)}$
Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	0	35	9.0	275	0	-
Pd-Cu/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	0.3	23	6.3	290	3.7	84
Pd-Sn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	0.9	36	9.0	270	5.3	81

(a) expresada como $\text{mmol h}^{-1}\text{gcat}^{-1}$

(b) expresada como $\mu\text{mol h}^{-1}\text{mol de Pd superficial}^{-1}$

(c) expresada como $\text{mmol h}^{-1}\text{gcat}^{-1}$

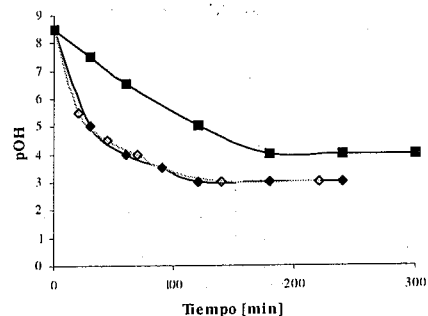


Figura 2. Variación del pOH para la reducción de nitrito Pd/γ-Al₂O₃ (◆), Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (■) y Pd-Sn/γ-Al₂O₃ (◇).

Comparando los dos catalizadores bimetalicos, Pd-Cu/γ-Al₂O₃ y Pd-Sn/γ-Al₂O₃, se observa en la Figura 3 que la conversión del catalizador promovido con estaño es en todo momento mayor que la correspondiente a la muestra que posee cobre. En consecuencia, la actividad del Pd-Sn/γ-Al₂O₃ (calculada como mmoles de nitrito convertidos por h y por g de catalizador) es mayor que la del Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (ver Tabla 1). Las actividades específicas, calculadas a partir de los valores de dispersión metálica, D, (μmoles de nitrito convertidos por h y por mol de Pd superficial), son aproximadamente iguales. Este resultado muestra que la eficiencia intrínseca del Pd para reducir nitratos no está influenciada por el promotor.

Pasemos ahora a analizar la selectividad de la reacción, que se reporta como S% a N₂ en la Tabla 1. Puede observarse que la S% a nitrógeno es mayor para Pd-Cu/γ-Al₂O₃ que para Pd-Sn/γ-Al₂O₃, 84 y 81% respectivamente. Por esta razón puede concluirse que el cobre es un promotor más eficiente que el Sn. La mejor selectividad obtenida para el catalizador modificado con cobre se debería a que en este caso se diluye la superficie del Pd, evitando así sobre hidrogenaciones de las especies nitrogenadas, que conducen a la formación de amoníaco.

En cuanto al estado de oxidación del paladio, también en esta reacción, al igual que en la conversión de nitrito, el metal noble actúa en su forma reducida. No se observó actividad del catalizador calcinado. Más aun, es importante efectuar una purga con H₂ de la mezcla reactiva previamente a la introducción del catalizador. Dicho pretratamiento elimina el oxígeno disuelto en la solución y fue comprobado que, en el caso de no efectuarse dicha purga, la reacción no tiene lugar. Esto

indica que aun el oxígeno disuelto en el agua puede pasivar la superficie activa del metal noble. Los elementos promotores del catalizador, estaño y cobre se encuentran involucrados en un ciclo redox, que efectúa la reducción de nitrito a nitrito, dando inicio a la reacción. De esta forma, los estados de oxidación varían durante la reacción y son difíciles de determinar mediante herramientas de caracterización clásica (XPS, por ejemplo). Dichas caracterizaciones analizan el catalizador en condiciones muy alejadas de las de operación.

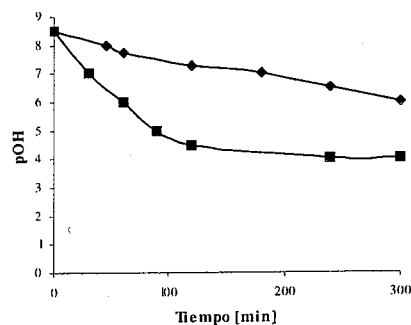


Figura 3. Variación del pOH para la reducción de nitrito utilizando Pd-Cu/γ-Al₂O₃ (◆) y Pd-Sn/γ-Al₂O₃ (■).

En una experiencia adicional, se realizó la reducción de nitrito sobre el Pd-Sn/γ-Al₂O₃ utilizando ácido fórmico para tamponar el pH. En este caso, en el transcurso de la conversión de NO₃⁻, el pH aumentó levemente al final de la reacción. La conversión de nitrito lograda al finalizar la reacción es similar al caso de la solución sin tamponar. Sin embargo la selectividad a N₂ aumentó a un nivel de mayor que en la solución sin tamponar (89% frente a 81%). La misma tendencia fue observada para el catalizador bimetalico Pd-Cu/γ-Al₂O₃.

Conclusiones

Los catalizadores Pd-Cu/γ-Al₂O₃ y Pd-Sn/γ-Al₂O₃ son activos para la reacción de eliminación de nitrito en fase acuosa a temperatura ambiente y con una presión atmosférica de H₂. En ambos casos los promotores solamente provocan la reacción redox de conversión de nitrito a nitrito, mientras que el paladio cataliza la conversión de nitrito.

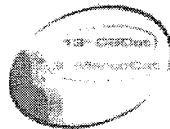
El catalizador modificado con cobre presenta la mayor selectividad a N₂, tanto si se tampona o no la solución reaccionante. Si bien la superficie activa del Pd se ve disminuida por un cubrimiento parcial por especies de cobre, esta caída no es muy significativa. Por estas razones, el cobre debería ser seleccionado frente al estaño como promotor para la reacción de interés.

Durante la reducción de nitrito, para ambos catalizadores, la velocidad de la reacción se ve marcadamente disminuida luego de las 5 h de reacción, finalizando prácticamente la conversión de nitrito luego de este tiempo. Las conversiones no superan el 85% de conversión. Podría suponerse que esto está asociado a un proceso de sinterizado debido al contacto de las partículas del Pd con agua e hidrógeno (7).

Otra conclusión es que la reacción de reducción de nitrito podría utilizarse como una medida de caracterizar el número de sitios activos para la reacción de interés: conversión de nitrito. Cabe mencionar que los métodos clásicos de medir los sitios activos en los catalizadores de Pd soportados (quimisorción de hidrógeno, quimisorción de CO, XPS, etc) caracterizan la superficie en condiciones totalmente diferentes a las de reacción.

Referencias Bibliográficas

1. K. Vorlop y T. Tacke, *Chem. Ing.-Tech.* **1989**, *61*, 836.
2. A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Marquez, F. y A. Corma, *Appl. Catal.* **2003**, *41*, 3.
3. G. Centi y S. Perathoner, *Appl. Catal. B* **2003**, *41*, 15.
4. Y. Chen, Y. Zhang, G. Chen, *Water Research* **2003**, *37*, 2489.
5. A. Pintar, J. Batista, I. Musevic, *App. Catal. B: Environmental* **2004**, *52*, 49.
6. A. Garrón, K. Lázár, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2005**, *59*, 57.
7. F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, *J. Catal.* **2002**, *206*, 363.
8. W. Gao, J. Chen, X. Guan, R. Jin, F. Zhang y N. Guan, *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 333.



Combustão Catalítica do Metano sobre Catalisadores PdO/Al₂O₃: Efeito da Dispersão do PdO sobre as Propriedades Catalíticas

Lílian M. T. Simplicio*, Emerson A. Sales e Soraia T. Brandão.

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador – Bahia

*mlilian@ufba.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi investigada a influência da dispersão do PdO nas propriedades catalíticas de sistemas PdO/Al₂O₃ para a reação de combustão do metano. Foram preparados catalisadores a partir de diferentes rotas e precursores de paládio de modo a obter diferentes dispersões do PdO. Os precursores utilizados foram cloreto, nitrato e acetilacetato de paládio e as rotas de preparação empregadas foram: a impregnação da alumina com as soluções destes precursores e o método polioliol no qual a deposição do paládio é realizada em um líquido polioliol, por exemplo, etilenoglicol. Todos os catalisadores foram caracterizados por DRX, XRF, XPS, TEM, medidas de área específica e TPD de O₂ e avaliados na combustão do metano por meio de reação superficial termoprogramada (TPSR). Os catalisadores preparados pelo método polioliol e utilizando acetilacetato de paládio como precursor apresentaram os maiores valores de dispersão, estabilidade térmica do PdO e conversão do metano. Apesar da conversão global ser favorecida com o aumento da dispersão, a conversão por sítio ativo, expressa pelos valores de TOF, variou pouco com a dispersão, o que indica que a reação de combustão do metano sobre catalisadores do tipo PdO/Al₂O₃ não é sensível à estrutura.

The role of palladium dispersion in the catalytic properties of PdO/Al₂O₃ catalysts toward methane oxidation reaction was investigated in this paper. The catalysts were prepared by different routes and palladium precursors in order to obtain different palladium dispersions. The precursors used were palladium chloride, nitrate and acetylacetonate as precursors and the preparation routes employed were the impregnation of alumina with the solutions of these precursors and the polyol method, in which the palladium deposition is carried in a liquid polyol, e.g. ethylene glycol. All catalysts were characterized by XRD, XRF, XPS, TEM, surface area measurements and temperature programmed desorption of O₂ (TPD). Unsteady-state methane oxidation was carried out by temperature-programmed surface reaction (TPSR). The polyol method and the use of palladium acetylacetonate as precursor generated well dispersed PdO particles on alumina. Regarding the PdO thermal stability and the activity toward methane combustion, the catalysts prepared from acetylacetonate and using the polyol method presented the highest thermal stability and methane conversion. The conversion per active site, expressed by the TOF values, suggested that TOF was not strongly influenced by the PdO particle size. No major differences on the values were observed by varying the PdO dispersion, which indicates that the methane conversion over PdO/Al₂O₃ catalyst is not a structure sensitive reaction. The PdO particle size only influenced the overall methane conversion and the catalysts with smaller PdO particles presented the higher conversions levels.

Introdução

A combustão catalítica do metano tem sido amplamente estudada como uma rota alternativa à combustão convencional para produção de calor e energia devido à sua capacidade de realizar combustão efetiva a temperaturas mais baixas, reduzindo a emissão de poluentes como CO e NOx (1-4). Os processos mais comumente utilizados nos combustores são processos homogêneos, baseados na oxidação térmica, e operam a temperaturas superiores a 1400°C, a partir da qual são

gerados os óxidos de nitrogênio responsáveis pelas chuvas ácidas (5,6).

A mistura ar/combustível usualmente entra nos combustores catalíticos numa faixa de temperatura de 300 - 400°C dessa maneira, os sistemas catalíticos devem ser suficientemente ativos para garantir ignição já nestas temperaturas. Além disso, os combustores normalmente operam sob condições adiabáticas e, devido à elevada exotermicidade da reação, podem atingir temperaturas de até 1400°C. Assim, os catalisadores devem ser estáveis

do ponto de vista térmico para resistir a essas temperaturas elevadas. (3 - 8).

Os catalisadores a base de paládio são extremamente ativos na oxidação de hidrocarbonetos e têm sido largamente estudados para a combustão do metano numa ampla faixa de temperatura. Essa elevada atividade catalítica torna-os uma ótima escolha para aplicação a temperaturas moderadas, enquanto a baixa volatilidade das espécies de paládio é responsável pela grande utilização destes catalisadores a temperaturas elevadas (acima de 600°C).

As condições de pré-tratamento da amostra, natureza do suporte e do precursor utilizado e teor da fase ativa são, de acordo com a literatura, fatores que têm uma direta influência sobre o comportamento catalítico desses sistemas a base de paládio. O único ponto a respeito do qual ainda não existe um consenso na literatura é em relação ao efeito da dispersão da fase ativa. A sensibilidade ou não à estrutura da reação de combustão do metano tem sido abordada em diversos estudos na literatura; enquanto alguns autores (9,10) afirmam que a dispersão não teria nenhuma influência sobre a atividade catalítica dos mesmos, outros afirmam que essa seria sim uma reação sensível à estrutura, já que variações na atividade foram observadas variando-se a dispersão do paládio (11-14).

Diante desse contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência da natureza do precursor de paládio e da rota de preparação utilizada sobre a dispersão do PdO e, consequentemente, sobre as propriedades catalíticas de sistemas do tipo PdO/Al₂O₃ na reação de combustão do metano. Assim, os precursores e as rotas de preparação utilizadas foram escolhidos de maneira que fossem obtidos catalisadores com diferentes dispersões do óxido de paládio, para que a natureza da reação - sensibilidade ou não à estrutura - pudesse ser investigada.

Experimental

Reagentes

A alumina Pural SB utilizada como suporte foi fornecida pela CONDEA e previamente calcinada a 600°C por 10 h. Os sais utilizados como precursores de paládio foram o nitrato, Pd(NO₃)₂, acetilacetato, Pd(C₅H₇OO)₂ e cloreto de paládio, PdCl₂, fornecidos pela Merck. Etilenoglicol e tolueno foram fornecidos pela J. T. Baker.

Impregnação por via úmida

As amostras obtidas a partir do cloreto e nitrato de paládio foram preparadas impregnando-se a alumina com soluções aquosas desses sais, enquanto que aquela obtida

a partir do acetilacetato foi preparada impregnando-se a alumina com uma solução do precursor em tolueno. Após impregnação os materiais obtidos foram secos a 110°C por 12 horas e calcinados a 600°C, sob fluxo de ar, por 10 horas. As amostras obtidas a partir do cloreto, nitrato e acetilacetato de paládio foram denominadas PAC-6, PAN-6 e PAA-6, respectivamente.

Método Polioliol

O método polioliol (15) foi conduzido impregnando-se a alumina com uma solução de acetilacetato de paládio em etilenoglicol, meio orgânico redutor. A impregnação foi conduzida a -6°C por 12 horas e, em seguida, o sistema foi aquecido gradativamente até a temperatura ambiente, centrifugado e lavado com etanol. O material obtido foi seco em estufa a 110°C por 12 horas e calcinado a 600°C, sob fluxo de ar, por 10 horas. A amostra assim obtida foi denominada PAAP-6.

Caracterização

As medidas de difração de raios x foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 10 a 80°, com uma velocidade de varredura de 0,25° min⁻¹. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

As medidas de área específica foram realizadas por meio de adsorção de N₂ utilizando-se o método BET num equipamento ASAP 2000.

O teor de paládio nas amostras foi determinado por fluorescência de raios x (XRF). As medidas foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas prensadas.

Os dados de XPS foram obtidos num espectrômetro Surface Science Laboratory, modelo SSX-100, com fonte de raios x monocromática Al K α (1486,6eV), operando sob vácuo de 5.10⁻⁹ torr. A superfície analisada típica foi de 600 μm^2 , e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, em torno de 21°C.

As análises de TEM foram realizadas num microscópio a transmissão Jeol, modelo JEM 100CX II, com canhão eletrônico de 100 keV, equipado com módulo de varredura (STEM) e espectrômetro de emissão x Link modelo AN10000.

Para realização das medidas de TPD as amostras foram previamente tratadas por aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% de O₂ em He (30 mL.min⁻¹), numa taxa de 10°C.min⁻¹ até 600°C, permanecendo por 1 hora nesta temperatura e, em seguida, resfriadas até temperatura ambiente sob fluxo da mesma mistura. Após resfriamento foram novamente aquecidas, dessa vez numa taxa de 5°C.min⁻¹ até 1000°C e sob fluxo de He (30

mL.min⁻¹). As medidas foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de oxigênio na saída do reator foi monitorada através dos sinais do fragmento de massa $m/z = 32$.

Os testes catalíticos foram conduzidos em regime transitório em um microreator de quartzo contendo 100 mg de catalisador diluídos com 100 mg de grânulos de quartzo. As amostras foram aquecidas até 600°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob um fluxo de 100 mL.min⁻¹ de uma mistura 0,5% CH₄, 2% O₂ e 97,5% N₂. Os gases da mistura reacional foram alimentados ao reator por meio de medidores de fluxo modelo 179 e controlador de fluxo modelo 247, ambos da MKS, e o reator operou a uma velocidade espacial GHSV = 60.000 mL.gcat⁻¹.h⁻¹. Os gases efluentes foram detectados utilizando-se um espectrômetro de massas quadrupolar, Balzers QMS-200 conectado na saída de reator. Os fragmentos de massa utilizados para monitorar as concentrações de reagentes e produtos foram: $m/z = 15$ e 16 (CH₄), $m/z = 18$ (H₂O), $m/z = 28$ (CO), $m/z = 32$ (O₂) e $m/z = 44$ (CO₂).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 ilustra os resultados de teor de Pd, obtidos por XRF, e área específica obtidos por adsorção de N₂ pelo método BET. Os resultados de XRF indicam que os teores de paládio são bem próximos entre si e estão em concordância com o valor teórico (em torno de 3%).

Tabela 1. Teor de paládio e Área BET dos catalisadores PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6 e do suporte Al₂O₃.

Amostra	Teor de Pd (%)	Área BET (m ² /g)
PAC-6	3,2	151
PAN-6	2,7	170
PAA-6	2,9	171
PAAP-6	2,6	146
Al ₂ O ₃	-	193

Quanto aos resultados de BET, observa-se que as amostras PAC-6 e PAAP-6, quando comparadas ao suporte, apresentaram uma diminuição mais acentuada da área específica com a impregnação. No caso da amostra PAC-6 essa diminuição mais acentuada pode ser atribuída aos complexos de cloro do tipo PdxClyOz, PdOxCly(H₂O)z que podem ter permanecido no catalisador mesmo após calcinação a 600°C. Esses

complexos ao permanecerem nos poros do catalisador podem causar essa diminuição na área específica dos mesmos. Quanto à amostra PAAP-6, essa diminuição pode ser atribuída aos resíduos orgânicos provenientes do método de preparação que também permanecem nos poros do catalisador mesmo após a calcinação.

A identificação das fases de paládio presentes nos catalisadores foi feita por difração de raios x. Uma atenção especial foi dada ao PdO, fase ativa para a combustão do metano em atmosferas ricas em oxigênio. A Figura 1 ilustra os difratogramas da alumina e dos quatro catalisadores sintetizados. Os difratogramas dos catalisadores indicam a presença de picos característicos da γ -Al₂O₃, suporte utilizado, em valores de $2\theta = 37^\circ$, 45° e 67° . O difratograma da alumina, também ilustrado na Figura 1, confirma essas atribuições. Quanto ao paládio, a fase predominante nestas amostras é o PdO, num arranjo tetragonal, caracterizada pela presença de picos em valores de $2\theta = 34^\circ$, característico do plano (101), 42° , do plano (110), 55° , do plano (112) e 61° , do plano (200). Os picos característicos do PdO mostraram-se mais intensos e mais estreitos na amostra PAC-6, sugerindo a presença de cristais de PdO maiores e mais cristalinos nesta amostra. A intensidade do pico principal do PdO ($2\theta = 34^\circ$) mostrou-se decrescente na seguinte ordem: PAC-6 > PAN-6 > PAAP-6 > PAA-6, sugerindo uma diminuição do tamanho de partícula do PdO e aumento da dispersão do mesmo nesse sentido.

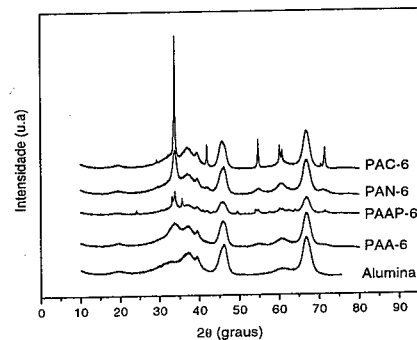


Figura 1. Difratogramas das amostras PAC-6, PAN-6, PAA-6, PAAP-6 e do suporte Al₂O₃.

Com o objetivo de confirmar essas suposições, a Tabela 2 ilustra os valores obtidos para o tamanho médio partícula do PdO (d_{PdO}) estimado por TEM. Os resultados obtidos confirmam as suposições preliminares. O tamanho de partícula do PdO mostrou-se decrescente na seguinte ordem: PAC-6 > PAN-6 > PAAP-6 > PAA-6. A Tabela 2 também mostra os valores

de dispersão do PdO calculados a partir do diâmetro dessas partículas. Os valores de dispersão foram calculados levando em consideração a relação entre área e volume nos cristais de PdO, os quais apresentam um arranjo tetragonal. Os resultados obtidos estão em concordância com a literatura (16-20), indicando que a utilização de diferentes precursores e diferentes rotas de preparação exerceu uma direta influência sobre o tamanho de partícula do PdO. Além disso, a utilização de acetilacetato de paládio e o método polioli se mostraram como as alternativas mais adequadas para a obtenção de partículas de PdO bem dispersas sobre alumina, como foi previsto pela literatura (15, 20). O catalisador preparado a partir do cloreto, de maneira contrária ao que é descrito na literatura, foi o que apresentou a menor dispersão. Uma das explicações para esse fato é que a impregnação do paládio pode ter ocorrido apenas na periferia dos grãos, originando assim, partículas pouco dispersas de PdO.

Tabela 2. Diâmetro médio de partícula do PdO estimado por TEM para as amostras PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6.

Catalisador	d_{PdO} (nm)	D(%)
PAC-6	60,1	5,9
PAN-6	12,1	29,2
PAA-6	6,8	51,9
PAAP-6	10,6	33,3

Uma vez obtidos catalisadores com diferentes tamanhos de partícula de PdO, o trabalho foi conduzido no sentido de se elucidar o efeito da dispersão sobre a estabilidade térmica e atividade catalítica desses sistemas. Neste trabalho a estabilidade térmica do PdO foi estudada por meio de dessorção termoprogramada de O₂. Os perfis de TPD dos quatro catalisadores são ilustrados na Figura 2. Esses perfis exibem picos de dessorção de oxigênio entre 600 e 850°C. Como mencionado anteriormente, o PdO é termodinamicamente instável nesta região de temperatura; assim, este pico é atribuído à decomposição do óxido de paládio em paládio metálico (18, 19).

De acordo com os perfis de TPD apresentados pode-se observar que a temperatura de decomposição do PdO é distinta para cada sistema catalítico, o que sugere que a utilização de diferentes precursores assim como de diferentes rotas de preparação influenciam diretamente a estabilidade térmica do PdO. Analisando as amostras preparadas pelo método da impregnação tem-se que as temperaturas de decomposição do PdO são 674, 698 e 748°C, para as amostras PAC-6, PAN-6 e PAA-6, respectivamente. Os resultados de DRX e TEM

indicaram que o tamanho de partícula do PdO decresce nessa ordem, assim, os resultados de TPD indicam que quanto menor o tamanho de partícula, maior a temperatura de decomposição do PdO, o que pode ser atribuído a uma interação mais forte com o suporte.

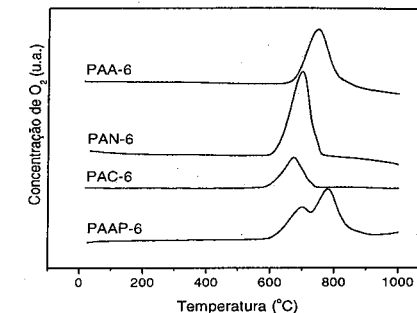


Figura 2. TPD de O₂ das amostras PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6.

Analisando o perfil de TPD da amostra PAA-6, observa-se que o mesmo apresenta, além do pico em 748°C, um ombro em torno de 840°C. A Figura 3 ilustra a deconvolução dessa curva e confirma a presença de um pico em 841°C. Este perfil é semelhante ao apresentado pela amostra PAAP-6 (Figura 2), que exibe dois picos de dessorção de oxigênio; estes resultados sugerem que, durante o aquecimento, a decomposição do PdO em paládio metálico ocorreria em duas etapas distintas nestas amostras. Além disso, também pode ser observado que estas etapas de decomposição ocorrem em temperaturas mais baixas para a amostra PAAP-6, o que era previsto, já que a mesma apresenta partículas de PdO maiores que a amostra PAA-6.

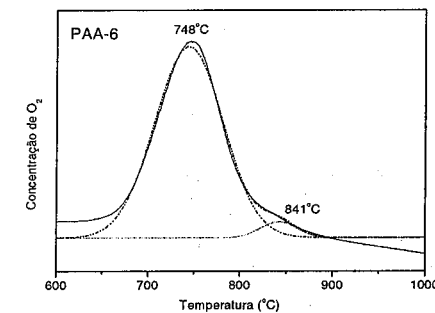


Figura 3. Deconvolução da curva de TPD da amostra PAA-6.

Em relação às duas etapas de decomposição do PdO, estudos na literatura (1, 21) apresentaram resultados semelhantes e propuseram que essas duas etapas estariam relacionadas a diferentes tipos de cristalitos de PdO, ou seja, nestas amostras calcinadas a 600°C estas espécies seriam PdO em contato apenas com outros cristais de PdO (1° pico) e PdO em contato direto e sob forte interação com o suporte (2° pico); este último característico de partículas de PdO bem dispersas, como é o caso das amostras PAA-6 e PAAP-6.

Os resultados de XPS indicaram, exceto para a amostra PAA-6, um valor médio de energia de ligação do Pd_{3d} = 336,80 eV, valor característico do Pd²⁺ no PdO, indicando assim, que a espécie de paládio presente na superfície é o PdO. A amostra PAA-6 apresentou um valor um pouco maior, 337,60. Na Tabela 3 são mostrados os valores de energia de ligação e das relações Pd/Al na superfície de cada um dos catalisadores. Os resultados obtidos indicaram que, em geral, as amostras com maior dispersão do PdO apresentaram uma relação Pd/Al na superfície maior que a esperada. Isto pode ser atribuído ao fato de que, quanto maior a dispersão, maior o número de cristais de PdO na superfície em relação ao suporte, ou seja, a superfície do suporte está mais recoberta e, portanto, os cristais de PdO estão mais acessíveis à radiação incidente.

Tabela 3. Energia de ligação do Pd e relação Pd/Al na superfície e no bulk para os catalisadores PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6.

Catalisador	B. E. (eV)	Pd/Al _{superfície}	Pd/Al _{bulk}
PAC-6	336,80	0,010	0,016
PAN-6	336,70	0,040	0,013
PAA-6	337,60	0,018	0,014
PAAP-6	336,80	0,025	0,013

Os perfis de conversão do metano em função da temperatura para os catalisadores PAC-6, PAN-6, PAAP-6 e PAA-6 são ilustrados na Figura 4. De acordo com esses perfis observa-se que todos os catalisadores apresentaram excelente conversão do metano a baixas temperaturas. Além disso, observa-se que o tipo de precursor e a rota de preparação exerceram uma forte influência sobre o comportamento catalítico dos sistemas obtidos. A Tabela 4 mostra a temperatura de ignição da reação (temperatura na qual a conversão do metano é 10%) e os valores de energia de ativação da reação para cada um dos catalisadores sintetizados. Estes resultados mostram claramente que os sistemas que apresentaram menor tamanho de cristalito de PdO apresentaram

ignição a temperaturas mais baixas, ou seja, apresentaram maior conversão do metano. Os dados de energia de ativação reforçam os valores de temperatura de ignição e indicam que quanto menor o tamanho de cristalito do PdO, menor a energia de ativação e maior a conversão do metano. Essa conversão variou na seguinte seqüência: PAC-6 < PAN-6 < PAAP-6 < PAA-6.

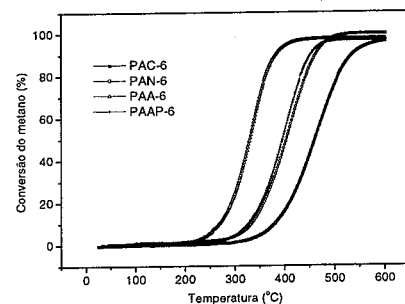


Figura 4. Curvas de conversão do metano em função da temperatura obtidas com os catalisadores PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6.

Tabela 4. Temperatura de ignição e energia de ativação da reação de combustão do metano obtida com os catalisadores PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6.

Catalisador	T ₁₀ (°C)	Ea (Kj.mol ⁻¹)
PAC-6	378	91,2
PAN-6	334	87,6
PAA-6	270	83,0
PAAP-6	328	84,4

Neste contexto torna-se interessante ressaltar que a utilização de acetilacetato como precursor foi bastante favorável para que partículas dispersas de PdO pudessem ser obtidas, e desse modo uma elevada conversão fosse observada. Além disso, também é possível observar que a utilização de cloreto como precursor não foi muito interessante para a combustão do metano. O catalisador PAC-6 mostrou-se como o menos ativo nesta reação. De acordo com a literatura (18, 19) catalisadores preparados a partir de precursores de paládio contendo cloro não são muito adequados para a combustão a baixas temperaturas, visto que espécies cloradas permanecem no catalisador mesmo após calcinação a 600°C e inibem a atividade catalítica desses sistemas. Desse modo, o

resultado apresentado pelo catalisador PAC-6 pode ser atribuído não só ao maior tamanho de partícula como também ao efeito inibidor dos resíduos de cloro neste catalisador, os quais também foram observados por XPS.

Com o objetivo de verificar se a reação de combustão do metano é ou não sensível à estrutura, foram calculados os valores de TOF para cada um dos sistemas catalíticos, na temperatura de 300°C, temperatura na qual a reação ainda é governada pela cinética. Os valores de TOF foram calculados considerando o PdO como a fase ativa para a reação de combustão do metano e a partir dos dados de dispersão do mesmo. Os resultados de TOF são ilustrados na Tabela 5. Diante dos valores de TOF obtidos pode-se concluir que, independente da dispersão, a conversão de metano por sítio ativo não apresenta uma variação expressiva. A dispersão do PdO só influenciou a conversão global do metano, tendo os catalisadores com maior dispersão apresentado maior conversão. Neste caso, esse aumento da conversão com a dispersão é explicado pela maior quantidade de sítios ativos disponíveis nestes catalisadores mais dispersos. Dessa maneira, os resultados preliminares sugerem que a reação de combustão do metano sobre catalisadores do tipo PdO/Al₂O₃ não seria sensível à estrutura, visto que não foi observada nenhuma variação expressiva do TOF com a variação da dispersão do PdO. Ainda assim, para se ter conclusões mais precisas a respeito da sensibilidade à estrutura, outras cinéticas de reação devem ser investigadas, como por exemplo, a cinética considerando o efeito inibidor da água.

Tabela 5. Freqüência de reação (TOF) a 300°C para os catalisadores PAC-6, PAN-6, PAA-6 e PAAP-6

Catalisador	TOF (s ⁻¹)
PAC-6	0,57
PAN-6	0,42
PAA-6	1,48
PAAP-6	0,42

Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que a utilização de diferentes sais de paládio na preparação dos catalisadores do tipo PdO/Al₂O₃ teve uma influência direta nas características dos materiais obtidos, como tamanho de partícula do PdO, estabilidade térmica no que se refere à decomposição PdO/Pd e comportamento catalítico na reação de combustão do metano. Os catalisadores preparados pelo método poliol e a utilizando

acetilacetato de paládio como precursor apresentaram os maiores valores dispersão e estabilidade térmica do PdO e, além disso, apresentaram a maior conversão do metano. Apesar da conversão global do metano ser favorecida com o aumento da dispersão, a conversão por sítio ativo, expressa pelos valores de TOF, variou pouco com a dispersão, o que seria um primeiro indicativo de que a reação de combustão do metano sobre catalisadores do tipo PdO/Al₂O₃ não seria sensível à estrutura.

Agradecimentos

Ao CNPq, CTPETRO/FINEP, pelo auxílio financeiro. À Universidade de Paris 7, pelas medidas de TEM e XPS e ao Instituto Nacional de Tecnologia, INT, pelas medidas de BET.

Referências Bibliográficas

1. P. Forzatti; G. Groppi *Catal. Today* **1999**, *54*, 165.
2. P. Gélin; M. Primet *Appl. Catal. B: Env.* **2002**, *1023*, 1.
3. G. Centi *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 287.
4. K. Eguchi; H. Arai *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *222*, 359.
5. J. W. Geus; J.C. van Giezen *Catal. Today* **1999**, *47*, 169.
6. H. Arai; H. Fukuzawa; *Catal. Today* **1995**, *26*, 217.
7. M. A. Fraga; E. S. de Souza; F. Villain, L. G. Appel, *Appl. Catal.* **2004**, *259*, 57.
8. K. Sekizawa; K. Eguchi; H. Widjaja; M. Machida; H. Arai *Catal. Today* **1996**, *28*, 245.
9. T. R. Baldwin; R. Burch *Appl. Catal.* **1990**, *66*, 337.
10. F. H. Ribeiro; M. Chow; R. A. Dalla Betta *J. Catal.* **1994**, *146*, 537.
11. E. Garbowski; C. Feumi-Jantou; N. Mouaddib; M. Primet *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *109*, 277.
12. H. Widjaja; K. Sekizawa; K. Eguchi, H. Arai *Catal. Today* **1997**, *35*, 197.
13. C. A. Müller; M. Maciejewski; R. A. Koeppl; A. Baiker *Catal. Today* **1999**, *47*, 245.
14. R.F. Hicks; H. Qi; M.L. Young; R.G. Lee; *J. Catal.* **1990**, *122*, 295.
15. E. A. Sales; B. Benhamidab; V. Caizerguesb; J. P. Lagierb; F. Fiévet; F. B. Verduraz *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *172*, 273.
16. P. Briot; M. Primet; *Appl. Catal.* **1991**, *68*, 301.
17. N. Mahata; V. Vishwanathan *J. Catal.* **2000**, *196*, 262.
18. K. Sekizawa; H. Widjaja; S. Maedaa; Y. Ozawa; K. Eguchi *Catal. Today* **2000**, *59*, 69.
19. K. Sekizawa; H. Widjaja; S. Maedaa; Y. Ozawa; K. Eguchi *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *200*, 211.
20. R. S. Monteiro; L. C. Dieguez; M. Schmal *Catal. Today* **2001**, *65*, 77.
21. P. Forzatti *Catal. Today* **2003**, *83*, 3.



Combustão do metano sobre perovskitas contendo cério

Marco A. Fraga, Rogerio Amadeu Pereira, Maria Conceição Greca*

Laboratório de Catálise – Instituto Nacional de Tecnologia/MCT, Av. Venezuela 82/218, Centro, 21081-312, Rio de Janeiro/RJ, mariacom@int.gov.br

Resumo-Abstract

Este trabalho tem como objetivo avaliar a síntese de perovskitas contendo cério pela técnica de combustão e o seu desempenho na reação de oxidação total do metano. O cério foi introduzido na posição A substituindo parcialmente o lantânio em perovskitas com fórmula geral $A_xA'_{1-x}CoO_3$. A estrutura dessas amostras foi analisada por difração de raios-X, tendo sido identificada a obtenção de perovskitas do sistema cúbico. A amostra contendo somente lantânio e estrôncio na posição A apresentou uma transição para perovskita do sistema ortorrômbico em temperaturas acima de 700 °C. A introdução de cério, em substituição ao estrôncio, promoveu uma estabilização estrutural do material, tendo sido detectada somente a fase cúbica até 1100 °C. Teores elevados desse lantanídeo, por outro lado, levaram à formação preferencial de óxido de cério, mostrando a limitação do teor de cério capaz de se acomodar na estrutura. Todas as amostras mostraram-se ativas na combustão do metano; entretanto, no caso da perovskita contendo cério, a reação ocorre via o oxigênio existente na fase gasosa adsorvido sobre a superfície do catalisador.

The aim of this contribution was to evaluate the synthesis of perovskites containing cerium through the combustion synthesis methodology as well as their catalytic behaviour in the methane total combustion reaction. Cerium was introduced partially replacing lanthanum into A position of perovskites with general formula $A_xA'_{1-x}CoO_3$. The structure of these samples was analysed by X-ray diffraction enabling to identify the formation of cubic perovskites. The powder containing only lanthanum and strontium in A sites showed a structure transition to orthorhombic at temperatures above 700 °C. The addition of cerium, instead of strontium, induced a structural stabilisation and only a cubic phase was detected up to 1100 °C. High cerium loadings, on the other hand, led to the formation of cerium oxide, revealing its up limit into the structure. All samples showed to be active in methane combustion. The results indicated that over the perovskites loaded with cerium the oxygen adsorbed onto the catalyst surface plays a role in the reaction.

Introdução

A participação do gás natural na matriz energética brasileira vem aumentando progressivamente nos últimos anos devido a sua grande disponibilidade e aos incentivos governamentais. O uso de gás natural como combustível em termelétricas traz ainda vantagens ambientais, uma vez que sua queima produz menos CO₂ se comparado a qualquer outro combustível fóssil. A combustão catalítica, em oposição à combustão convencional por chama, apresenta ainda mais vantagens, uma vez que limita, e em alguns casos até suprime, a formação de outros poluentes. Destaca-se a baixa emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) em consequência das temperaturas mais baixas atingidas com o uso de catalisadores (1).

Dentre os vários sistemas catalíticos que se têm estudado para esse processo, pode-se destacar os materiais de estrutura do tipo perovskita (2,3). Esses catalisadores, além de serem mais baratos que aqueles à base de metais nobres, possuem boa resistência térmica e

mostraram-se ativos na combustão do metano mesmo a temperaturas mais elevadas. Essa característica é fundamental uma vez que um combustor opera em condições adiabáticas, atingindo temperaturas da ordem de 1200 °C.

Perovskitas são óxidos mistos de fórmula geral ABO_3 , sendo que diversos íons metálicos podem ocupar as posições A e B. Além disso, esse cátions podem ser parcialmente substituídos em ambas as posições levando a diversos materiais de fórmula $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_3$ com características distintas. Esses óxidos geralmente são caracterizados pela ocorrência de oxigênio não estequiométrico, o que determina suas propriedades catalíticas.

Em trabalhos anteriores, Greca et al (4-6) apresentaram a aplicação do método de preparação por reação de combustão à síntese de perovskitas. Esse método é baseado na reação de decomposição de nitratos precursores, a qual é exotérmica, geralmente muito rápida e auto-sustentada. Sua característica fundamental

é que o calor necessário para promover a reação é fornecido pelo próprio sistema e não por uma fonte externa. A preparação, por esse método, de perovskitas contendo La, Sr ou Ba na posição A e Fe ou Co na posição B permitiram verificar que, de fato, o desempenho catalítico está intrinsecamente relacionado à composição da perovskita. De uma forma geral, o uso de Sr na posição A da perovskita conduz a materiais mais ativos quando comparados ao Ba. A presença do cobalto, por outro lado, mostrou-se fundamental para um bom desempenho (6).

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do uso de cério como cátion na posição A na obtenção de perovskitas contendo cobalto ($A_xA'_{1-x}CoO_3$) e na atividade catalítica desses sistemas na combustão total do metano.

Experimental

Foram preparadas misturas dos diferentes nitratos e uréia nas proporções especificadas pelo balanço de valências dos elementos intervenientes, definidos pela química dos propulsores (4). As misturas dos sólidos foram solubilizadas em pequena quantidade de água e então aquecidas em cápsula de sílica vítrea até à ebulição e transferidas para uma mufla pré-aquecida a 600 °C, onde ocorreu a ignição e a formação dos diferentes pós finos, todos de coloração preta com a composição da fase desejada. O material foi secado em estufa a 60 °C, desagregado em almofariz de alumina e passado por peneira com diâmetro de malha de 0,074 mm.

As composições estudadas foram: $La_{0,8}Ce_{0,2}CoO_3$; $Ce_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$; $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_3$, sendo identificadas ao longo deste trabalho somente pelos cátions constituintes como, por exemplo, LaCeCo. As proporções molares dos nitratos e da uréia utilizados na síntese por combustão para obtenção das diferentes perovskitas encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção molar dos nitratos e da uréia utilizados na síntese por combustão.

Reagente	LaCeCo	CeSrCo	LaSrCo
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	2.00	-	2.00
Ce(NO ₃) ₃	1.00	2.00	-
Sr(NO ₃) ₂	-	0,24	0,49
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1,12	0,56	1,12
CO(NH ₂) ₂	1,36	0,93	1,27

Análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro X'Pert com radiação de cobre (CuK α = 1,5418 Å), e monocromador de grafite,

operando a 30 kV e 40 mA com velocidade de varredura de 2°/min, entre 20 e 80°. As amostras foram analisadas pelo método do pó sem nenhum tratamento prévio.

As perovskitas foram caracterizadas ainda por difração de raios-X seguindo o aquecimento da amostra *in situ*, sob atmosfera oxidante. Esses difratogramas foram coletados em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, também com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), e a mesma velocidade de varredura usada inicialmente, na faixa de 2 θ =10-60°. As mudanças na estrutura foram acompanhadas em diversas temperaturas até 1100 °C, segundo uma taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

A área específica das amostras obtidas foi determinada pelo método de BET empregando-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010, após serem previamente tratadas a 150 °C sob vácuo por 30 min.

A reutilizabilidade das perovskitas foi avaliada por ensaios de redução à temperatura programada (TPR) utilizando-se metano como agente redutor. Antes das análises as amostras foram pré-tratadas sob fluxo de ar sintético a uma vazão de 30 mLmin⁻¹, sendo aquecida até 600 °C seguindo uma taxa de 10 °Cmin⁻¹, e mantendo-se essa temperatura por um período de 2 h. Após esse intervalo, a amostra foi resfriada sob hélio até a temperatura ambiente. Uma corrente de 5%CH₄/He foi então admitida no reator a uma vazão de 30 mLmin⁻¹ e a amostra foi submetida a aquecimento até 800 °C. O dióxido de carbono formado pela oxidação do metano foi monitorado pelo fragmento m/z=44 em um espectrômetro de massas quadrupolar Balzers QMS200.

Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica em sistema convencional de leito fixo com cromatógrafo em linha. A mistura de gases contendo 2,5% metano e 10% oxigênio (N₂ balanço) foi admitida a 100 mLmin⁻¹ no leito catalítico (100 mg). Antes da reação, o catalisador foi tratado *in situ* seguindo o mesmo procedimento adotado previamente às análises de TPR.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados das análises de difração de raios-X obtidos à temperatura ambiente. Pode-se observar a presença de reflexões básicas correspondente à família das perovskitas do sistema cúbico, as quais são marcadas pela linha tracejada.

Observam-se também nos difratogramas correspondentes às amostras contendo cério (Figura 1a, b) reflexões que caracterizam a presença de CeO₂ cristalino, representadas por um asterisco (*) em 2 θ em torno de 28,6 e 55,2°, referentes aos planos (111) e (311). Deve-se ressaltar que as outras reflexões relativas à essa fase óxida, em cerca de 32,8 e 47,6° para os planos (200) e (220), respectivamente, não foram assinaladas uma vez que podem se sobrepor às reflexões típicas de estruturas perovskitas do sistema cúbico. Pode-se notar ainda que as raia associadas à essa fase são mais

intensas na amostra CeSrCo (Figura 1b), coerente com o teor mais elevado desse lantanídeo (Tabela 1).

Pode-se observar na Figura 1b relativa a amostra CeSrCo que as reflexões em 32,8° e 47,6° possuem a mesma intensidade, ao contrário do esperado quando da formação de uma estrutura do tipo perovskita, tendo como referência o difratograma padrão (01-1055). Essa observação sugere, portanto, que, na verdade, a formação da fase CeO₂ (01-089-8436) é predominante à ocorrência da perovskita. Esse conjunto de resultados mostra que nem todo cério empregado na formulação é inserido na posição A da estrutura, evidenciando uma limitação do teor de cério capaz de se acomodar numa estrutura do tipo perovskita. Entretanto, a presença de uma fase perovskita não pode ser completamente descartada, podendo apenas estar em menor concentração e/ou abaixo do limite de observação da técnica. Vale ressaltar que nenhuma fase óxida contendo cobalto ou estrôncio foi detectada.

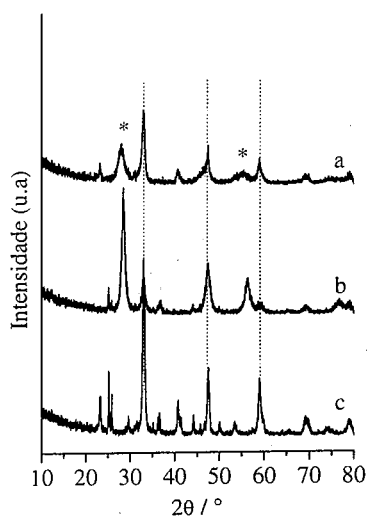


Figura 1. Difratograma das perovskitas sintetizadas: (a) LaCeCo. (b) CeSrCo. (c) LaSrCo.

Deve-se mencionar ainda que nenhum resíduo de nitratos ou do combustível orgânico utilizado (uréia) foi detectado.

O efeito da temperatura na formação da estrutura obtida na síntese das amostras estudadas foi também avaliado por difração de raios-X. A evolução dos difratogramas em função da temperatura é apresentada nas Figuras 2, 3 e 4 para as amostras LaSrCo, LaCeCo e CeSrCo, respectivamente.

Pode-se observar na Figura 2 (LaSrCo) que nenhuma modificação no difratograma é provocada pelo aquecimento até 700 °C. A partir dessa temperatura, porém, verifica-se o deslocamento da raia mais intensa em 32,92° para valores de 2θ menores, chegando a 31,96°, bem como o aparecimento e progressiva definição de reflexões em 30,72° e 32,48°. O difratograma por fim obtido a 1100 °C é característico de uma estrutura do tipo perovskita do sistema ortorrômbico, o que revela uma mudança na estrutura da perovskita em temperaturas elevadas. Deve-se ressaltar que nenhuma outra fase óxida foi observada em todo o experimento, indicando que, além da transformação da perovskita de estrutura cúbica para ortorrômbica, não ocorre nenhuma segregação de fases em temperaturas superiores à de síntese.

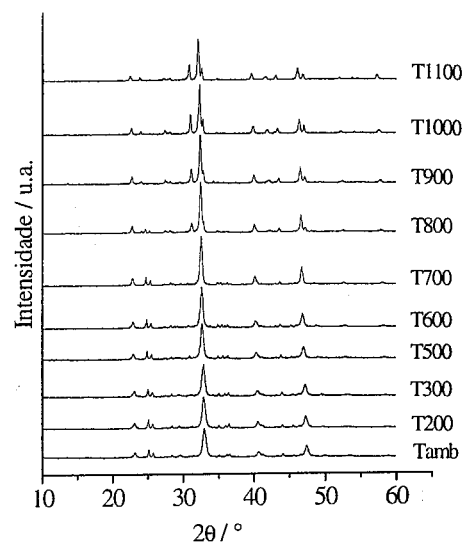


Figura 2. Evolução dos difratogramas da perovskita LaSrCo em função da temperatura.

Os efeitos da substituição parcial do lantânio na posição A por cério (LaCeCo) ao invés de estrôncio é apresentado na Figura 3. Pode-se verificar um comportamento diferente daquele apresentado pela amostra anterior. Em toda a faixa de temperatura estudada foram detectadas apenas as reflexões típicas de uma perovskita do sistema cúbico. Aqui, nenhum indício da transição da estrutura cúbica para ortorrômbica foi observado, sugerindo que a presença do cério na posição A promove uma maior estabilidade estrutural ao material. As raia correspondentes à fase CeO₂ isolada permanecem presentes em todos os difratogramas,

revelando que sua inclusão à estrutura da perovskita após a síntese não ocorre mesmo em temperaturas altas.

A evolução dos difratogramas da amostra CeSrCo (Figura 4) mostram que, até 700 °C, somente a fase óxido de cério é detectada. Acima dessa temperatura, verifica-se o surgimento de reflexões em torno de 31,62° e 47,27° que se tornam mais intensas e definidas à medida que o sistema é aquecido. Tais reflexões são compatíveis com uma perovskita do sistema cúbico. Essa evolução sugere que, de fato, a fase perovskita é formada durante a preparação por reação de combustão não sendo identificada nos difratogramas obtidos à temperatura ambiente (Figura 1b) devido a sua baixa concentração e tamanho de partícula, conforme inicialmente sugerido.

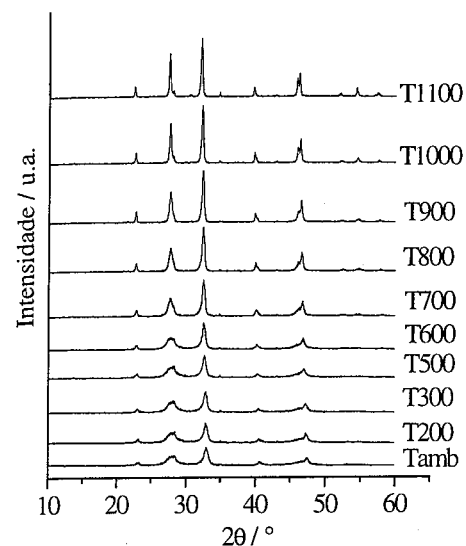


Figura 3. Evolução dos difratogramas da perovskita LaCeCo em função da temperatura.

O aquecimento da amostra provoca sua sinterização e, conseqüentemente, o aumento no tamanho do grão passando, assim, a ser observado pelas análises de DRX. A formação dessa fase perovskita em função do tratamento térmico é pouco provável tendo em vista o comportamento da amostra contendo cério (LaCeCo) discutido anteriormente.

Os valores de área específica são apresentados na Tabela 2. Observa-se uma consistência entre os valores determinados para as amostras efetivamente caracterizadas com a estrutura do tipo perovskita. Esses baixos valores são equivalentes a alguns reportados na literatura para materiais obtidos por técnicas mais convencionais (2.3). No caso da amostra CeSrCo, o valor

obtido é extremamente baixo, sendo condizente com a fácil sinterização da fase predominante de óxido de cério que foi detectada nas condições de síntese.

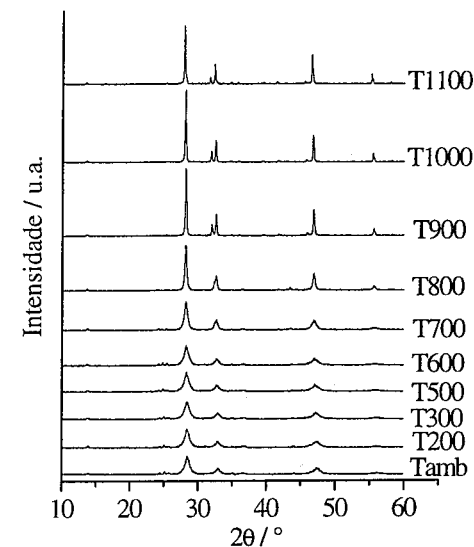


Figura 4. Evolução dos difratogramas da perovskita CeSrCo em função da temperatura.

A mobilidade de oxigênio das perovskitas é uma de suas principais características, e tem incentivado seu uso tanto como catalisadores em reações de oxidação quanto como membranas separadoras de oxigênio (6,7). O oxigênio fornecido por essa estrutura pode estar envolvido diretamente na reação de oxidação sendo, nesse caso, restituído pelo oxigênio admitido na corrente gasosa de alimentação.

Tabela 2. Valores de área específica (S_{BET}) das perovskitas.

Catalisador	S _{BET} / m ² g ⁻¹
LaCeCo	13
CeSrCo	2
LaSrCo	11

Com a finalidade de avaliar tal possibilidade na reação de combustão do metano, as perovskitas preparadas neste trabalho foram submetidas a análises de TPR usando-se o metano como agente redutor. Nesse caso, o

monitoramento do CO₂ formado pela oxidação do metano fornece uma estimativa direta da reatividade da amostra uma vez que não há oxigênio na corrente de alimentação. Os perfis de CO₂ são apresentados na Figura 5.

Diferentes perfis de produção de CO₂ foram obtidos para as amostras em estudo e mostram, claramente, diferentes reatividades em função da fase formada durante a síntese do material. A perovskita LaSrCo (Figura 5a) apresenta um único pico intenso e bem definido em 800°C. Considerando os dados de DRX (Figuras 1c e 2), esse pico de redução está associado à labilidade do oxigênio característico de uma perovskita do sistema cúbico.

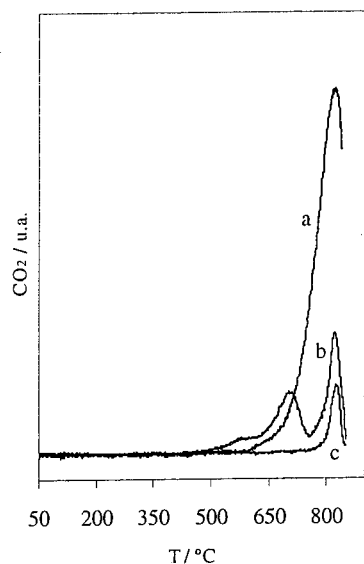


Figura 5. Perfis de TPR com metano: (a) LaSrCo. (b) LaCeCo, (c) CeSrCo.

A amostra LaCeCo (Figura 5b) apresenta dois picos distintos em 715°C e 825°C, além de um pequeno ombro em temperatura mais baixa (~590°C). A ocorrência de dois picos de redução está relacionada à existência de dois tipos de sítios com atividades distintas e é coerente com a presença de duas diferentes fases como revelado por DRX (Figuras 1a e 3). Nesse caso, tendo em vista o perfil da amostra LaSrCo, a primeira redução está, muito provavelmente, associada à reatividade da perovskita cúbica, enquanto que o segundo pico está relacionado à atividade e labilidade do oxigênio da rede do óxido de cério. Com efeito, o CeO₂ apresenta uma estrutura cúbica do tipo fluorita

caracterizada pela sua capacidade de distorção e conseqüente alta capacidade de armazenar e fornecer oxigênio para reações de oxidação (8).

Na Figura 5c pode-se verificar somente um pico de redução a temperaturas elevadas para a amostra CeSrCo, coincidente com aquele observado para a amostra LaCeCo (Figura 5b). A predominância da fase CeO₂ nessa amostra, conforme mostrado por DRX (Figuras 1b e 4), torna claro a relação desse óxido com a oxidação do metano nessa faixa de temperatura.

A atividade global das amostras na combustão do metano foi avaliada pelo acompanhamento da conversão do metano em função da temperatura como mostrado na Figura 6. Deve-se mencionar que CO₂ e água foram os únicos produtos detectados durante toda a reação.

As curvas de conversão são coincidentes em toda a faixa de temperatura para as amostras caracterizadas pela presença da fase perovskita (LaSrCo e LaCeCo). Em contrapartida, o sistema CeSrCo é significativamente menos ativo, com temperatura de ignição em 550°C, cerca de 100°C acima das outras amostras.

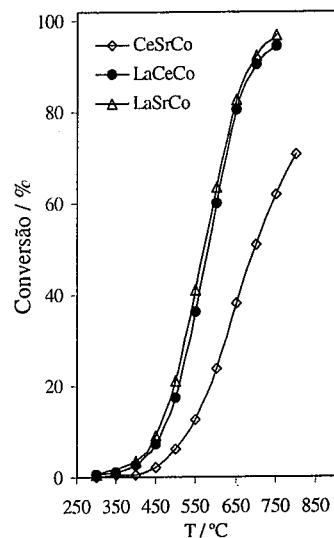


Figura 6. Curvas de conversão do metano em função da temperatura.

Ao contrário do esperado pelos perfis de TPR, os resultados da reação de combustão do metano indicam que a substituição do estrôncio pelo cério na posição A (LaCeCo) não afeta a atividade catalítica global. Deve-se lembrar, entretanto, que as análises de redutibilidade foram conduzidas na ausência de oxigênio, enquanto que

a reação foi estudada em condições ricas em oxigênio (O₂/CH₄ = 4). Assim, o desempenho dessas amostras sugere que, além do oxigênio da estrutura da perovskita, o oxigênio adsorvido também participa da reação no caso do catalisador contendo cério.

Embora o mecanismo da combustão total do metano não seja ainda conhecido em detalhe, e muitos aspectos ainda são amplamente discutidos na literatura, é correntemente aceito que espécies superficiais de oxigênio lábil sejam os sítios mais ativos (3). Todavia, alguns estudos mecanísticos baseados no uso de catalisadores do tipo perovskita sugerem que a oxidação pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, nomeadamente, suprafacial e intrafacial, envolvendo, respectivamente, o oxigênio adsorvido e o oxigênio estrutural (9). Sendo assim, no caso da substituição parcial do La³⁺ por um cátion bivalente, como o Sr²⁺ (LaSrCo), a estabilização do cátion Co⁴⁺ na posição B é favorecida. A reação de oxidação ocorre então através do oxigênio liberado pela rede do catalisador na redução do Co⁴⁺ a Co³⁺ (mecanismo intrafacial). Na obtenção da amostra LaCeCo, por outro lado, a substituição do La³⁺ por um cátion tetravalente (Ce⁴⁺) deve ser compensada ou pela redução de algum Co³⁺ a Co²⁺ ou pela diminuição da concentração de vacâncias aniônicas na estrutura da perovskita (10). Nesse caso, o oxigênio da fase gasosa pode ser adsorvido e reduzido nos sítios Co²⁺ tomando, assim, parte na reação (mecanismo suprafacial).

Esses resultados evidenciam, portanto, a importância da escolha dos cátions a serem introduzidos na posição A da estrutura da perovskita, uma vez que a formação de vacâncias de oxigênio e a adsorção de oxigênio da corrente de reagentes afetam diretamente o desempenho do sistema.

Conclusões

A técnica de combustão permite a obtenção de perovskitas do sistema cúbico. Temperaturas elevadas provocam a transição dessa estrutura cúbica para ortorrômbica na perovskita LaSrCo. A introdução do cério substituindo parcialmente o lantânio na posição A (LaCeCo) promove uma estabilização da estrutura cúbica até temperaturas da ordem de 1100°C.

Os resultados de atividade catalítica indicam que, no caso das perovskitas contendo cério, a reação ocorre via o oxigênio da fase gasosa adsorvido sobre a superfície do catalisador.

Agradecimentos

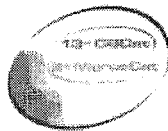
Os autores agradecem ao Instituto de Química da UNICAMP pela realização das análises de difração de raios-X com aquecimento apresentadas neste trabalho.

R.A.P. agradece ao CNPq pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI)/INT (382076/04-4).

Ao CNPq pelo apoio financeiro (CNPq/Universal 473488/2003-5).

Referências Bibliográficas

1. T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 1.
2. J. Kirchnerova, M. Alifanti, B. Delmon, *Appl. Catal. A* **2002**, *231*, 65.
3. M.A. Peña, J.L. Fierro, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1981.
4. M.C. Greca, C. Moraes, M.R., Morelli e A.M. Segadães, *Appl. Catal. A* **2001**, *216*, 267.
5. M.A. Fraga, M.C. Greca, L.C. Appel, in *Utilization of Greenhouse Gases*, R. Mallinson, M. Aresta, L. Chang-Jiu, Eds., American Chemical Society, Chapter 26, 375-385 2003.
6. M.A. Fraga, D.R. Ogando, M.C. Greca in *Anais do 19º Simpósio Iberoamericano de Catalise, Mérida*, 2004.
7. L.V. Mattos, H.P. Souza, F.B. Noronha, F.B. Passos, M.R. Morelli, M.C. Greca *J. Mat. Research* **2004**, *7*, 2.
8. S. Letichevsky, C.A. Tellez, R.R. de Avillez, M.I.P. da Silva, M.A. Fraga, L.G. Appel, *Appl. Catal. B: Environ.* **2005**, *58*, 203.
9. R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.W. Johnson, *Science*, **1973**, *180*, 62.
10. R. Leanza, I. Rossetti, L. Fabbri, C. Oliva, L. Forni, *Appl. Catal. B*, **2000**, *28*, 55.



Combustión de alcanos livianos sobre catalizadores de Pt en distintos soportes

Teresita F. Garetto*, Eduardo Rincón y Carlos R. Apesteguía.

GICIC (Grupo de Investigación en Catálisis e Ingenierías Catalítica), Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica- INCAPE- (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, 3000 Santa Fe, Argentina
tgaretto@fiqus.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la oxidación total de etano, propano y butano sobre catalizadores de platino soportado sobre Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$ y zeolitas KL, HY y HBeta. La actividad intrínseca del Pt para la reacción de combustión se evaluó realizando ensayos catalíticos de conversión en función del tiempo, a temperatura constante. Las propiedades fisicoquímicas, estructurales y texturales de los catalizadores, así como su acidez superficial fue determinada empleando una variedad de técnicas experimentales. La actividad para la combustión de los alcanos C_2-C_4 siguió el orden $Pt/Al_2O_3 < Pt/KL \approx Pt/SiO_2-Al_2O_3 < Pt/HY < Pt/HBeta$. En particular, la actividad del Pt por átomo superficial soportado sobre zeolitas HY y HBeta fue entre 1 y 3 órdenes mayor que soportado sobre alúmina. Este drástico aumento de la actividad metálica no se explica únicamente por la mayor densidad de sitios ácidos que exhiben las zeolitas HY y HBeta. La cantidad de alcanos adsorbidos por m^2 sobre Pt/zeolitas fue significativamente mayor que Pt/ Al_2O_3 y este drástico aumento en la densidad de especies de alcanos adsorbidos puede promover la velocidad de oxidación del alcano. Se propone que el aumento en la actividad de combustión obtenida sobre Pt/zeolitas está asociado con un mecanismo de reacción adicional, donde el alcano se adsorbe en la interfase metal-óxido y reacciona con el oxígeno que proviene por migración desde la fase metálica.

Abstract

The deep oxidation of ethane, propane, and butane was studied over catalysts containing Pt supported on Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$ and zeolites KL, HY, and HBeta. The Pt turnover rate for the combustion reaction was evaluated through conversion versus time catalytic tests carried out at constant temperature. The catalyst physicochemical, structural, and textural properties, as well as their surface acidity were determined by using a variety of experimental techniques. The activity for combustion of C_2-C_4 alkanes was in the order $Pt/Al_2O_3 < Pt/KL \approx Pt/SiO_2-Al_2O_3 < Pt/HY < Pt/HBeta$. In particular, the Pt turnover rate was between 1 and 3 orders of magnitude higher when supported on zeolites HY and HBeta than on alumina. This drastic increase of the metallic activity could not be explained only by the higher density of acid sites on zeolites HY and HBeta. Areal alkane uptakes were significantly higher on Pt/zeolites than on Pt/ Al_2O_3 and this drastic increase in the density of alkane adsorbed species may promote the alkane oxidation rate. It is proposed that the enhanced combustion activity obtained on Pt/zeolites is associated with an additional oxidation pathway from propane adsorbing on the metal-oxide interface region and reacting with oxygen spilled-over from the metal surface.

Introducción

Los catalizadores basados en Pt son reconocidos como los más activos para la oxidación completa de hidrocarburos, excepto en el caso de la combustión de metano donde la bibliografía informa que son más activos los catalizadores a base de Pd (1). En trabajos

previos (2,3,4) hemos estudiado la oxidación catalítica de hidrocarburos tales como benceno, ciclopentano y metano utilizando catalizadores de Pt soportados en alúmina. En particular, investigamos la sensibilidad a la estructura de la reacción y se establecieron probables mecanismos de reacción para cada uno de los reactivos estudiados. En publicaciones más recientes (5, 6) hemos estudiado el efecto del soporte sobre la actividad

intrínseca del Pt para la combustión de propano. Existían trabajos en la literatura (7,8,9) que informaban que la velocidad de oxidación del propano sobre catalizadores basados en Pt era mayor al utilizar soportes ácidos. Estos resultados fueron explicados (9) postulando que el Pt soportado en sólidos ácidos se vuelve más resistente a la oxidación y, por lo tanto, permanece en estado metálico, la cual es la fase activa del Pt en las reacciones de combustión. En estos trabajos se emplearon óxidos ácidos, tales como circonia sulfatada, CeO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , entre otros, pero no se utilizaron zeolitas ácidas. Por esta razón, estudiamos la combustión de propano sobre catalizadores de Pt soportado en zeolitas tales como KL, HY, ZSM5 y HBeta y comparamos su actividad con la de Pt/ Al_2O_3 (5, 6). Se encontró que la actividad intrínseca del Pt sobre zeolitas ácidas era aproximadamente dos órdenes de magnitud superior que la del Pt/ Al_2O_3 . Este aumento notable de actividad no pudo ser explicado únicamente por un efecto de mayor acidez, por lo que postulamos que en los catalizadores Pt/zeolita ácida existía un efecto de confinamiento que aumentaba la presión parcial del propano dentro de los poros de la zeolita y, consecuentemente, aumentaba la velocidad de la reacción de combustión.

En este trabajo hemos profundizado estas investigaciones, utilizando como moléculas reactivas al etano y butano de manera de comparar los resultados con los obtenidos en la combustión de propano. Específicamente, estudiamos la combustión de alcanos de C_2-C_4 utilizando catalizadores de Pt soportado sobre diferentes zeolitas, alúmina y sílice alúmina. Se realizan estudios cinéticos analizando el efecto de las propiedades del soporte, del tamaño de la partícula metálica y del agregado de agua sobre la actividad intrínseca de oxidación del Pt. Los resultados son interpretados considerando la existencia de un mecanismo adicional de oxidación del hidrocarburo en la interfase metal-soporte que se adiciona a la oxidación directa que ocurre sobre el metal

Experimental

Se prepararon por impregnación con $Pt(NH_4)_4(NO_3)_2$ catalizadores de Pt soportado sobre alúmina, sílice-alúmina y zeolitas. En la Tabla 1 se presentan las propiedades físicas de las muestras empleadas en este trabajo. La densidad y fuerza de los sitios ácidos se determinaron por desorción de NH_3 a temperatura programada (TPD). La muestra (200 mg) se pretrató en aire a 773 K durante 1 h, se enfrió luego hasta 373 K y se adsorbió NH_3 , utilizando una mezcla $NH_3(1\%)/He$. A continuación se desorbió el NH_3 calentando a 10 K/min hasta 823 K, en una corriente de He. La detección y cuantificación del NH_3 desorbido se realizó por espectrometría de masas, utilizando un analizador de gases Balzers Omnistar

La dispersión metálica (D_{Pt}) se determinó por quimisorción de H_2 . Las experiencias de adsorción volumétrica se realizaron en un equipo volumétrico convencional y la cantidad adsorbida se determinó por el método de la doble isoterma, según detallado previamente (4). Las áreas superficiales fueron medidas por fisiorción de nitrógeno en su punto de ebullición en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000.

La quimisorción de propano, etano y butano se realizó en un equipo volumétrico estático que opera en condiciones de alto vacío. Las muestras fueron previamente tratadas en aire a 573 K, luego evacuadas y enfriadas hasta temperatura ambiente. La quimisorción del hidrocarburo se efectuó a temperatura ambiente, en el rango de presión 1-20 torr. Los valores de quimisorción de propano en la Tabla 1 corresponden a una presión de 6 torr.

Tabla 1. Características de los catalizadores

Catalizador	S_2 (m^2/g)	% Pt	D_{Pt} (%)	μmol NH_3/m^2	μmol C_3H_8/m^2
Pt/ Al_2O_3	180	0.33	53	0,11	0,035
Pt/ $SiO_2-Al_2O_3$	400	0.30	30	1,20	0,040
Pt/KL	290	0.44	71	0,19	0,420
Pt/HY	440	0.33	30	1,03	0,820
Pt/HBeta	560	0.33	41	0,86	0,900

La combustión de etano, propano y butano se efectuó en un reactor de lecho fijo, empleando una mezcla $HC(0.6\%)/O_2(10.9\%)/N_2(88.5\%)$. El avance de la reacción se siguió por cromatografía gaseosa en línea, utilizando un detector FID y el único producto de reacción detectado, fue el CO_2 el cual fue transformado a CH_4 en un reactor de metanación. La evaluación catalítica de las muestras se hizo a temperatura constante, trabajando siempre a conversiones menores del 10%, obteniéndose los valores de conversión en función del tiempo. Previo a las experiencias de actividad catalítica los catalizadores fueron reducidos en corriente de H_2 a 350 °C, durante una hora.

Resultados

Acidez de los catalizadores

La caracterización de acidez de la serie de catalizadores se hizo mediante desorción a temperatura programada de NH_3 preadsorbido a 373 K (Fig. 1). Los perfiles de TPD de NH_3 sobre Pt/ Al_2O_3 y sobre Pt/KL muestran una sola banda de desorción, entre 433 y 553 K. Como era esperable, los perfiles de TPD de NH_3 de Fig. 1 muestran cualitativamente que las zeolitas ácidas y $SiO_2-Al_2O_3$ contienen una mayor densidad de sitios ácidos fuertes comparando con zeolita KL o Al_2O_3 . En

efecto, sobre los catalizadores Pt/SiO₂-Al₂O₃, Pt/HBeta y Pt/HY el NH₃ desorbe en dos o tres bandas, desde 433 a 803 K.

Las densidades superficiales de NH₃ se obtuvieron por integración y deconvolución de las curvas de TPD; los resultados se presentan en la Tabla 1. Se observa que las

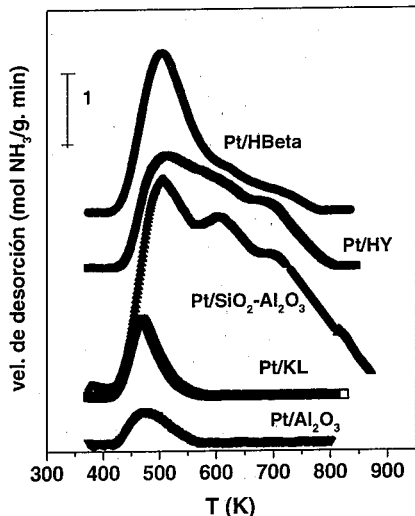


Figura 1. Perfiles de TPD de NH₃

cantidades de NH₃ adsorbidas sobre Pt/HY, Pt/HBeta y Pt/SiO₂-Al₂O₃ fueron significativamente mayores que las correspondientes a Pt/Al₂O₃ y Pt/KL.

Actividad Catalítica

Como es conocido (10), sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃ los alcanos son más fácilmente oxidados cuando mayor es el largo de la cadena. De esta manera, y para realizar los ensayos catalíticos a conversiones menores de 10% se utilizaron diferentes temperaturas de reacción según los reactivos utilizados. Específicamente, se realizaron experiencias de conversión en función del tiempo a temperatura constante, para la combustión de etano (T = 573 K), combustión de propano (T = 523 K) y combustión de butano (T = 438 K). En la Figura 2 se presentan a modo de ejemplo los resultados obtenidos en la combustión de butano, observándose que la conversión se mantiene constante a lo largo de la experiencia. El mismo comportamiento se observó para la combustión de etano y propano, es decir no existe desactivación de los catalizadores durante las experiencias. A partir de las curvas de conversión-tiempo se determinaron las velocidades de reacción iniciales (r₀,

mol h⁻¹ g_{Pt}⁻¹) y las actividades intrínsecas TOF (h⁻¹). Los valores de las actividades intrínsecas para las tres reacciones se presentan en la Tabla 2.

Para los tres hidrocarburos, la actividad de la serie de catalizadores creció siguiendo la siguiente tendencia: Pt/Al₂O₃ < Pt/SiO₂-Al₂O₃ ≅ Pt/KL < Pt/HY < Pt/HBeta. Pero lo que debe destacarse es que la actividad intrínseca

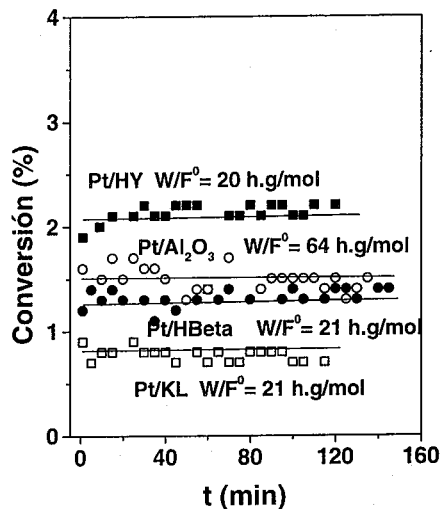


Figura 2. Combustión de butano. T = 438 K

en la combustión de alcanos C₂-C₄ en catalizadores de Pt soportado sobre zeolitas Beta y HY es entre 1 y 3 órdenes de magnitud superior que en el catalizador de Pt/Al₂O₃.

Tabla 2. Actividad catalítica. Valores de TOF (h⁻¹)

Catalizador	Etano	Propano	Butano
Pt/Al ₂ O ₃	198	83	30
Pt/KL	2780	1400	100
Pt/HY	15000	9000	200
Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1390	2800	35
Pt/HBeta	60000	39300	550

Por otra parte, en un trabajo previo (6) informamos que en la combustión de propano sobre una serie de catalizadores de Pt soportado sobre distintos óxidos y zeolitas ácidas, la energía de activación aparente (E_a) y el factor preexponencial (A) aumentan cuando mayor es la actividad del catalizador. Se obtuvieron relaciones

lineales graficando ln A en función de E_a, lo cual indicó que los datos experimentales respondían a una relación Cremer-Constable (11) y existía un fenómeno de compensación positivo. El mismo tipo de efecto de compensación se verificó en este trabajo para la combustión de etano y de butano. Por ejemplo, en la combustión de etano los valores de la energía de activación crecieron desde 19.4 kcal/mol (Pt/Al₂O₃) hasta 34.2 kcal/mol (Pt/HBeta).

Efecto de la dispersión metálica

El efecto del tamaño de cristal de Pt sobre la actividad intrínseca se estudió inicialmente para la combustión de etano y de propano empleando catalizadores de Pt/Al₂O₃. Para ello, se prepararon muestras de Pt/Al₂O₃ conteniendo la misma cantidad de Pt pero con diferente dispersión metálica, i.e. D_{Pt} entre 10 y 60%. Para lograrlo, el catalizador fresco de Pt/Al₂O₃ de la Tabla 1 se sinterizó mediante tratamientos en atmósfera oxidante a temperaturas entre 853 y 923 K.

En la Figura 3 se muestran los valores de TOF (h⁻¹) para las combustiones de etano y propano en función de la dispersión de Pt. En ambos casos, no se modificó sensiblemente el valor de TOF al variar D_{Pt}, lo cual

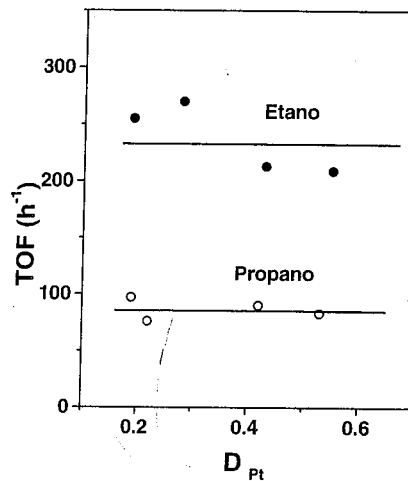


Figura 3. Combustión de etano (573 K) y propano (523 K). Actividad intrínseca en función de D_{Pt}. Pt/Al₂O₃

indica que ambas reacciones son insensibles a la estructura sobre catalizadores de Pt/Al₂O₃.

El efecto de D_{Pt} sobre la actividad intrínseca se investigó también en la combustión de propano, empleando las zeolitas Pt/HY y Pt/HBeta. Para ello, los catalizadores frescos de Pt/HY y Pt/HBeta de Tabla 1 se sinterizaron mediante tratamientos en atmósfera oxidante

con baja concentración de O₂ (≅ 0.2%) a una temperatura de 773 K, durante 4 horas.

En la Tabla 3 se presentan los valores de TOF obtenidos para ambas muestras, frescas y sinterizadas, observándose una leve disminución del TOF cuando aumenta el tamaño de la partícula metálica.

Tabla 3. Efecto de D_{Pt} sobre la actividad. Combustión de propano sobre Pt/HY (T = 523 K) y Pt/HBeta (T = 488 K)

Catalizador	Fresco		Sinterizado	
	D _{Pt} (%)	TOF (h ⁻¹)	D _{Pt} (%)	TOF (h ⁻¹)
Pt/HY	30	10550	15	3900
Pt/HBeta	41	3900	17	2700

Efecto del agregado de agua en la reacción

Con el objeto de estudiar la influencia del agua en la combustión de propano, se realizaron experiencias con y sin agregado de agua en la mezcla reaccionante, determinándose la actividad intrínseca para los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/HY. En la Figura 4, se presentan los resultados de la conversión en función del tiempo para los catalizadores Pt/Al₂O₃ (W/F⁰ = 53 g/mol h) y Pt/HY (W/F⁰ = 1 g/mol h). La concentración de agua utilizada en la alimentación de reactivos, es equivalente a la concentración de agua en la fase gas trabajando a una conversión del 10%. Cualitativamente, en la Figura 4

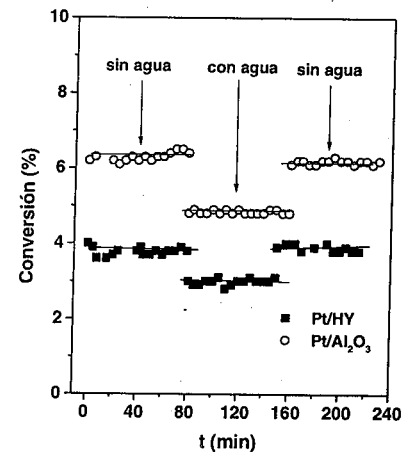


Figura 4. Combustión de propano. Efecto del agregado de agua

se observa el mismo fenómeno sobre ambos catalizadores: cuando se agrega agua a la corriente de reactivos, la conversión disminuye y cuando se corta la alimentación de agua, los valores de conversión recuperan los valores iniciales.

Quimisorción de los hidrocarburos

Los valores de Tabla 1 muestran que la cantidad de propano adsorbida a 6 torr resultó significativamente mayor sobre las distintas zeolitas (la cantidad adsorbida varió entre 0.42 y 0.90 $\mu\text{mol C}_3\text{H}_8/\text{m}^2$) que sobre las muestras de Pt soportado sobre Al_2O_3 o $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (sobre estas muestras, la cantidad adsorbida de propano fue alrededor de 0.040 $\mu\text{mol C}_3\text{H}_8/\text{m}^2$). Similar diferencia cualitativa en las cantidades quimisorbidas fue observada como resultado de las experiencias de quimisorción realizadas utilizando etano y butano.

Discusión

Los valores de Tabla 2 muestran que la actividad intrínseca del Pt soportado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es significativamente mayor que soportado sobre Al_2O_3 . Este resultado es consistente con lo postulado en trabajos previos (8, 9) en el sentido de que la actividad del Pt se incrementaría sobre catalizadores ácidos. Sin embargo, la muestra Pt/KL que presenta una acidez mucho menor que $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 1), exhibe una actividad intrínseca para la combustión de alcanos similar a esta muestra. Por otra parte, los valores de TOF sobre Pt/HY y Pt/HBeta fueron significativamente mayores que sobre $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de tener similar acidez. Estos resultados indican que la elevada actividad que exhiben las muestras Pt/HY y Pt/HBeta para oxidar alcanos $\text{C}_2\text{-C}_4$ no puede ser explicada solamente en términos de la densidad de sitios ácidos superficiales.

Por otra parte, esta diferencia en los valores de TOF no puede atribuirse a un eventual cambio en el tamaño del cristalito de Pt. En efecto, la Fig. 3 mostró que los valores de TOF en la combustión de etano y propano no varían al cambiar la dispersión metálica del catalizador $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ entre 60 y 10 %. Este resultado fue confirmado también sobre las muestras de Pt soportado sobre zeolitas ácidas (Tabla 3). Es decir, la etapa determinante en el mecanismo de la reacción de la combustión de alcanos, que es la abstracción de un átomo de hidrógeno del alcano quimisorbido (3,4), no resulta una reacción demandante sobre el Pt.

Otra posibilidad para explicar la mayor actividad que muestra el Pt soportado sobre zeolitas ácidas respecto de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ es considerar que el mayor poder absorbente de las zeolitas permitiría eliminar inicialmente de la fase gas el agua formada en la reacción y de esta manera proteger al Pt de cualquier tipo de oxidación superficial (que disminuiría su actividad inicial). Sin embargo, nuestros resultados de Figura 4 permiten descartar esta explicación dado que el agregado de agua a la mezcla reaccionante produjo un comportamiento catalítico similar sobre catalizadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y Pt/HY. Es decir, el agregado de agua disminuyó en ambos casos la conversión de propano, como es de esperar dado que la

reacción de combustión de hidrocarburos es orden negativo respecto del agua (12).

Por otra parte, los valores de quimisorción de propano por m^2 (columna 6, Tabla 1) resultan similares para $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mientras que para catalizadores de Pt/zeolitas es significativamente mayor. Un drástico aumento de la densidad de especies propano adsorbidas durante la reacción puede promover la velocidad de oxidación del alcano y esto podría explicar los altos valores de TOF observados para los catalizadores de Pt/zeolita. Específicamente, proponemos que en los catalizadores de Pt/zeolita las especies de alcano adsorbidas en la interfase metal-óxido reaccionan con el oxígeno atómico proveniente por migración superficial desde el Pt. Este mecanismo de reacción adicional sería importante desde el punto de vista cinético sólo sobre Pt/zeolitas, debido a la elevada densidad de especies de propano adsorbidas en el soporte. Los valores de TOF más elevados obtenidos en la combustión de alcanos para las muestras Pt/HY y Pt/HBeta comparados con el de la $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es consistente con el hecho de que las cantidades adsorbidas de alcano sobre las zeolitas ácidas fueron mayores que sobre alúmina y sílice-alúmina. En el mecanismo principal de oxidación sobre el Pt, la etapa determinante de la velocidad de reacción es la quimisorción disociativa del alcano sobre el Pt con la ruptura del enlace C-H más débil, seguida por su posterior interacción con los átomos de oxígeno adsorbido sobre sitios adyacentes. En un mecanismo de oxidación paralelo, el alcano se adsorbe y activa sobre los sitios superficiales en la interfase metal-óxido y reacciona con el oxígeno que proviene del Pt vía spill-over. La oxidación de alcanos a través de este mecanismo sería promovida aumentando la densidad de moléculas del alcano en la interfase. De esta manera, la superior performance de los catalizadores Pt/zeolitas es consistente con el hecho de que estos catalizadores son los que exhiben la mayor capacidad de adsorción de alcanos de los catalizadores investigados en este trabajo.

Conclusiones

La actividad intrínseca en la combustión de alcanos $\text{C}_2\text{-C}_4$ sobre catalizadores de Pt sigue el orden: $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt/KL} \cong \text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Pt/HY} < \text{Pt/HBeta}$. La actividad del Pt por átomo superficial es entre 1 y 3 órdenes mayor soportado sobre zeolitas HY y HBeta que soportado sobre alúmina. Esta drástico aumento de la actividad metálica no es debido a una diferencia en la dispersión metálica ni tampoco provocado por la mayor capacidad absorbente de las zeolitas respecto de la alúmina. Tampoco puede ser explicado únicamente por la mayor densidad de sitios ácidos que exhiben las zeolitas HY y HBeta.

Las cantidades de alcano adsorbidas sobre Pt/zeolitas son significativamente mayores que sobre $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y

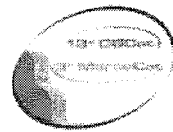
$\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y este drástico aumento en la densidad de especies de alcano adsorbidas puede explicar la superior actividad para la combustión que muestra el Pt soportado sobre zeolitas. Proponemos que el aumento de la concentración de moléculas adsorbidas del alcano vuelve cinéticamente importante un camino adicional de oxidación que ocurre en la interfase metal-soporte entre el alcano adsorbido y el oxígeno atómico que migra desde el Pt.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe y al CONICET (Argentina) por el apoyo económico de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- (1) P. Gélin, M. Primet, Appl. Catal. B: Environmental 39 (2002) 1.
- (2) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, Catal. Today 62 (2000) 189.
- (3) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. B: Environmental 32 (2001) 83.
- (4) T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, in A. Corma, F. Melo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Ed.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol.130, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 575.
- (5) T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía, Proc. 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, Mexico, 193, 2003.
- (6) T.F. Garetto, E. Rincón, C.R. Apesteguía, Appl. Catal. B: Environmental 48 (2004) 167.
- (7) Y. Yasawa, H. Yhosida, S. Komai, T. Hattori, Appl. Catal. A: General 233 (2002) 113.
- (8) H. Wu, L. Liu and S. Yang, Appl. Catal. A: General 211 (2001) 159.
- (9) Y. Yazawa, N. Kagi, S. Komai, A. Satsuma, Y. Murakami, T. Hattori, Catal. Lett. 72 (2001) 15.
- (10) Yun-Fang Yu, Yao, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 1980, 293.
- (11) F.H. Constable, Proc. Roy. Soc. (London) 108 (1925) 355
- (12) J.J. Spivey, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2165.



Combustión de hollín usando Co,Ba,K/ZrO₂ como catalizador.

Ezequiel David Banús, María Alicia del Huerto Ulla, Eduardo Ernesto Miró y Viviana Guadalupe Milt*

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL - CONICET), Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: vmilt@fiqus.unl.edu.ar.

Resumen-Abstract

El sistema catalítico Co,Ba,K/ZrO₂ mostró buena actividad catalítica para la combustión de hollín diesel. El sólido es principalmente compuesto por las fases ZrO₂ monoclinica, BaCO₃, Co₃O₄ y KNO₃. Experimentos llevados a cabo con diferentes relaciones hollín/catalizador comprendidas entre 1:10 y 1:20 mostraron las mismas velocidades de combustión, lo que indica un buen contacto hollín/catalizador. La presencia de NO incrementa la velocidad de combustión de hollín, siendo los órdenes cinéticos con respecto a la concentración de NO una función de la temperatura (0,33 y 0,43 para T=200°C y T=250°C, respectivamente).

The Co,Ba,K/ZrO₂ catalytic system proved to be a good catalyst for diesel soot combustion. The solid is mainly composed of monoclinic ZrO₂, BaCO₃, Co₃O₄ and KNO₃ phases. Experiments with different soot/catalyst ratios between 1:10 and 1:20 showed the same combustion rates, indicating a good soot/catalyst contact. The presence of NO increases the soot combustion rate, the kinetic order with respect to the NO concentration being a function of temperature (0.33 and 0.43 for T=200°C and T=250°C, respectively).

Introducción

Los principales contaminantes emitidos por motores diesel son las partículas de hollín y los óxidos de nitrógeno. Para la eliminación de partículas, la tecnología más conveniente es el uso de filtros (1). Una alternativa para la regeneración de los mismos es la combustión de las partículas promovida por un catalizador depositado en las paredes del filtro. En la bibliografía se reportan catalizadores en base a óxidos (2) y sales fundidas (3,4) que promueven el contacto hollín-catalizador. Los catalizadores que están siendo testeados a nivel experimental requieren de combustibles de muy bajo contenido de azufre, dado que consisten en un metal noble que oxida el NO a NO₂ y éste último reacciona con las partículas de hollín retenidas en un filtro. La presencia de azufre en el combustible desactiva estos sistemas (5). La ventaja de los catalizadores en estudio en este trabajo es que los elementos utilizados no son tan sensibles a la presencia de azufre. De modo que en el presente trabajo se estudia la cinética de la reacción de combustión de hollín en presencia de O₂ y NO con el objetivo de eliminar simultáneamente ambos contaminantes.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda usando ZrO₂ como soporte y soluciones 0,1M de Ba(ac)₂, KNO₃ y Co(ac)₂. Las

soluciones se mezclaron en las proporciones adecuadas de modo de obtener catalizadores con una composición final de 12%p Co, 16%p Ba y 7%p K. La suspensión se evaporó con agitación continua hasta obtener una pasta que se secó en estufa a 120°C por 24 h. El sólido final se obtuvo por calcinación en corriente de aire a 500°C durante 2 h. La denominación adoptada para los catalizadores fue: Co,Ba,K/ZrO₂.

Caracterización

Sortometría: Se utilizó un equipo Quantachrome Nova 1000, desgasando las muestras a 200°C durante 2 h previo a la determinación de la superficie específica.

Difracción de rayos X (XRD): Se utilizó un equipo Shimadzu XD-D1 con monocromador, trabajando con un voltaje de 30 kV y una corriente de 40 mA. El equipo se operó en modo continuo, a una velocidad de barrido de 1°/min.

Espectroscopía infrarroja (FTIR): Se empleó un equipo Shimadzu modelo 8101M. Las muestras se diluyeron en KBr (aproximadamente al 1%) y las pastillas se prepararon por prensado, acumulando 40 scans por muestra.

Espectroscopía Láser Raman (LRS): Se utilizó un equipo Jasco modelo TRS-600SZ-P, con fuente láser de Argón de longitud de onda igual a 514,5 nm.

Quemado de hollín

Para la evaluación de los catalizadores en la combustión catalítica de hollín se utilizó un equipo de flujo con un reactor de cuarzo en el cual se introdujeron 50 mg de catalizador y se alimentó con una corriente gaseosa consistente en x% NO (x se varió entre 0 y 5%), 18% O₂ y balance de He (caudal total 20 ml/min). Los caudales se controlaron con controladores de flujo másico MKS. Las experiencias se realizaron en forma isotérmica o con temperatura programada (empleando en este caso una velocidad de calentamiento de 5°C/min). Mediante dos válvulas Valco (de 16 loops) se almacenaron las muestras para su posterior análisis por cromatografía gaseosa. Para ello se empleó un cromatógrafo marca Shimadzu modelo GC-9A, con celda de conductividad térmica (TCD) y columna empacada Porapak Q. Se utilizaron diferentes relaciones hollín/catalizador (1/1, 1/5, 1/10, 1/15 y 1/20), realizando las mezclas hollín/catalizador en un mortero de ágata durante 3 minutos.

Resultados y Discusión

Caracterización

Mediante sortometría se determinó que la superficie específica del catalizador en estudio fue 42 m²/g.

Mediante Difracción de rayos X se encontró que las fases cristalinas presentes en el sólido calcinado, además del soporte (ZrO₂ monoclinica), eran BaCO₃ (2θ = 41,9°; 42,9°; 43,8°; 44,8° y 46,8°) y Co₃O₄ (2θ = 36,6°; 38,3°) (ver Tabla 1).

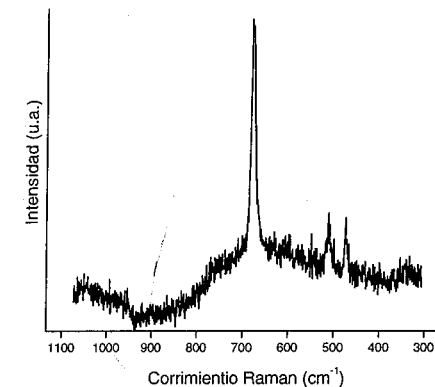


Figura 1. Espectro Raman del catalizador Co,Ba,K/ZrO₂.

Tabla 1. Caracterización del sistema Co,Ba,K/ZrO₂ calcinado.

Catalizador	Fases cristalinas (XRD)	Especies (FTIR)
Co,Ba,K/ZrO ₂	ZrO ₂ monoclinica, BaCO ₃ , Co ₃ O ₄	ZrO ₂ , BaCO ₃ ^a , Co ₃ O ₄ y KNO ₃

^a Trazas.

El espectro infrarrojo del catalizador en estudio mostró la presencia de KNO₃ (1433 (s), 1384 (s), 1354 (sh), 1273 (sh) y 826 (m) cm⁻¹), Co₃O₄ (670 y 570 cm⁻¹). Además se observaron señales de baja intensidad asociadas a la presencia de BaCO₃ a nivel de trazas (1437 (s), 1059 (w), 858 (m) y 694 (m) cm⁻¹).

El espectro Raman del catalizador (Figura 1) muestra claramente la presencia de Co₃O₄ en el catalizador (bandas a 693, 612, 523 y 486 cm⁻¹). Aunque la banda de 612 cm⁻¹ es muy débil, la presencia de Co₃O₄ queda determinada por las señales principales.

Estos resultados indican que durante el proceso de calcinación a 500°C la sal de cobalto agregada (Co(ac)₂) se descompuso totalmente, formándose el óxido cobaltoso-cobáltico; la sal de Ba agregada (Ba(ac)₂) se descompuso parcialmente hasta BaCO₃ mientras que el KNO₃ agregado permaneció como tal. Esto está de acuerdo con resultados publicados anteriormente en nuestro grupo de trabajo (6), donde se encontró que recién por encima de los 600-700°C comenzaba a descomponerse el KNO₃.

La idea del empleo de este sistema compuesto se basa en que sea efectivo tanto para la combustión catalítica de hollín (resultados que se presentan en este trabajo) como para la retención de NO_x (trampas de NO_x, resultados que no se presentan en este trabajo). De este modo, el soporte ZrO₂ se eligió por su capacidad de retención de óxidos de nitrógeno a baja temperatura (7), el Ba se agregó por su conocida capacidad de formar Ba(NO₃)₂ a elevada temperatura (8), el Co (metal de transición) se agregó por sus propiedades redox que favorecen las reacciones de combustión (9) y el K porque se sabe que mejora la actividad catalítica para la combustión de hollín, aunque el mecanismo a través del cual lo hace aún no está completamente claro (10).

Combustión catalítica de hollín

Si consideramos la velocidad de combustión del hollín como:

$$[1] \quad \frac{d(CO_2)}{dt} = k_g(NO)^b(O_2)^c$$

Donde:

- (NO) → es la concentración de NO,
- (O₂) → es la concentración de oxígeno,
- b → es el orden de reacción con respecto al NO,
- c → es el orden de reacción con respecto al O₂ y
- k_g incluye la funcionalidad con la masa de las partículas de carbón.

Tomando puntos donde la evolución de CO₂ es poca, se puede considerar a la masa de carbón constante y a (O₂) también constante (ya que se encuentra en exceso), de modo que la ecuación [1] se transforma en:

$$[2] \quad r = k'(NO)^b$$

Siendo r la velocidad de reacción, definida como la derivada del número de moles de carbón respecto al tiempo:

$$[3] \quad r = \frac{dnc}{dt}$$

Ahora si consideramos que:

$$[4] \quad nc = \int_0^t F(CO_2)dt \quad \frac{dnc}{dt} = F(CO_2)$$

$$[5] \quad r = k'(NO)^b = F(CO_2)$$

Se observa que la velocidad de reacción puede calcularse del producto entre la concentración de CO_2 (mol/cm^3) y el flujo volumétrico total.

Donde:

- $F \rightarrow$ es el flujo total.
- $(CO_2) \rightarrow$ es la concentración de dióxido de carbono.
- $(NO) \rightarrow$ es la concentración de NO y
- k' y $b \rightarrow$ son constantes.

Por lo que:

$$[6] \quad \ln r = \ln k' + b \ln(NO)$$

En la Figura 2 se grafica la cantidad de CO_2 desprendida en función de la temperatura para diferentes relaciones hollín - catalizador. Como es esperable, el pico de mayor área corresponde a la relación 1:1, siendo la temperatura del máximo 350°C (debe aclararse que éste es un pico asimétrico, con cola hacia bajas temperaturas y que no se mostró la gráfica completa para poder apreciar mejor las diferencias para concentraciones

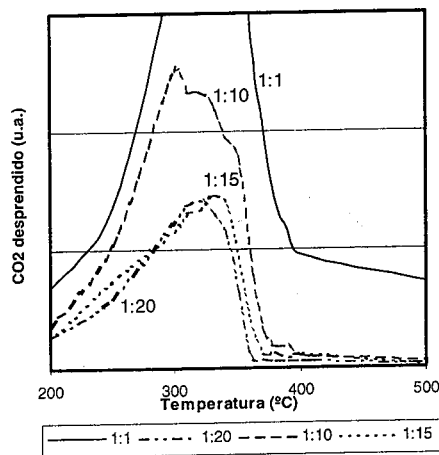


Figura 2. Efecto de la relación hollín - catalizador en la velocidad de combustión de hollín.

mayores de catalizador). Para las relaciones hollín - catalizador comprendidas entre 1:10 y 1:20 los máximos de temperatura de quemado son aproximadamente 310-

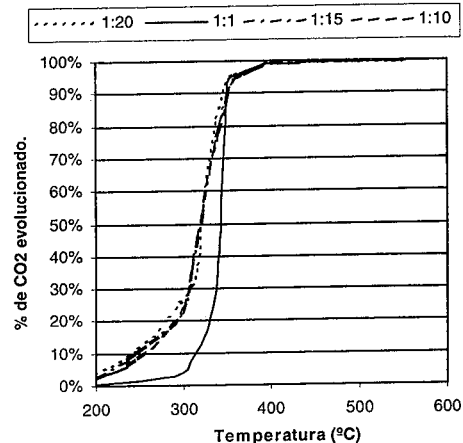


Figura 3. Efecto de la relación hollín - catalizador en la conversión de hollín calculada a partir de los datos de la Fig. 2.

320°C. La temperatura de quemado no catalítica de hollín es próxima a los 600°C (11), lo que muestra que el catalizador empleado reduce significativamente dicha temperatura.

La Figura 3 muestra un resultado importante ya que se aprecia que la conversión de hollín en función de la temperatura no se modifica con la relación hollín - catalizador en un amplio rango de concentraciones. Esto indica que existe una baja limitación física en el contacto hollín - catalizador, y esto estaría asociado a la movilidad superficial otorgada por el potasio que se determinó mediante XPS (12), que favorece el contacto hollín - catalizador. La importancia del contacto entre el catalizador y las partículas carbonosas radica en que la eliminación del hollín ocurre en el denominado punto triple, donde se hallan en contacto el hollín, el catalizador y los reactivos gaseosos.

En la Figura 4 se observan las curvas de quemado de hollín manteniendo la relación hollín:catalizador = 1:20 y variando la composición de alimentación al reactor. Se alimentó el reactor con una corriente consistente en $O_2(18\%) + NO(x\%) + He$ (balance), donde "x" tomó los valores 0%, 0,5%, 2%, 3%, 4% y 5%. En la Figura 4 solamente se presentan las curvas correspondientes a los porcentajes 0%, 0,5%, 4% y 5% para mayor claridad de la figura. Sin embargo, la Figura 5, se construyó a partir de todos los datos obtenidos de conversión de CO_2 vs

temperatura correspondientes a las temperaturas 200°C y 250°C, considerando todos los valores de "x" estudiados.

Se puede observar que la temperatura máxima de quemado va disminuyendo a medida que se incrementa la concentración de NO, lo cual concide con resultados encontrados por otros autores.

En la Figura 5 se muestran los resultados del ploteo de $\ln r$ vs $\ln(NO)$ (ver ecuación [6]), para los puntos correspondientes a 200°C y 250°C, que es donde se cumplen las condiciones que se consideraron más arriba para simplificar la ecuación. Analizando estos resultados obtuvimos un valor de b de 0,33 para 200°C y de 0,43 para 250°C (siendo los coeficientes de correlación 0,7 y 0,8, respectivamente). Aunque la correlación de estos datos no es muy buena, estos resultados sirven como

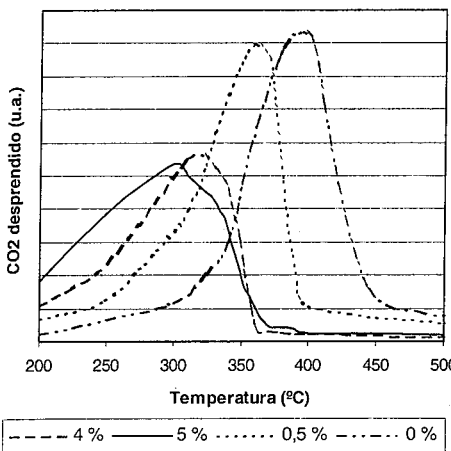


Figura 4. Efecto de la concentración de NO sobre la combustión de hollín.

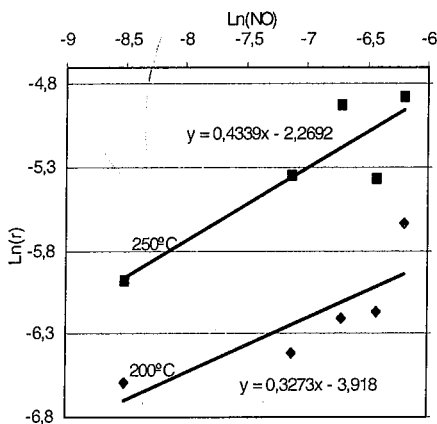


Figura 5. Cálculo del orden de reacción con respecto al NO.

punto de partida para un futuro estudio completo y sistemático.

La reacción en estudio es compleja (requiere de un triple punto de contacto gas - hollín - catalizador) y por lo tanto evaluar la existencia de posibles limitaciones difusivas resulta muy complejo. No conocemos que se haya reportado en la bibliografía un estudio de este tipo, por lo que los parámetros cinéticos calculados son globales y no se puede descartar la influencia de fenómenos difusivos.

Conclusiones

El catalizador $Co,Ba,K/ZrO_2$ es activo para la combustión de hollín diesel mostrando un pico de máxima velocidad de combustión en 400°C en ausencia de NO. Cuando se introduce NO (0,5 a 5%) la temperatura del pico disminuye notablemente, llegando a 300°C para el mayor contenido de NO en la corriente de alimentación. Los órdenes cinéticos con respecto a la concentración de NO son función de la temperatura (0,33 y 0,43 para $T=200^\circ C$ y $T=250^\circ C$, respectivamente). El catalizador está compuesto principalmente por las fases ZrO_2 monoclinica, $BaCO_3$, Co_3O_4 y KNO_3 . Experimentos llevados a cabo con diferentes relaciones hollín/catalizador comprendidas entre 1:10 y 1:20 mostraron las mismas velocidades de combustión, lo que indica un buen contacto hollín/catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero recibido de UNL, CONICET y ANPCyT. También se agradece a la Agencia Internacional de Cooperación de Japón (JICA) por la donación de los equipos DRX, FTIR, LRS y Sortómetro, usados para la caracterización de los materiales en este trabajo.

Referencias Bibliográficas

- (1) D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Chem. Eng. Sci. **2003**, 58, 951.
- (2) S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiyama. Appl. Catal. B: Environmental **2002**, 37, 309.
- (3) G. Saracco, V. Serra, C. Badini, V. Specchia, Ind. Eng. Chem. Res. **1997**, 36, 2051.
- (4) S. J. Jelles, B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, Stud. Surf. Sci. Catal. **1998**, 116, 667.
- (5) P. Hawker, N. Myers, G. Güthwohl, H. Th. Vogel, B. Bates, L. Magnusson, P. Bronnenberg. Experience with a new particulate trap technology in Europe. SAE paper 970182, 1997.
- (6) V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró, Thermochim. Acta **2003**, 404 (1-2), 177.
- (7) M. Machida, A. Yoshii, T. Kijima, Int. J. Inorg. Mat. **2000**, 2, 413.

- (8) V. G. Milt, C. A. Querini, E. E. Miró, M. A. Ulla, J. Catal. **2003**, 220, 424.
 (9) M. F. M. Zwinkels, S. G. Järås, P. G. Menon, Catal. Rev. – Sci. Eng. **1993**, 35 (3), 319.
 (10) H. An, C. Kilroy, P. J. McGinn, Catal. Today **2004**, 98, 423.
 (11) E. E. Miró, C. A. Querini, *Eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno en efluentes de motores diesel*. Ediciones CYTED, 28015 Madrid, España, **2001**. Subprograma V: Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la Región Iberoamericana, 139-144.
 (12) C. A. Querini, L. M. Cornaglia, M. A. Ulla, E. E. Miró, Appl. Catal. B: Environmental **20** (1999) 165.



Decomposição Fotocatalítica do Corante Alimentício Amarelo Crepúsculo na Presença de TiO₂

Roberta Eletizia Rigoni¹, Caroline De Marco¹, Sílvia Egues¹ e Marco Di Luccio^{1*}

¹Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões-Campus de Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000, Erechim, RS. E-mail*: diluccio@uricer.edu.br

Resumo-Abstract

O presente trabalho investigou a adsorção e a decomposição fotocatalítica do azo-corante alimentício amarelo crepúsculo (C₁₆H₁₀N₂O₇S₂Na₂) na presença de TiO₂ em soluções aquosas, com o objetivo final de avaliar a remoção de corantes de efluentes de indústrias de balas. Foram avaliadas diferentes concentrações do corante em solução aquosa, a temperatura constante de 30°C, utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 watts) como fonte de irradiação UV-Vis para as reações fotocatalíticas. O progresso da adsorção bem como o da fotocatalise do corante foi acompanhado por espectrofotometria. Com relação à adsorção os resultados mostraram que a concentração de equilíbrio é atingida após uma hora de contato, sendo que a concentração de saturação é cerca de 1,23×10⁻³ g·mol.L⁻¹. Os dados experimentais de adsorção ajustaram-se ao modelo de BET. Os resultados referentes à decomposição fotocatalítica mostraram que é possível se obter remoção de cor de até 100% nas concentrações estudadas. A linearidade do gráfico semi-log das concentrações iniciais de corante *versus* o tempo sugeriu uma reação de pseudo-primeira ordem. Observou-se um efeito significativo da concentração inicial do corante no processo de fotocatalise.

This work studied the adsorption and photocatalytic decomposition of the food azo-dye sunset yellow (C₁₆H₁₀N₂O₇S₂Na₂) in aqueous solutions using TiO₂ as photocatalyst. The main objective of the work was to evaluate color removal from candy industry wastewaters. Different concentrations of the dye in aqueous solutions were tested at constant temperature (30°C), using a mercury vapor lamp (125 W) as UV-Vis radiation source to photocatalytic reactions. The evolution of adsorption and photocatalytic degradation of the dye were followed by spectrophotometry. Adsorption results showed that equilibrium concentration in the solutions is reached after 1 hour of contact with the catalyst and the saturation concentration of dye is 1.23×10⁻³ g·mol.L⁻¹. Experimental data were fitted to BET model. The results concerning photocatalytic degradation of the dye showed that it is possible to obtain up to 100% of color removal in the concentration range investigated. The semi-log plot of dye initial concentration *versus* time was linear, suggesting apparent first order reaction. The dye initial concentration had a significant effect on the photocatalytic process.

Introdução

As atividades industriais vêm causando grandes problemas devido à geração e acúmulo de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. A eliminação desses produtos tóxicos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscar novas técnicas e ferramentas mais eficientes para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes gasosos e líquidos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental.

As indústrias alimentícias destacam-se por produzirem uma grande quantidade de efluentes líquidos que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. As indústrias produtoras de balas e confeitos contêm em

seus efluentes compostos coloridos, em função da presença de inúmeros corantes utilizados durante as etapas do processamento. O Brasil está entre os grandes produtores mundiais de balas e confeitos (3^o lugar), segundo dados da ABICAB, e produziu 463 mil toneladas em 2002. Como matérias-primas utilizam-se açúcar, gordura, aromas, acidulantes e um mistura de corantes e pigmentos. Estes últimos têm a finalidade de dar uma boa aparência ao produto, aumentando a atratividade e aceitabilidade do consumidor. Pode-se, então, ter uma idéia do volume de efluentes líquidos gerados neste tipo de indústria, contendo altas cargas de compostos orgânicos e fortemente coloridos. O efluente "colorido" pode ser altamente interferente nos processos de fotossíntese nos rios e lagoas. Mesmo em concentrações baixas, os corantes podem causar uma

grande mudança na coloração dos rios, diminuindo a transparência da água e impedindo a plena penetração da radiação solar, provocando graves alterações no ecossistema aquático nas imediações da descarga (1).

Os processos biotecnológicos convencionais muitas vezes não são capazes de degradar estes compostos, uma vez que os corantes em sua maioria são derivados de moléculas aromáticas, de difícil degradação, causando inibição ou paralisação do metabolismo de certos microorganismos (2,3). Deste modo, novos processos alternativos para o tratamento de efluentes vêm despertando grande interesse na área científica, dentre os quais destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que estão baseados na formação de radicais hidroxila (OH^{*}), um agente altamente oxidante (4). Esses radicais podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo a sua degradação ou a total mineralização a CO₂ e H₂O. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como catalisador tem recebido grande atenção, principalmente nas duas últimas décadas (5,6,7).

Quando o catalisador (um semicondutor) da reação recebe iluminação, seja por radiação UV ou radiação solar, os elétrons são excitados e passam da banda de valência para a banda de condução. Com a mudança do nível energético do elétron formam-se pares (elétron/lacuna) de redução e oxidação simultâneos (8). Nestes pares podem ser oxidados e reduzidos uma série de compostos. Muitos semicondutores podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação/redução mediados pela luz, como: TiO₂, CeO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, Fe₂O₃ e outros. Dentre estes, o TiO₂-anatásio tem sido o mais estudado devido à sua fotossensibilidade, largo *bandgap* (3,2 eV), natureza não tóxica e estabilidade em ampla faixa de pH (9,10).

A aplicação eficiente da fotocatalise com UV/TiO₂ na degradação de corantes tem sido bastante estudada e várias classes de corantes já foram abordadas, incluindo antraquinônicos, heteropoliaromáticos e azóicos (11,12). No caso de azo corantes, Karkmaz *et al.* (2004) reportaram a completa mineralização do carbono orgânico do corante amaranto a CO₂ (13). Os heteroátomos de enxofre foram convertidos em íons SO₄²⁻, enquanto o grupo azo central -N=N- foi transformado em N₂.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a descoloração de soluções aquosas do azo-corante amarelo crepúsculo (C₁₆H₁₀N₂O₇S₂Na₂), usado em balas e confeitos, em uma unidade de reação fotocatalítica na presença de TiO₂ suspenso sob irradiação UV-Vis. Estudos de adsorção foram realizados para observar a capacidade do TiO₂ de agir como adsorvente e verificar o tempo para se alcançar o equilíbrio de adsorção. A estrutura do corante amarelo crepúsculo é mostrada na Figura 1.

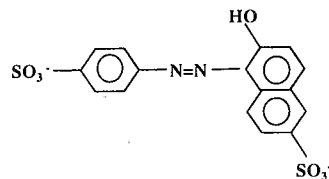


Figura 1. Estrutura química do corante amarelo crepúsculo.

Experimental

Material

O TiO₂ comercialmente disponível (Degussa P-25) foi utilizado como fotocatalisador sem qualquer tratamento adicional. Este apresenta-se principalmente na forma anatásio (80% anatásio e 20% rutilo em massa), possui área superficial BET de 50 m²/g e tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm (14). O corante alimentício amarelo crepúsculo C₁₆H₁₀N₂O₇S₂Na₂ (Roha Dyechem Ltd.), massa molar = 452,37, foi usado como corante modelo.

O acompanhamento dos experimentos de adsorção e de degradação fotocatalítica do corante foi feito em um espectrofotômetro UV/Vis (Agilent 8453). Antes das análises, as amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 10 minutos. Foram feitas curvas de calibração baseadas na Lei de Beer-Lambert (15) relacionando a absorbância à concentração do corante. Antes dos testes de adsorção e fotocatalise, preparou-se uma solução teste, com concentração de 1,0x10⁻³ gmoL⁻¹, com o objetivo de obter a sua absorbância máxima. Foram realizadas réplicas de todos os experimentos sendo que o erro experimental não ultrapassou a margem de 10%.

Estudo da Adsorção

A isoterma de adsorção do corante amarelo crepúsculo foi determinada utilizando 100 mL de solução aquosa do corante em uma faixa de concentração inicial variando de 2,5x10⁻⁵ gmoL⁻¹ a 4,0x10⁻⁴ gmoL⁻¹, com 0,2 g de TiO₂. Os experimentos foram conduzidos em um reator de vidro encamisado acoplado a um banho termostático ajustado para manter a temperatura constante em 30°C, em ausência de luz, por um período de 12 horas. A agitação constante foi assegurada por um agitador magnético. O número de moles de corante adsorvido foi determinado pela seguinte equação:

$$n = \frac{V \Delta C}{M} \quad (1)$$

Sendo *n* o número de moles do corante adsorvido por grama de TiO₂ (gmo/g), ΔC é o decréscimo na concentração do corante (gmoL⁻¹), *M* é a massa de TiO₂ (g) e *V* é o volume da solução de corante (L).

Estudo Fotocatalítico

Utilizou-se o mesmo aparato experimental do estudo de adsorção. A irradiação na faixa do ultravioleta e visível foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 watts posicionada acima do reator de vidro. Os testes de degradação foram realizados na presença de 0,2 g de TiO₂ suspenso em 100 mL de solução aquosa contendo o corante alimentício amarelo crepúsculo nas mesmas concentrações utilizadas nos testes de adsorção. Os experimentos foram conduzidos a 30°C e o pH da solução foi mantido livre entre 5-6,5.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra o espectro de absorbância do corante amarelo crepúsculo. A região do espectro de absorção escolhida para a realização deste trabalho foi a de 480 nm, onde ocorre o pico de absorção e que se encontra na região do visível.

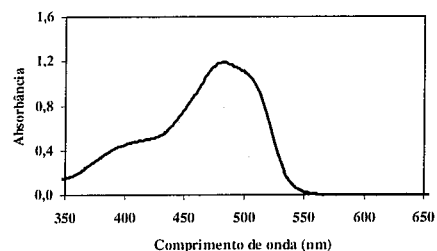


Figura 2. Espectro da absorbância do azo-corante amarelo crepúsculo.

Estudo da Adsorção

As cinéticas de adsorção para o corante amarelo crepúsculo estão representadas nas Figuras 3 e 4 para diferentes concentrações iniciais do corante. Pode-se observar na Figura 3 que, qualquer que seja a concentração inicial do corante, o estado estacionário da adsorção foi alcançado após 1 hora de contato.

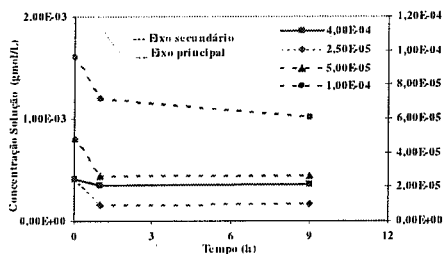


Figura 3. Cinética de adsorção do corante amarelo crepúsculo sobre TiO₂. Condições: T = 30°C, M_{TiO2} = 0,2 g e V = 100 mL.

A literatura mostra que o pH do meio reacional pode influenciar a adsorção de um corante. Ele interfere simultaneamente no estado superficial da titania e no estado de ionização da molécula do corante (11). Para pH's maiores do que o ponto isoeletrico da titania, observado em torno de pH 6,0 (16), a superfície torna-se negativamente carregada. O oposto ocorre para pH's menores que 6,0. Considerando que o amarelo crepúsculo é um corante negativamente carregado devido à sua função -SO₃⁻ e que, nos experimentos realizados neste trabalho, o pH variou entre 5,0 e 6,5, pode-se dizer que entre pH 5,0 e 6,0 houve um efeito positivo à adsorção (superfície positiva e corante negativo) e entre pH 6,0 e 6,5 não houve (superfície negativa e corante negativo). Possivelmente, velocidades de adsorção mais rápidas poderiam ser obtidas se pH's mais baixos fossem praticados.

A Figura 4 mostra o decaimento das concentrações de corante normalizadas pelas concentrações iniciais *versus* o tempo. Pode-se observar que a capacidade de adsorção foi maior para menores concentrações iniciais do corante em solução.

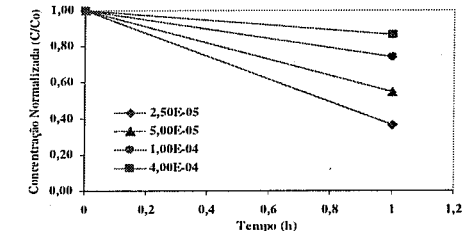


Figura 4. Decaimento das concentrações normalizadas do corante amarelo crepúsculo por adsorção em TiO₂. Condições: T = 30°C, M_{TiO2} = 0,2 g e V = 100 mL.

A Figura 5 apresenta a isoterma de adsorção do corante amarelo crepúsculo em TiO₂. O número de moles de corante adsorvido por grama de catalisador (*n*) foi plotado contra a concentração de equilíbrio das soluções de corante (C_e).

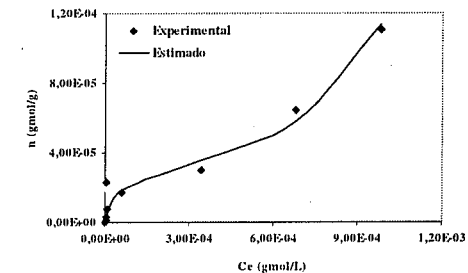


Figura 5. Isoterma de adsorção do corante amarelo crepúsculo em TiO₂. Condições: T = 30°C, M_{TiO2} = 0,2 g, V = 100 mL, tempo de contato 1 h.

Observa-se que a isoterma de adsorção segue um modelo típico de BET, o qual assume que as camadas das moléculas são adsorvidas sobre moléculas previamente adsorvidas. A Figura 5 mostra que houve uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo ajustado ($r^2 = 0.942$). A isoterma de BET é representada pela equação 2:

$$n = \frac{bKC_e}{(C_s - C_e)[1 + (K-1)(C_e/C_s)]} \quad (2)$$

A partir dos dados das Figuras 3 e 5 determinaram-se os parâmetros da equação 2: a cobertura da monocamada por unidade de massa de adsorvente b (gmol/g), a constante de adsorção K e a concentração do soluto na saturação de todas as camadas C_s (gmol.L⁻¹). Estes valores estão reportados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros de adsorção do corante amarelo crepúsculo sobre TiO₂ a 30°C, após 1 hora de contato.

Corante	b (gmol/g)	K	C_s (gmol.L ⁻¹)
Amarelo Crepúsculo	$2,79 \times 10^{-5}$	35,36	$1,30 \times 10^{-3}$

$r^2 = 0,942$

Estudo Fotocatalítico

A mudança na concentração do corante em função do tempo observada durante a degradação fotocatalítica do amarelo crepúsculo é mostrada na Figura 6. Observa-se que a concentração inicial do corante tem um efeito significativo no processo de fotocatalise. A degradação do corante se processou rapidamente para as menores concentrações na primeira hora de reação.

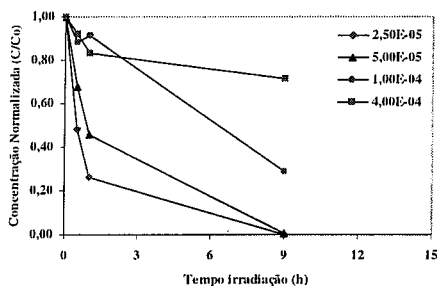


Figura 6. Cinética de degradação fotocatalítica do corante amarelo crepúsculo sobre TiO₂. Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $M_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g}$ e $V = 100 \text{ mL}$.

Os resultados obtidos mostraram 73,8 % de descoloração para a solução com $2,5 \times 10^{-5} \text{ gmol.L}^{-1}$ do

corante e 54,6 % para a solução de $5,0 \times 10^{-5} \text{ gmol.L}^{-1}$ na primeira hora de reação. Houve um decréscimo na velocidade de reação após uma hora de irradiação e a completa descoloração foi observada após 9 horas.

Para as soluções com maiores concentrações iniciais do corante, observou-se uma degradação mais lenta e não houve descoloração total durante o período de reação. Ao fim de 9 horas obtiveram-se reduções de cor de 71,2 % para a solução com $1,0 \times 10^{-4} \text{ gmol.L}^{-1}$ do corante, e de 28,8 % para a solução com $4,0 \times 10^{-4} \text{ gmol.L}^{-1}$.

Na primeira hora de irradiação, as reações para as soluções com $2,5 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-4} \text{ gmol.L}^{-1}$ seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, verificada pela linearidade do gráfico $\ln(C_0/C) = f(t)$, ilustrado na Figura 7.

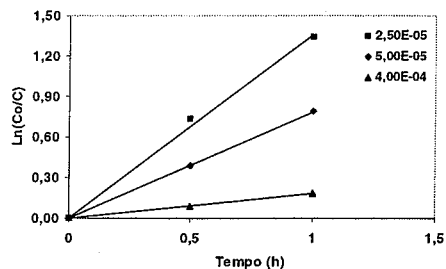


Figura 7. Transformada linear de pseudo-primeira ordem $\ln(C_0/C) = f(t)$ para diferentes concentrações iniciais de corante. Condições: $T = 30^\circ\text{C}$, $M_{\text{TiO}_2} = 0,2 \text{ g}$ e $V = 100 \text{ mL}$.

As inclinações forneceram os valores da constante de velocidade aparente k_{ap} , apresentadas na Tabela 2, que foram usados para o cálculo das velocidades iniciais de degradação do corante.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos da degradação fotocatalítica do corante amarelo crepúsculo em diferentes concentrações iniciais sobre TiO₂.

C_0 do corante (gmol.L ⁻¹)	k_{ap} (h ⁻¹)	r_0 ($\times 10^5 \text{ gmol.L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
$2,5 \times 10^{-5}$	1,36	3,41
$5,0 \times 10^{-5}$	0,79	3,93
$4,0 \times 10^{-4}$	0,18	7,19

Observa-se que a constante de velocidade é maior para as soluções de corante mais diluídas. Nestas soluções há uma maior eficiência do fluxo de fótons (fótons por segundo) que chega à solução, facilitando a fotossensibilização do catalisador. A velocidade da reação, por sua vez, aumentou com a concentração do corante como prevê a equação 3:

$$r = k_{ap} C_0 = k \left(\frac{KC_0}{1 + KC_0} \right) \quad (3)$$

Para soluções diluídas, $KC_0 \ll 1$ e a reação é de pseudo-primeira ordem. Para soluções concentradas, o termo $KC_0 \gg 1$ e a velocidade de reação é máxima e de ordem zero (8).

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que o corante alimentício amarelo crepúsculo foi degradado eficientemente por fotocatalise sobre TiO₂ até a concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ gmol.L}^{-1}$ de corante. Em concentração maior de corante, $4,0 \times 10^{-4} \text{ gmol.L}^{-1}$, houve queda relevante na degradação do corante (apenas 28,8 %) provavelmente devido ao escurecimento da solução e conseqüente diminuição da eficiência do fluxo de fótons sobre o catalisador.

Observou-se um efeito importante da concentração inicial do corante na reação de fotocatalise, obtendo-se constantes de velocidade maiores para as soluções menos concentradas. As reações fotocatalíticas seguiram uma cinética de pseudo-primeira ordem, verificada pela linearidade do gráfico $\ln(C_0/C) = f(t)$.

Agradecimentos

À Degussa Brasil Ltda. por ceder o TiO₂ P25.
À Indústria de Balas Peccin Ltda. por fornecer o corante amarelo crepúsculo.
À CAPES e à URI-Campus de Erechim pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. C. Guaratini; M. Zanoni *Química Nova* **2000**, *23*, 71.
2. G. Buitrón; A. Gonzáles *Water Sci. Tech.* **1996**, *34*, 289.
3. W. Mohn; V. Martin; Z. YU *Water Sci. Tech.* **1999**, *40*, 273.
4. K. Pirkanniemi; M. Sillanpää *Chemosphere* **2002**, *48*, 1047.
5. A. Pruden; D. Ollis *J. Catal.* **1983**, *83*, 404.
6. R. Nogueira; W. Jardim *Química Nova* **1998**, *21*, 69.
7. S. Schrank; H. José; R. Moreira *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *147*, 71.
8. J.-M. Hermann *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
9. M. Litter *Appl. Catal. B* **1999**, *23*, 89.
10. S. Zheng; Z. Xu; Y. Wang; Z. Wei; B. Wang *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *137*, 185.
11. H. Lachheb; E. Puzenat; A. Houas; M. Ksibi; E. Elaloui; C. Guillard; J.-M. Hermann *Appl. Catal. A* **2002**, *39*, 75.
12. S. Sakthivel; M. Shankar; M. Palanichamy; B. Arabindoo; V. Murugesan *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, *148*, 153.
13. M. Karkmaz; E. Puzenat; C. Guillard; J.-M. Hermann *Appl. Catal. B* **2004**, *51*, 181.
14. M. Mörters; S. Hasenzahl *Degussa Technical Information TI 1243* **2002**.
15. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, F. Settle, Ed.; Prentice Hall PTR, New Jersey, **1997**; 373-393.
16. M. Kosmulski *Advanc. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *99*, 255.



Degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso utilizado oxigênio molecular em presença de $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M=Co ou Ni) como catalisadores

Regina C. C. Costa¹ (PG), Maria de Fátima Fontes Lelis² (PQ), Rafael Bergo (IC)¹, José D. Fabris¹ (PQ), José D. Ardisson³ (PQ), Rochel M. Lago¹ (PQ).

¹ Departamento de Química, ICEx, UFMG, Campus - Pampulha, 31270-901 Belo Horizonte, MG.

² Departamento de Química, CCE, UFES, Campus - Goiabeiras, 29060-900 Vitória, ES

³ Laboratório de Física Aplicada, Centro de Desenvolvimento e Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brasil

*rcc.costa@ig.com.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho estudou-se a oxidação do corante azul de metileno, uma molécula orgânica modelo, com diferentes concentrações de O_2 (99,9, 20 e 3,10%) em meio aquoso na presença das magnetitas substituídas $Fe_{2-x}M_xO_4$ (M=Co ou Ni), na temperatura e pressão ambiente. Reações na presença da magnetita pura Fe_3O_4 mostraram um efeito promotor significativo. Por outro lado, a presença do Co causou um forte aumento na atividade de oxidação do azul de metileno, enquanto que a presença do Ni, não apresentou efeito significativo.

In this work the oxidation of methylene blue with different concentration of O_2 (99.9, 20 e 3.10%) in aqueous medium was studied in the presence of $Fe_{2-x}M_xO_4$ (M= Co or Ni) magnetites, at room temperature. Reactions in presence of pure Fe_3O_4 magnetite showed a significant promoter effect. On the other hand, the presence of Co produced a remarkable increase on the activity for the methylene blue oxidation, whereas Ni containing oxides did not show any significant effect.

Introdução

São numerosos os problemas ambientais relacionados com a atividade industrial, sendo a poluição da água um dos mais graves enfrentados pela sociedade moderna.

A oxidação catalítica tem sido muito estudada nos últimos anos para a destruição de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos. Este processo baseia-se na utilização do oxigênio molecular puro ou ar, a altas pressões e temperaturas. Nestas condições o catalisador é capaz de ativar a molécula de oxigênio levando à formação de radicais que oxidam os contaminantes orgânicos no meio aquoso. Os catalisadores mais

utilizados são baseados em Cu, Mn, Co, Rh, Pt e Pd em fase homogênea e heterogênea (1-3).

Embora a oxidação catalítica mostre, em geral, boa eficiência, a necessidade de condições agressivas, i.e. altas temperaturas e pressão, acarreta em um alto custo operacional. Portanto sistemas de oxidação catalítica, capazes de operar em condições mais brandas são de grande importância.

Estudos recentes (4-5) mostraram que magnetitas substituídas, do tipo $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M = Co and Mn), são sistemas do tipo Fenton heterogêneo altamente ativos para a oxidação de contaminantes orgânicos com H_2O_2 em meio aquoso. Nestes sistemas observou-se que a presença de Co ou Mn na estrutura da magnetita causa

um enorme aumento na atividade catalítica. Este aumento na atividade foi discutido em termos de uma transferência de elétrons do Fe^{2+} para as espécies M^{3+} regenerando as espécies M^{2+} (Co e Mn) que são ativas na reação de Fenton.

Neste trabalho, são apresentados resultados preliminares sobre a utilização de óxidos do tipo $Fe_3-xM_xO_4$ (M = Co ou Ni), para promover a oxidação do corante azul de metileno em meio aquoso, diretamente por oxigênio molecular em condições brandas, i.e. temperatura e pressão ambiente. Estudou-se o efeito da presença de Co e Ni em diferentes concentrações, o efeito da pressão parcial de O_2 e a cinética da reação.

Experimental

Preparo das magnetitas

As magnetitas foram preparadas através do método de co-precipitação, baseado na síntese do precursor hidróxido-acetato férrico convertido à magnetita por aquecimento em atmosfera de N_2 . Para as magnetitas de Ni e Co utilizou-se o mesmo procedimento, com adição da solução do íon dopante (6).

Caracterização

As magnetitas utilizadas foram caracterizadas por análise de Fe^{2+} e Fe total, dicromatometria, adsorção atômica (Carl Zeiss Jena AAS), medidas de magnetização de saturação, Espectroscopia Mössbauer de transmissão, difração de raios-X (DRX; Rigaku Geigerflex).

As magnetitas foram submetidas à análise Mössbauer, utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE modelo MA250 e uma fonte de $^{57}Co/Rh$. As calibrações foram feitas com folhas de ferro metálico ($\alpha-Fe$). Os espectros Mössbauer foram obtidos na temperatura ambiente (298 K) e com uma velocidade máxima de aproximadamente 10 mm/s nos laboratórios de Mössbauer do departamento de Química/UFMG e no laboratório de física do CDTN-CNEN/MG.

Os valores apresentados para os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao $\alpha-Fe$. Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se do programa de ajuste NORMOS.

Reação de oxidação do azul de metileno

As reações de oxidação foram realizadas com o corante azul de metileno como molécula modelo, 10 mL concentração de $0,1 g L^{-1}$, 30 mg dos diferentes óxidos de ferro e gás oxigênio borbulhando a $25 ^\circ C$ e pressão aproximadamente 0,9 atm. A reação foi acompanhada através da descoloração monitorada por medidas por espectrofotometria UV-vis.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

Os resultados obtidos através da Espectroscopia Mössbauer de transmissão indicam a formação de apenas uma fase cristalina da magnetita..

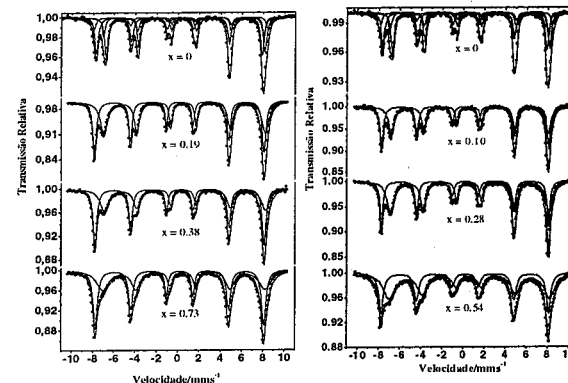


Figura 1. Espectros Mössbauer da série (a) $Fe_{3-x}Co_xO_4$ e (b) $Fe_{3-x}Ni_xO_4$, a temperatura ambiente

Os dados de magnetização e análises químicas (Tabela 1) sugerem que os dopantes Co^{+2} e Ni^{+2} substituem principalmente o Fe^{+2} no sítio octaédrico, como pode ser visto nos espectros Mössbauer da série $Fe_{3-x}Co_xO_4$ e $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ pela redução da intensidade das linhas de ressonância correspondente ao sítio B da estrutura do espinélio, com o aumento da concentração do cobalto e níquel.

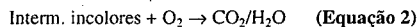
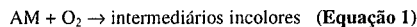
Tabela 1. Medidas de magnetização e composição química das magnetitas dopadas com níquel e com cobalto.

Amostras	$\sigma/J kg^{-1} T^{-1}$	Fórmula
Mag00	92,5	$Fe^{3+}_{2,03}Fe^{2+}_{0,95}O_{0,02}O_4$
Co0,19	66,6	$Fe^{3+}_{2,07}Fe^{2+}_{0,71}Co_{0,19}O_{0,03}O_4$
Co0,38	50,0	$Fe^{3+}_{2,04}Fe^{2+}_{0,56}Co_{0,38}O_{0,02}O_4$
Co0,73	39,9	$Fe^{3+}_{2,02}Fe^{2+}_{0,22}Co_{0,75}O_{0,01}O_4$
Ni0,10	76,6	$Fe^{3+}_{2,08}Fe^{2+}_{0,77}Ni_{0,10}O_{0,04}O_4$
Ni0,28	70,1	$Fe^{3+}_{2,05}Fe^{2+}_{0,64}Ni_{0,28}O_{0,03}O_4$
Ni0,54	66,3	$Fe^{3+}_{2,03}Fe^{2+}_{0,41}Ni_{0,54}O_{0,01}O_4$

= vacância

Oxidação do Corante Azul de Metileno: Efeito da Presença de Co e Ni nas Magnetitas e Estudo Cinético

O corante azul de metileno (AM) foi utilizado como molécula modelo de contaminantes orgânicos. A reação de oxidação do corante pode ser representada simplificadamente em duas etapas (Equação 1 e 2):



Na Equação 1, é descrita a etapa inicial do processo onde a molécula do corante AM é oxidada formando intermediários incolores. O acompanhamento deste processo de descoloração através de medidas espectrofotométricas fornece informações importantes sobre a cinética da reação. A Equação 2 representa a mineralização dos contaminantes orgânicos e pode ser monitorada através de medidas de COT (Carbono Orgânico Total) ou DQO (Demanda Química de Oxigênio). Neste trabalho são apresentados as medidas de descoloração e o estudo cinético do processo de oxidação.

As Figuras 2A e 2B mostram a oxidação da molécula modelo de azul de metileno promovida pelo O_2 , utilizando os diferentes catalisadores.

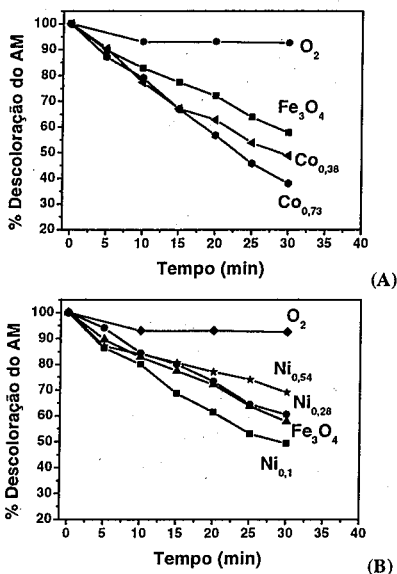


Figura 2. Descoloração do azul de metileno promovido pelo oxigênio utilizando a magnetita substituída com Co (A) e Ni (B).

Observa-se que apenas o O_2 não é capaz de oxidar significativamente o corante azul de metileno, sendo que em 30 minutos de reação, apresenta uma descoloração de apenas 7%. Por outro lado, existe um aumento significativo na oxidação na presença da magnetita Fe_3O_4 , com uma descoloração de aproximadamente 55% após 30 min de reação na temperatura ambiente. Os dados obtidos sugerem uma cinética de descoloração de pseudo ordem zero, com uma constante de velocidade de $k=1.35 \text{ min}^{-1}$. Quando Co é introduzido na estrutura da magnetita observa-se um aumento significativo na velocidade de oxidação. Além disso, o aumento na quantidade de Co leva a um aumento na eficiência do sistema, com constantes de velocidade k aumentando de 1,35 para 1,73 e 2,08 min^{-1} para Co0,00, Co0,38 e Co0,73, respectivamente.

Por outro lado, a introdução de Ni na estrutura da magnetita parece ter um efeito pouco significativo ou mesmo negativo para maiores quantidades de Ni. Pode-se observar que a velocidade da reação diminui com o aumento de Ni na estrutura (Fe_3O_4 $k=1.35$, Ni0,1 $k=1.51$, Ni0,26 $k=1.25$ e Ni0,50 $k=0,82 \text{ min}^{-1}$).

Oxidação do Corante Azul de Metileno: Efeito da Concentração de O₂

O efeito da concentração de oxigênio molecular na descoloração do corante azul de metileno foi estudado em reações utilizando 3, 20 e 100% O_2 em nitrogênio. Os resultados obtidos para os catalisadores $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ podem ser vistos nas Figuras 3 (A e B) e 4 (A e B).

Os resultados mostraram que existem duas tendências diferentes para os catalisadores $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$. Para as magnetitas contendo Co o aumento na concentração de O_2 causa um aumento na velocidade de reação. Por outro lado, para a série contendo Ni um aumento na concentração de O_2 causa uma diminuição nas constantes de velocidade de descoloração.

Observou-se também que a concentração de O_2 tem um maior efeito na faixa de 3 a 20%. Já as reações feitas entre 20 e 100% mostraram resultados muito semelhantes, sugerindo que nessa faixa de concentração o O_2 não está envolvido na etapa lenta do processo de descoloração.

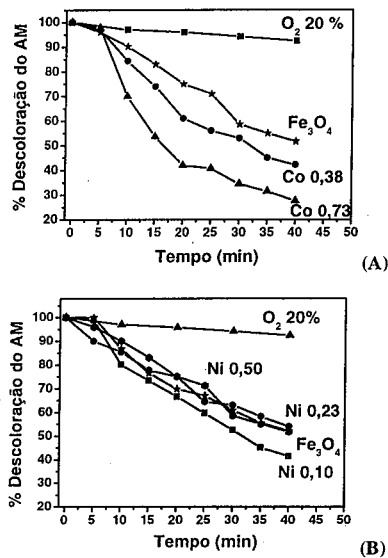


Figura 3. Descoloração do azul de metileno promovido pelo oxigênio 20% utilizando a magnetita substituída com Co (A) e Ni (B).

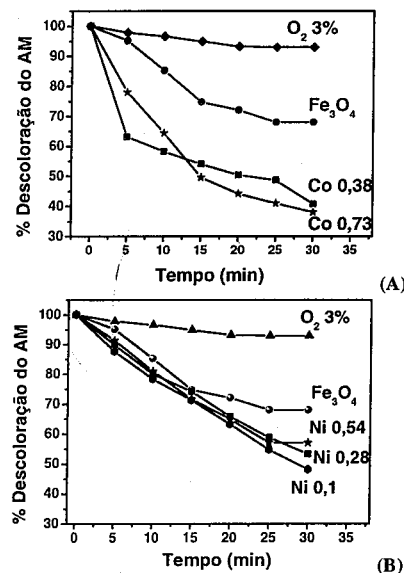


Figura 4. Descoloração do azul de metileno promovido pelo oxigênio 3% utilizando a magnetita substituída com Co (A) e Ni (B).

O efeito da concentração de O_2 nas constantes de velocidade de descoloração podem ser vistos nas Figura 5 (A e B).

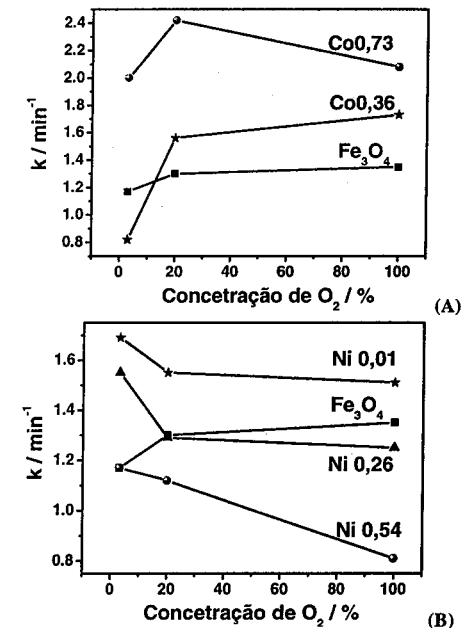


Figura 5. Velocidade de descoloração do azul de metileno com as diferentes concentrações de oxigênio utilizando a magnetita substituída com Co (A) e Ni (B).

Análise das fases aquosas por absorção atômica após as reações mostrou concentrações de Fe e Co não significativas. Este resultado sugere que a reação não ocorre na fase homogênea.

Foram realizados também testes de reuso da magnetita Co0,73. Os resultados podem ser observados na Figura 6 onde a velocidade da reação diminui com a reutilização do catalisador. Pode-se observar que o sistema desativa gradualmente.

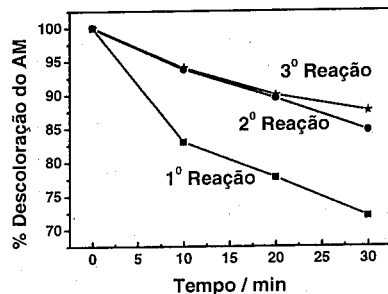
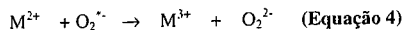
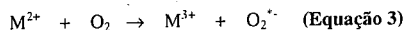


Figura 5. Reutilização da magnetita Co_{0,73} utilizando o oxigênio 99,9%.

Mecanismo de Reação

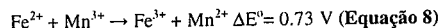
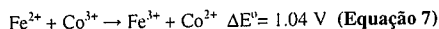
O mecanismo de reação proposto seria a ativação do O₂ pela superfície da magnetita formando espécies mais reativas, tais como superóxido (O₂⁻) e peróxidos (O₂²⁻) (Equações 3-6). Estas reações são promovidas por espécies superficiais reduzidas, tais como M²⁺ (Fe²⁺ ou Co²⁺):



Estas espécies peróxido e superóxido poderiam então permanecer na superfície do óxido, formando um complexo, ou migrar para a solução aquosa. Em ambos os casos, podem ocorrer a oxidação do corante azul de metileno.

O par redox ativo na reação M²⁺/M³⁺ podem ser Fe²⁺/Fe³⁺ ou Co²⁺/Co³⁺. No entanto, níquel não apresenta uma espécie Ni³⁺ estável e provavelmente devido a isso leva uma diminuição da atividade quando introduzido na estrutura da magnetita, Fe_{3-x}Ni_xO₄.

Trabalhos recentes em nosso grupo (4) sugerem que as espécies oxidadas superficiais Co³⁺_{sup} e Mn³⁺_{sup} poderiam ser reduzidas por Fe²⁺ estrutural, regenerando Co²⁺_{sup} e Mn²⁺_{sup} que novamente podem ativar o O₂. Estes processos são termodinamicamente favoráveis (Equações 7 e 8).



A desativação gradativa das magnetitas para oxidar o azul de metileno está provavelmente relacionada com processo de oxidação de espécies M²⁺ na magnetita.

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a magnetita (Fe₃O₄), especialmente as substituídas Fe_{3-x}Co_xO₄ são capazes de promover a oxidação do corante azul de metileno pelo oxigênio molecular em condições brandas de temperatura e pressão. A presença do Co causa um forte aumento na atividade. Por outro lado, a presença de níquel não altera significativamente ou pode diminuir a atividade. O desenvolvimento de processos avançados de oxidação que operem em condições brandas e utilizem um oxidante de baixo custo e disponível como o oxigênio é de grande interesse ambiental e industrial. Este trabalho mostra que óxidos de metais de baixo custo, como o ferro, podem ser utilizados nestes processos e que a presença de outros metais tem um forte efeito na eficiência do sistema.

Agradecimentos

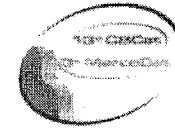
CNPq (CT-Hidro), FAPEMIG, CAPES e CDTN.

Referências Bibliográficas

- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodriguez S., Garcia-Ochoa, F. *Applied Catalysis B-Environmental* **2002**, 39 (2) 97-113.
- F. Luck, *Catal. Today*. **1996** 24, 195.
- C. Leitenburg, D. Goi. A. Primavera, A. Trovarelli, G. Dolcetti. *Appl. Catal. B: Environmental*. **1996**, 11 L 29.
- Costa, R. C. C., Lelis F., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Rios, R.R. A., Silva, C. N., Lago, R. M. Remarkable Effect of Co and Mn on the Activity of Fe_{3-x}M_xO₄ Promoted Oxidation of Organic Contaminants in Aqueous Medium with H₂O₂. Submetido *Appl. Catal.*
- "The Effect of Mn Substitution on the Catalytic Properties of Ferrites", L.C. Oliveira, Rachel V.A. Rios, W.N. Mussel, J.D. Fabris e R. M. Lago, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 2000, 2165.
- P. P. Abreu Filho, E.A. Pinheiro, Galemberck. *React. Sol.*, **1987**, 241.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Degradação do Fenol via Fotocatálise Heterogênea.

Veronice Slusarski Santana e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado*.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Telefone: (0-xx-44) 261-4747 – Fax: (0-xx-44) 263-3440 – E-mail: nadia@deq.uem.br

Resumo-Abstract

Testes de fotodegradação de fenol foram realizados com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica dos semicondutores TiO₂, Nb₂O₅, Nb₂O₅-TiO₂ e Nb₂O₅/TiO₂. Os resultados de caracterização (análise textural, DRX e MEV) mostraram que os materiais apresentaram características distintas em relação a suas propriedades texturais e morfológicas. O TiO₂ apresentou uma mistura das fases rutilo (18%) e anatase (82%), enquanto que o Nb₂O₅ apresentou estrutura hexagonal apenas no Nb₂O₅/TiO₂ calcinado a 500°C. O TiO₂ (sem calcinar) e Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) apresentaram elevada fotoatividade com 100% de degradação de fenol após 30h de irradiação, enquanto que o Nb₂O₅/TiO₂ (500) reduziu a concentração de fenol em 90% e o Nb₂O₅ (300) ocasionou uma redução de 45%. Os resultados experimentais podem ser expressos pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem.

Phenol photodegradation tests were carried out with the objective of evaluating the photocatalytic activity of the TiO₂, Nb₂O₅, Nb₂O₅-TiO₂ and Nb₂O₅/TiO₂ semiconductors. The (textural analysis, XRD and SEM) characterization results showed that the materials presented distinct characteristics in relation to their textural and morphologic properties. TiO₂ presented a rutile (18%) and anatase (82%) phase mixture, whereas that the Nb₂O₅ presented hexagonal structure only in the Nb₂O₅/TiO₂ calcined at 500°C. TiO₂ (uncalcined) and Nb₂O₅-TiO₂ (uncalcined) presented high photoactivity with 100% phenol degradation after 30h of irradiation, although the Nb₂O₅/TiO₂ (500) decreased the phenol concentration at 90% and Nb₂O₅ (300) occasioned 45% reduction. The experimental results can be expressed by pseudofirst order Langmuir-Hinshelwood model.

Introdução

Nos últimos anos, problemas relacionados à remediação de efluentes perigosos têm surgido como uma prioridade nacional e internacional. Assim, a fotodegradação sensibilizada com semicondutores de compostos orgânicos é proposta como um Processo de Oxidação Avançada (POA) alternativo para descontaminação da água e do ar. Este processo é iniciado pela geração do par elétron-lacuna no semicondutor após absorção de luz UV com energia igual ou maior que a energia da "band gap" (distância entre a banda de valência e a banda de condução) do semicondutor (1-5).

Vários semicondutores (óxidos simples e sulfetos) possuem energia da "band gap" suficiente para promover ou catalisar uma larga faixa de reações de interesse ambiental. Estes incluem o TiO₂, ZnO, WO₃, ZnS entre outros (1).

Como há um grande interesse global em melhorar a atividade fotocatalítica de semicondutores, o objetivo

deste trabalho foi comparar a fotoatividade de catalisadores mistos preparados pela combinação do Nb₂O₅ e TiO₂, óxidos que possuem propriedades físico-químicas bem semelhantes, à atividade do TiO₂ puro.

Experimental

Materiais.

Como fotocatalisadores foram utilizados os óxidos TiO₂ P25 (Degussa) e Nb₂O₅ comercial (CBMM) puros e combinados por mistura mecânica (Nb₂O₅-TiO₂) e impregnação (Nb₂O₅/TiO₂).

Os óxidos puros foram submetidos ao processo de pelletização, trituração e peneiramento, sendo utilizada a faixa de partícula entre 0,210 e 0,297mm.

O Nb₂O₅-TiO₂ foi preparado pela simples mistura física dos dois óxidos, na razão 50% em peso. O material, então, passou por procedimento idêntico aos dos óxidos puros.

No preparo do Nb₂O₅/TiO₂, o Nb₂O₅ (50% em peso) foi dissolvido em solução de ácido oxálico (0,5mol/L)

sob intensa agitação a 66°C/8h e adicionado ao TiO₂. O solvente foi evaporado em banho termostático com agitação a 80°C/24h. O material resultante foi seco em estufa a 100°C/24h e submetido a procedimento idêntico aos óxidos puros.

Em trabalhos prévios, verificou-se a influência da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica destes materiais. Testes de fotodegradação de fenol foram realizados com estes materiais sem calcinar e calcinados durante 4h a 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C.

Observou-se que os fotocatalisadores que apresentaram os melhores resultados no período de 5h foram: TiO₂ (sem calcinar), Nb₂O₅ (300), Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) e Nb₂O₅/TiO₂ (500). Então, optou-se por realizar testes longos de 30h apenas com os fotocatalisadores mais ativos que serão apresentados neste trabalho.

Caracterização dos Catalisadores.

As propriedades texturais dos fotocatalisadores foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K obtidas em equipamento QuantaChrome Nova.

As propriedades estruturais foram determinadas por difração de raios-X (DRX) em difratômetro de raios-X Rigaku Miniflex utilizando radiação CuK α .

As propriedades texturais e morfológicas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um metalizador para cobertura com ouro SHIMADZU IC-50 e microscópio SHIMADZU SS-550 Superscan.

Testes Fotocatalíticos.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em um reator refrigerado (T=33°C), aerado (130mL/min) e agitado magneticamente, conforme esquematizado na Figura 1.

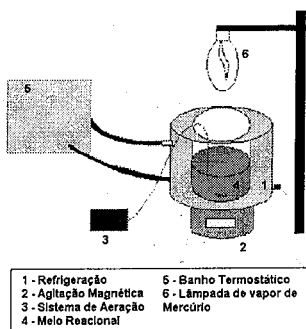


Figura 1. Esquema da unidade reacional.

No reator foi adicionado 1L de solução aquosa de fenol (50mg/L) e 1g de catalisador em suspensão. A fonte luminosa utilizada foi uma lâmpada de vapor de

mercúrio de alta pressão 250W, localizada a 15cm da superfície da solução emitindo irradiação visível e UV-próximo. Aliquotas de 10mL foram retiradas, em intervalos regulares de tempo (0, 2, 4, 6, 8, 12, 24 e 30h) durante 30h de reação, filtradas com filtro Millipore (diâmetro de 0,45 μ m) e analisadas em cromatógrafo TRACCE GC ThermoFinnigan equipado com detector por ionização de chama (FID) e coluna capilar de sílica fundida OV: 30m x 0,25mm Cwax 20M x 0,5microns. Como padrão interno nas análises cromatográficas foi utilizado o orto-cresol (20mg/L).

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores.

A figura 2 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos fotocatalisadores e pode-se observar que o TiO₂ (sem calcinar) apresentou isoterma semelhante à do tipo II (6), característica de material macroporoso ou não-poroso. Saadoun e col. (1999) relataram em seus trabalhos que o TiO₂ P25 sem tratamento térmico era um material não poroso e após calcinação a 256°C por 24h sob vácuo passou a apresentar características mesoporosas (2).

Enquanto que o Nb₂O₅ (300), Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) e Nb₂O₅/TiO₂ (500) apresentaram isoterma semelhante à do tipo IV com histerese característica, indicativo de mesoporosidade, que está associada ao fenômeno de condensação capilar. Entretanto, a histerese do Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) foi muito pequena, logo o material apresenta pequena porosidade. O formato das histereses, segundo a IUPAC, é do tipo H3, característico de aglomerados não-rígidos de partículas.

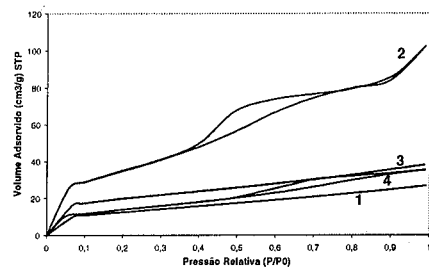


Figura 2. Isoterma de adsorção-dessorção do (1) TiO₂ (sem calcinar), (2) Nb₂O₅ (300), (3) Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar), (4) Nb₂O₅/TiO₂ (500).

Comparando os catalisadores mistos, verificou-se que o Nb₂O₅-TiO₂ seguiu, de certo modo, o comportamento do TiO₂, diferindo do Nb₂O₅/TiO₂ que seguiu o do Nb₂O₅. Esta diferença pode ser atribuída ao método de preparação dos catalisadores mistos e ao tratamento térmico sofrido pelo Nb₂O₅/TiO₂.

O Nb₂O₅ (300) apresentou uma área superficial específica muito maior que o TiO₂ (sem calcinar), indicando que este material apresenta-se amorfo, o que posteriormente foi confirmado pelo DRX. E como era esperado, o Nb₂O₅-TiO₂ e Nb₂O₅/TiO₂ apresentaram valores de área superficial específica e externa intermediários, como pode ser visualizado na tabela 1.

Os catalisadores mistos apresentaram valores de volume total de poros e de mesoporos muito menores que os do Nb₂O₅ (300), entretanto com valores de diâmetro médio de poros próximos e que se enquadram na classificação de mesoporos (20-500Å).

Tabela 1. Análise textural dos fotocatalisador.

Fotocatalisador	A. S. E. ¹	A. S. Ex. ²	A. Mesop. ³	A. Microp. ⁴	V.p. ⁵	D.p. ⁶
TiO ₂ (sem calcinar)	44	33	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅ (300)	128	128	87	0	0,1584	49
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (sem calcinar)	69	41	41	28	0,0587	34
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ (500)	50	43	43	7	0,0545	44

1 - Área superficial específica (m²/g);
2 - Área superficial externa (m²/g);
3 - Área de mesoporos (m²/g);

4 - Área de microporos (m²/g);
5 - Volume total de poros (cm³/g);
6 - Diâmetro médio de poros (Å).

Os padrões de DRX obtidos para os fotocatalisadores, conforme pode ser visualizado na figura 4, mostraram que o TiO₂ era constituído pela mistura das fases rutilo e anatase, com composição de 18% de rutilo e 82% de anatase. Esta mesma composição foi observada no Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar), já o Nb₂O₅/TiO₂ (500) apresentou uma maior fração de rutilo (25%) e menor de anatase (75%), confirmando o estado metaestável da anatase que com tratamento térmico se transforma em rutilo, fase mais estável do TiO₂ (7).

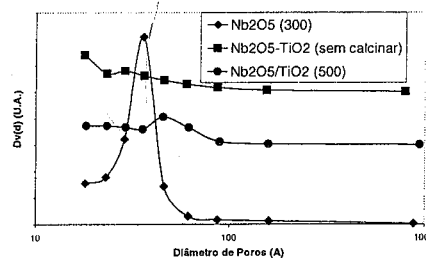


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros para os fotocatalisadores.

O Nb₂O₅ calcinado a 300°C apresentou-se amorfo e no padrão de DRX obtido para o Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar),

A figura 3 apresenta a distribuição de tamanho de poros do Nb₂O₅ (300), Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) e Nb₂O₅/TiO₂ (500). Pode-se observar que a distribuição de tamanho de poros para os fotocatalisadores Nb₂O₅ (300) e Nb₂O₅/TiO₂ (500) foi semelhante, uma distribuição estreita com máximo em 36,02Å e em 45,64Å, respectivamente. Enquanto que o Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) apresentou uma distribuição com duas regiões distintas, com máximos em 17,8 e 28,86Å, sendo a primeira região na faixa de microporos, isto explicaria sua elevada área de microporos em relação aos demais fotocatalisadores.

observou-se apenas os picos de difração referentes ao TiO₂ (Figura 4). Já no catalisador Nb₂O₅/TiO₂ que foi calcinado a 500°C, a fração de Nb₂O₅ apresentou estrutura cristalina do tipo hexagonal, semelhante ao apresentado por Paulis e col. (1999) para o Nb₂O₅ puro (8). Estes resultados indicam que não houve a formação de nova estrutura pela interação entre os óxidos puros nos catalisadores mistos.

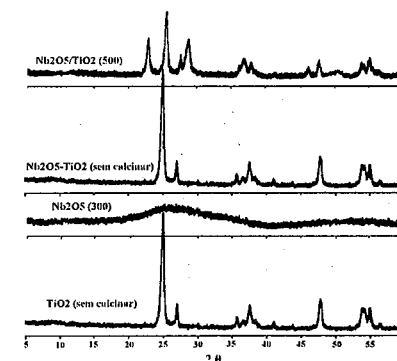


Figura 4. Padrões de DRX dos fotocatalisadores.

As distâncias interplanares (d), os planos (hkl) e os ângulos de difração (2θ) do TiO₂ e Nb₂O₅ foram determinados utilizando o banco de dados JCPDS e são apresentados nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Ângulo de difração (2θ), distância interplanar (d) e plano (hkl) do TiO₂

Rutilite			Anatase		
2θ	d	hkl	2θ	d	hkl
27	3,247	110	25	3,520	101
35,7	2,487	101	36,5	2,431	103
39	2,297	200	37,5	2,378	004
41	2,188	111	38,5	2,332	112
44	2,054	210	47,7	1,892	200
54	1,687	211	53,8	1,699	105
56,5	1,623	220	55	1,665	211

A análise de microscopia (MEV) mostrou que os fotocatalisadores apresentaram morfologias distintas atribuídas ao método de preparo, tratamento térmico e características particulares de cada material (figura 5).

O TiO₂ apresentou partículas bem pequenas e uniformes com formato esférico e alguns pequenos aglomerados. As partículas apresentaram tamanho entre 0,08 – 0,24µm, enquanto que os aglomerados possuíam tamanho entre 0,66 – 0,80 µm, como pode ser visualizado na Figura 5 (a).

Observamos que o Nb₂O₅ calcinado a 300°C apresentou muitos aglomerados de partículas e uma região lamelar. Os grãos possuíam formato esférico com certa deformação e tamanho entre 0,13 – 0,18µm, os aglomerados apresentaram tamanho entre 0,91 – 1,59µm e a região lamelar mostrou um comprimento em torno de 5,91µm (Figura 5 (b)).

O Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) apresentou partículas menores, mais uniformes com formato esférico que são atribuídas ao TiO₂ e aglomerados maiores de partículas mais deformadas atribuídas ao Nb₂O₅. As partículas de TiO₂ apresentaram tamanho entre 0,06 – 0,23µm e as de Nb₂O₅, entre 0,57 – 2,00µm (Figura 5 (c)).

O Nb₂O₅/TiO₂ (500) apresentou uma distribuição uniforme com partículas de TiO₂ pequenas e uniformes com tamanho em torno de 0,12µm, enquanto que o Nb₂O₅ encontrou-se bem distribuído sobre o TiO₂ apresentando alguns aglomerados com tamanho entre 0,57 e 1,14µm (Figura 5 (d)).

Tabela 3. Ângulo de difração (2θ), distância interplanar (d) e plano (hkl) do Nb₂O₅.

Hexagonal		
2θ	d	hkl
22,5	3,930	001
28,2	3,120	100
36,6	2,446	101
46	1,962	002
50	1,800	110
55,2	1,663	102
56	1,637	111
59	1,565	200

Atividade Fotocatalítica.

A atividade fotocatalítica dos quatro fotocatalisadores foi avaliada pela degradação do fenol, uma molécula orgânica modelo.

A redução na concentração de fenol foi determinada por cromatografia gasosa e nas condições operacionais utilizadas, foi observada apenas a redução na área do pico de fenol sem a presença de possíveis intermediários, tais como catecol, hidroquinona e benzoquinona (9-12).

Assim, acredita-se que possa estar ocorrendo a fotodegradação direta do fenol à CO₂ e H₂O, segundo a etapa I do mecanismo "série-paralelo" proposto por Salaices e col. (2004) (9).

Portanto, trataremos a atividade dos fotocatalisadores em termos apenas de redução da concentração de fenol.

Os resultados obtidos nos testes de fotodegradação são apresentados na figura 6 que mostra a concentração de fenol normalizada em função do tempo de irradiação.

Pode-se observar que os dados experimentais se ajustam ao modelo de Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem, este modelo descreve matematicamente as cinéticas observadas da fotoxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas e neste tipo de reação, a velocidade da reação aumenta linearmente com a concentração do composto orgânico em baixas concentrações do mesmo e é independente da concentração do composto orgânico em altas concentrações do mesmo (13):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k \cdot K \cdot C = k_{ap} \cdot C \quad (1)$$

Integrando:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{ap} \cdot t \quad (2)$$

ou

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{ap} \cdot t} \quad (3)$$

sendo C₀ e C a concentração inicial e final do fenol, respectivamente, k_{ap} a constante de velocidade aparente de 1ª ordem e t o tempo de irradiação.

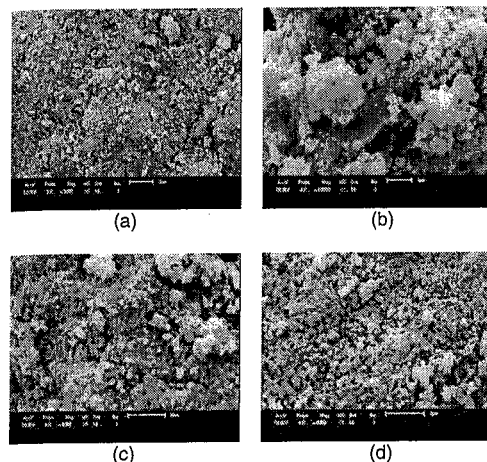


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura do (a) TiO₂ (sem calcinar), (b) Nb₂O₅ (300), (c) Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) e (d) Nb₂O₅/TiO₂ (500).

A tabela 4 apresenta os resultados de degradação (%), constante de velocidade aparente de 1ª ordem (k_{ap}) e o coeficiente de correlação (R²) obtidos para os fotocatalisadores.

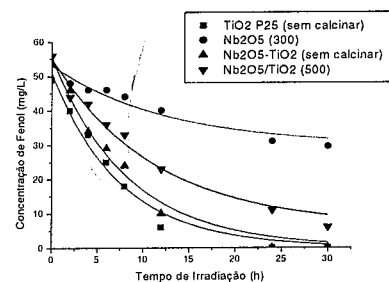


Figura 6. Ajuste cinéticos das reações de fotodegradação do fenol empregando os quatro fotocatalisadores.

O TiO₂ (sem calcinar) e Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) apresentaram 100% de redução na concentração de fenol após 30h de irradiação, entretanto o óxido puro se mostrou o mais eficiente com uma k_{ap} maior que o do

Nb₂O₅-TiO₂, indicando que a reação se processou mais rapidamente.

O fotocatalisador menos ativo foi o Nb₂O₅ (300) com apenas 45% de degradação, enquanto que o Nb₂O₅/TiO₂ (500) atingiu 90% de degradação de fenol.

Tabela 4. Resultados de degradação (%), constante de velocidade aparente de 1ª ordem e o coeficiente de correlação encontrados nos testes.

Catalisadores	Degradação (%)	k _{ap} (h ⁻¹)	R ²
TiO ₂ (sem calcinar)	100	0,1304	0,983
Nb ₂ O ₅ (300)	45	0,0783	0,952
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (sem calcinar)	100	0,1179	0,983
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ (500)	90	0,0864	0,985

Estes resultados mostram que mesmo os catalisadores apresentando uma área superficial específica maior que a do TiO₂ puro, este se mostrou mais eficiente na fotodegradação de fenol, portanto apenas uma elevada área não é garantia de elevada fotoatividade, havendo a combinação de outros fatores mais complexos que poderia explicar a diferença de atividade entre os fotocatalisadores.

O catalisador preparado por mistura mecânica (Nb₂O₅-TiO₂) pode ser uma alternativa como fotocatalisador, uma vez que atingiu resultados bem próximos ao do TiO₂ puro, considerado por muitos autores como sendo o mais fotoativo (3,14).

Conclusões

Os semicondutores utilizados nos testes de degradação fotocatalítica do fenol apresentaram características particulares em relação a suas propriedades texturais e morfológicas, assim como se mostraram eficientes fotocatalisadores.

O TiO₂ (sem calcinar) com suas características macroporosas ou não-porosas e o Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) com suas propriedades mesoporosas foram os materiais com maior fotoatividade. Enquanto que o Nb₂O₅/TiO₂ (500) mostrou uma menor eficiência em relação aos materiais contendo TiO₂, porém nada se comparando à do Nb₂O₅ (300), o material que se mostrou menos fotoativo.

Esta diferença de atividade entre os catalisadores mistos pode estar relacionada à fração das fases rutilite e anatase presentes em cada fotocatalisador, pois embora em pequena quantidade, o Nb₂O₅/TiO₂ (500) apresentou uma maior fração de rutilite, considerada a fase menos

efetiva do TiO_2 . No entanto, é necessário maiores estudos uma vez que outros fatores também podem estar relacionados à atividade destes catalisadores mistos.

Portanto, o $Nb_2O_5-TiO_2$ pode ser considerado uma alternativa viável como fotocatalisador frente à degradação de compostos orgânicos, uma vez que apresentou resultados próximos ao do TiO_2 puro e é de fácil preparo e baixo custo.

Agradecimentos

As autoras agradecem à CAPES pelo suporte financeiro, ao DEQ/UFSCAR pela análise de DRX, ao DQI/UEM pela análise de MEV, à DEGUSSA pela amostra de TiO_2 P25 e à CBMM pela amostra de Nb_2O_5 .

Referências Bibliográficas

1. M. R. Hoffmann; S. T. Martin; W. Choi; D. W. Bahnemann *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
2. L. Saadoun; J. A. Ayllón; J. Jiménez-Becerril; J. Peral; X. Doménech; R. Rodríguez-Clemente *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, 21, 269.
3. J. C. Yu; J. Lin; D. Lo; S. K. Lam *Langmuir* **2000**, 16, 7304.
4. M. S. Dieckmann; K. A. Gray *Wat. Res.* **1996**, v. 30, n.5, 1169.
5. T. Ohno; K. Tokieda; S. Higashida; M. Matsumura *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, 244, 383.
6. S. J. Gregg; K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2ª ed., Academic Press, Inc.; London, 1982.
7. D. J. Kim; S. H. Hahn; S. H. Oh; E. J. Kim *Mar. Letters* **2002**, 57, 355.
8. M. Paulis; M. Martín; D. B. Soria; A. Díaz; J. A. Odriozola; M. Montes *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 180, 411.
9. M. Salaiques; B. Serrano; H. I. de Lasa *Chem. Engin. Sci.* **2004**, 59, 3.
10. J. Chen; L. Eberlein; C. H. Langford *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 183.
11. J. Araña; E. T. Rendón; J. M. D. Rodríguez; J. A. H. Melián; O. G. Díaz; J. P. Peña *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, 30, 1.
12. H. Chun; W. Yizhong; T. Hongxiao *Chemosphere.* **2000**, 41, 1205.
13. C. B. Almquist; P. Biswas *Chem. Engin. Sci.* **2001**, 56, 3421.
14. B. Sun; P. G. Smirniotis *Catl. Today* **2003**, 88, 49.



Degradação Fotocatalítica de Gasolina Sintética em Água

Rubiane Ganascim Marques¹, Nádia Regina Camargo Fernandes Machado¹, Onélia Aparecida Andreo dos Santos¹

Departamento de Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Maringá-PR

Resumo-Abstract

Estudou-se a fotodegradação da gasolina sintética em meio aquoso, com diferentes catalisadores sob luz visível e ultravioleta. A gasolina sintética foi constituída de heptano (um representante dos hidrocarbonetos na gasolina comercial) e etanol. Primeiramente foram feitas as caracterizações dos catalisadores, onde foi verificada as suas propriedades texturais e cristalográficas. Nos testes com a gasolina sintética em água o catalisador de Nb_2O_5 demonstrou ter a maior eficiência, atingindo a mineralização completa, e a radiação que desempenhou um melhor resultado, foi a radiação 125W visível.

It was studied the synthetic gasoline photodegradation in water, with different catalysts under of visible and ultraviolet light. Synthetic gasoline was made with heptane (a representative hydrocarbon of commercial gasoline) and ethanol. Firstly the catalysts characterizations were made, where it was verified their texture and crystallography properties. In the tests with synthetic gasoline in water wastewater of Nb_2O_5 catalysts was demonstrated have the highest efficiency, reaching total mineralization, and the radiation that carried out a better result was 125W visible radiation.

Introdução

Nessas últimas décadas, a fotocatalise tem sido estudada com grande sucesso na remediação de uma larga variedade de contaminantes, incluindo alcanos, álcoois, ácidos carboxílicos, alcanos, alquenos, fenóis, corantes, hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, surfactantes, e pesticidas (BESSA, 2001). Em muitos casos, a mineralização completa de diversos compostos orgânicos foi relatada.

A poluição causada pelo derramamento de petróleo é um sério problema ambiental que tem crescido em uma magnitude alarmante com o aumento da produção e do transporte de petróleo. As causas dos derramamentos podem ser acidentais ou devido à operações de produção, transporte ou armazenamento, usados tanto no mar como na terra (HASHAR, et al., 2004).

É estimado que mais de 3,2 milhões de toneladas de petróleo são lançados nos oceanos do mundo a cada ano, devido a atividades humanas. Filmes de óleo são formados e transformados pela combinação de processos físicos, biológicos e fotoquímicos (NICODEM et al. 1998).

Petróleo e seus derivados pertencem a um grupo de compostos muito perigosos para o meio ambiente, além

disso, eles têm um longo tempo de degradação (GRZECHULSKA et al., 2000).

Um dos derivados de petróleo mais utilizado é a gasolina. A gasolina é um produto cuja composição inclui uma grande diversidade de compostos. Entre os hidrocarbonetos, por exemplo, podemos encontrar moléculas de baixo peso molecular e elevada volatilidade, e outras de peso molecular mais elevado e mais complexas (ramificadas, aromáticas, etc.), além do etanol, no caso do Brasil.

O petróleo e seus derivados, devido à sua alta toxicidade, causam desastres ecológicos de grandes proporções com alto custo de limpeza, que muitas vezes não atingem a eficiência adequada. A fração que se solubiliza na água é a fração mais tóxica à natureza, pois é de difícil decomposição além de não ser possível a sua retirada por processos de separação físicos, como retirada com redes de retenção do material sobrenadante (ZIOLLE, 1999).

Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs, sendo uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e para a descontaminação ambiental.

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogenea é a possibilidade da utilizacao da energia solar (radiação VIS e UV) para a ativação do semicondutor, sendo possível a completa degradação de contaminantes orgânicos (QU et al, 1998). Uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogenea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO₂, H₂O e fons do heteroátomo presente.

Este trabalho consiste em estudar a fotodegradação de n-heptano e etanol, que são compostos comumente encontrados na gasolina, em TiO₂, Nb₂O₅ e ZnO na presença de radiação ultravioleta e visível.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Foram utilizados nas reações três catalisadores: Nb₂O₅.nH₂O (CBMM), ZnO(Acróss) e TiO₂ (Kronos). O procedimento para o tratamento do pentóxido de nióbio, do óxido de zinco e do dióxido de titânio foi o mesmo. O precursor foi lavado com água destilada, filtrado, e seco em estufa por 24h. Após a secagem, o catalisador foi peletizado (sendo selecionadas partículas entre 0,210 e 0,297mm) e então calcinado por 5h a 500°C.

Preparo do efluente

Para obtenção do efluente sintético, são misturados 50mL de etanol, 100mL de heptano e 950mL de água destilada. Deixa-se a mistura em agitação por 24h, para uma maior solubilização do n-heptano na água, após esse período, deixa a mistura em repouso por aproximadamente 30min, para separação das fases, e separa-se a fração solúvel do heptano e etanol em água, do heptano não solubilizado. Usa-se como efluente sintético 1000mL da fração solúvel.

Testes Fotocatalíticos

Os testes são realizados na unidade reacional, apresentada na Figura 1, com duração de 6h, à temperatura ambiente, na presença de 1,0g de catalisador, contendo 1L do efluente, sob agitação magnética, com aeração (50mL/cm³) e irradiação de luz visível ou ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio de 125W).

A amostra é retirada a cada hora, filtrada com filtro Millipore 0,45µm e analisada por cromatografia gasosa detector de ionização de chama (coluna Cwax 20M, com temperatura inicial de 40°C/3min, rampa de 20°C/min até atingir a temperatura de 120°C, com patamar de 5min), de modo a ser acompanhada a degradação fotocatalítica deste solvente em meio irradiado por luz visível ou ultravioleta.

Na cromatografia gasosa do efluente foi acompanhada apenas a degradação do heptano, sendo que, nos cromatogramas não foi observado o pico correspondente da água, o que já era esperado por causa do tipo de

detector utilizado. O acompanhamento da degradação do efluente foi realizado comparando-se os resultados encontrados nos cromatogramas com uma curva de calibração previamente feita para o heptano. O efluente inicial contém cerca de 1,5 ppm de heptano.

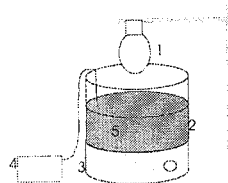


Figura 1. Unidade reacional. 1-lâmpada, 2-reator batelada, 3-agitador magnético, 4-compressor, 5-efluente.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Catalisadores

Com o objetivo de se verificar as propriedades texturais dos catalisadores preparados, foram construídas isotermas de adsorção de N₂ (Figuras 2 a 4).

Os resultados encontrados para área superficial e diâmetros de poros encontram-se na Tabela 1.

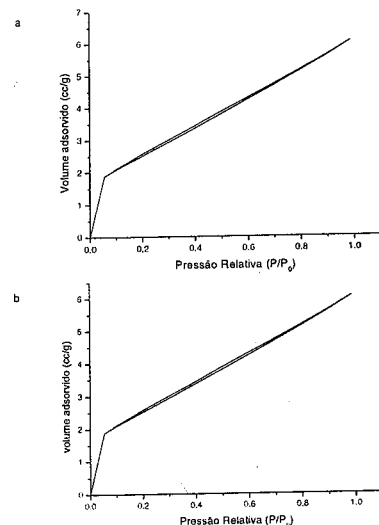


Figura 2. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para ZnO: a) não calcinado b) calcinado a 500°C.

Tabela 1. Resultados obtidos na análise textural.

Catalisador	Área superficial (m ² /g)	Diâmetro de poros (Å)
TiO ₂	11	46
TiO ₂ Calcinado	9,1	45
Nb ₂ O ₅	114	41
Nb ₂ O ₅ Calcinado	44	34
ZnO	6	47
ZnO Calcinado	6	49

As isotermas obtidas para o catalisador de ZnO sem tratamento e calcinado (Figura 2) demonstram uma isoterma do tipo IV (GREGG e SING, 1982), com a presença de histerese, o que indica a presença de mesoporos. A histerese é reduzida no catalisador calcinado. Isso mostra que houve redução da quantidade de mesoporos durante a calcinação. Tanto a amostra calcinada como não calcinada apresentaram área superficial específica igual a 6m²/g, com diâmetro médio de poros de 45 Å.

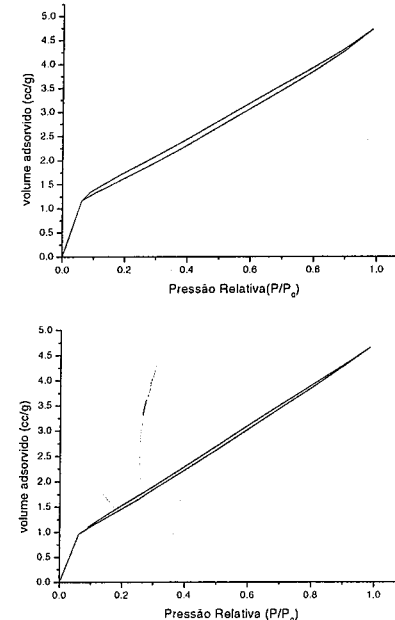


Figura 3. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para TiO₂: a) não calcinado b) calcinado a 500°C.

Para o catalisador de dióxido de titânio observamos na Figura 3 uma isoterma do tipo II para o TiO₂ com sem

tratamento, o que indica uma grande quantidade de macroporos ou um material não poroso. No entanto os valores das propriedades texturais apontam para um material mesoporoso. A amostra não calcinada apresentou área superficial específica igual a 11m²/g, com diâmetro médio de poros de 46Å. Já para a amostra calcinada esses valores foram: 9m²/g e 41 Å. Dessa forma podemos inferir numa pequena histerese apartir da observação experimental.

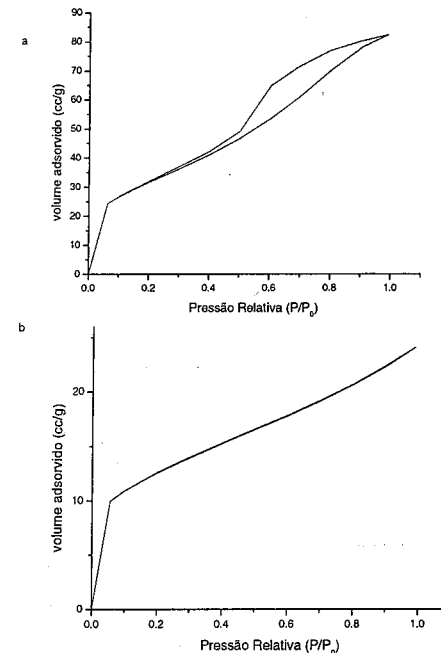


Figura 4. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ no catalisador de Nb₂O₅, a) não calcinado b) calcinado a 500°C.

Na Figura 4 observa-se as isotermas obtidas para o pentóxido de nióbio não calcinado e calcinado, respectivamente. Observa-se que a isoterma da Figura 4a é do tipo IV e apresenta uma grande histerese, o que indica a grande quantidade de mesoporos. A isoterma do Nb₂O₅ calcinado é do tipo II onde tem-se um catalisador não poroso ou com macroporos.

Verificou-se que ocorreu a diminuição da área superficial durante a calcinação. O pentóxido de nióbio apresentou uma diminuição de sua área superficial de 61%, diminuindo de 114 m²/g para 44. Isto é explicado

pelo fato do pentóxido de nióbio ter uma estrutura amorfa quando não calcinado. A calcinação promoveu a sua cristalização e com isso a redução da área BET. Houve uma redução no diâmetro médio dos poros de 45 para 34 Å. Esse resultado mostra que houve uma compactação da estrutura do pentóxido de nióbio.

A boa cristalinidade dos óxidos calcinados foi comprovada por difração de raios X.

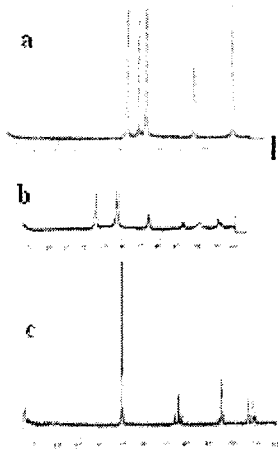


Figura 5. Difratomogramas de raio-X. a) ZnO. b) Nb₂O₅ c) TiO₂

Em todos os difratogramas pôde-se verificar a presença de uma estrutura cristalina bem definida, devido a nitidez dos picos. A Figura 5 apresenta os difratogramas dos diferentes catalisadores utilizados nas reações.

Para o óxido de zinco, os picos encontrados no difratograma, Figura 5a, caracterizam a fase cristalina como hexagonal, sendo os picos identificados com o da estrutura Zincite, do mesmo modo que o catalisador utilizado por SAKTHIVEL et al., 2003.

O difratograma da Figura 5b mostra que a fase cristalina em que o pentóxido de nióbio se encontra é a hexagonal, mostrando as mesmas características da estrutura cristalina do catalisador sintetizado por PAULIS et al. (1999) e calcinado à 500°C.

O difratograma do dióxido de titânio, Figura 5c demonstra que o catalisador tem estrutura cristalina na fase anatase com estrutura tetragonal.

Resultados dos testes fotocatalíticos

Os testes com gasolina em água sintética foram realizados para avaliar a degradação de um dos componentes presentes na gasolina comercial, o heptano,

em simulação a um derramamento da gasolina sintética em um meio aquoso.

Os resultados da decomposição do heptano para 6h de irradiação visível, foram acima de 90% de degradação independente do catalisador. Para todos os testes fotocatalíticos com a gasolina sintética em água, verifica-se que o mecanismo segue a cinética de pseudo-primeira ordem de Languimuir-Hisherwood, de equação:

$$C=C_0 \exp(-k_{ap}t)$$

Onde,

k_{ap} é a velocidade específica aparente da reação,

C_0 - concentração inicial do heptano,

C - concentração do heptano no tempo t .

Os dados experimentais obtidos nos testes de fotodegradação encontram-se nas Figuras 6 e 7, onde se pode verificar a influência do catalisador nas radiações visível e ultravioleta na degradação do efluente.

Para os testes realizados com radiação de 125W visível por 6h, Figura 6, observa-se que o catalisador que apresentou o melhor resultado na degradação fotocatalítica do heptano foi o Nb₂O₅ com a mineralização completa em 1h de reação com constante de velocidade de 0,667 h⁻¹.

O óxido de zinco e o dióxido de titânio tiveram um desempenho de 92 e 91%, respectivamente, de degradação do heptano.

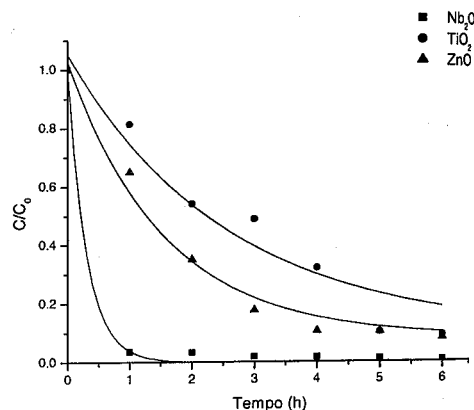


Figura 6. Resultados obtidos no teste com a lâmpada de 125W visível.

A Figura 7 mostra os resultados experimentais obtidos nas 6h dos testes realizados com radiação 125W UV.

O pentóxido de nióbio apresentou novamente um excelente resultado com 95% de degradação de heptano, em 6h de teste. A partir de 3h de teste a porcentagem de degradação oscilou entre 90 e 95%.

O dióxido de titânio gerou uma degradação de 76% e o óxido de zinco promoveu uma degradação de 70%.

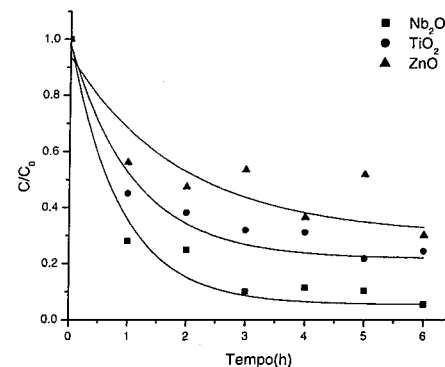


Figura 7. Resultados obtidos no teste com a lâmpada de 125W UV.

Na Figura 8 estão representados os resultados de degradação fotocatalítica do heptano em diferentes catalisadores nas radiações 125W visível e ultravioleta.

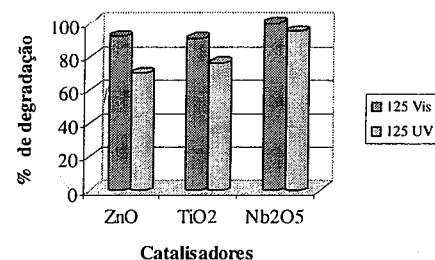


Figura 8. Comparação da eficiência dos catalisadores na degradação do heptano em diferentes radiações.

A mudança de radiação acarretou um pequeno decréscimo na atividade fotocatalítica dos catalisadores. Nas duas radiações o melhor fotocatalisador foi o pentóxido de nióbio.

O tipo de radiação (ultravioleta-visível) mostrou influenciar o comportamento dos catalisadores de TiO₂ e ZnO. O óxido de zinco apresentou o melhor desempenho em radiação visível do que o dióxido de titânio, ocorrendo o oposto em radiação UV.

A melhor eficiência do pentóxido de nióbio é devida, provavelmente, ao fato deste catalisador ter uma área superficial maior que os outros catalisadores, associado a uma boa cristalinidade. Isso facilitou a reação por proporcionar uma maior superfície de reação, levando a uma degradação mais rápida do efluente, gasolina sintética.

Na Tabela 2 encontram-se os valores das constantes de velocidade dos testes e da porcentagem de degradação do heptano no efluente.

Tabela 2. Valores da constante de velocidade e da porcentagem de degradação da gasolina sintética com irradiação visível e ultravioleta.

Radiação	Catalisador	k(h ⁻¹)	% de degradação de heptano
125W VIS	Nb ₂ O ₅	0,667	100
	TiO ₂	0,424	91
	ZnO	0,446	92
125W UV	Nb ₂ O ₅	0,381	95
	TiO ₂	0,285	76
	ZnO	0,171	70

O resultados obtidos mostram que Nb₂O₅ é uma alternativa promissora ao TiO₂ como fotocatalisador para degradação de hidrocarbonetos, apesar que poucos relatos na literatura sobre a sua utilização como fotocatalisador. Sua ótima atividade tanto sob radiação visível como ultravioleta capacita-o para aplicação sob radiação solar. Que facilita a aplicação da fotodegradação em derramamento de petróleo e seus derivados em água doce.

Conclusões

A partir das análises de caracterização dos catalisadores foi possível identificar algumas características peculiares de cada catalisador.

Com as análises texturais dos catalisadores verificou-se que quando calcinado, o catalisador diminui a área superficial. Também foi constatado que o catalisador de Nb₂O₅ apresentou a maior área superficial tanto não calcinado quanto calcinado.

Com as análises de DRX foi verificado em que estrutura cristalina o catalisador se encontra. Todos são cristalinos quando calcinados, com o pentóxido de nióbio e o óxido de zinco na fase hexagonal, e o dióxido de titânio na estrutura tetragonal, fase anatase.

Para todos os testes fotocatalíticos verifica-se que o mecanismo segue a cinética Langmuir-Hinshelwood de pseudo-primeira ordem.

O pentóxido de nióbio apresentou a melhor eficiência na degradação do heptano, tanto para radiação visível como ultravioleta. Sendo verificada a mineralização completa em 1h de irradiação com lâmpada de 125W VIS. A sua maior área superficial específica na forma cristalina pode ser o diferencial em relação aos demais óxidos testados.

O ZnO teve uma melhor eficiência em relação ao TiO₂ em meio irradiado com luz visível, ocorrendo o oposto em meio irradiado com radiação ultravioleta.

A radiação que promoveu a melhor atividade dos fotocatalisadores foi a radiação visível.

Esses resultados tornam promissor a utilização de degradação fotocatalítica de derivados de petróleo com radiação natural, a partir de vazamentos em água doce, como num rio.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro do CNPq (bolsa de mestrado) e ao DEQ/UFSCar pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. BESSA E., SANT'ANNA JR, G. L., DEZOTTI M., "Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters", *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, v. 29, pp125-134.
2. GREGG, S. J., SING, K. S. W., 1982, *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Ed. Academic Press Inc. LTDA, 2ª Edição. Londres
3. GRZECHULSKA, J., HAMERSKI, M., MORAWSKI A. W., "Photocatalytic Decomposition of Oil in Water", *Water Res.*, **2000**, v. 34, nº5, pp 1638-1644.
4. HASHAR N. A., ANISUDDIN S., SADIK T., TAHSEEN S., "Oil spill pollution in seawater – a hindrance for desalination", *Desalination*, **2004**, v. 166 pp 305.
5. NICODEM, D. E., GUEDES, L. B. C., CORREA R. J., "Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil, *Marine Chemistry*, **1998**, v. 63, pp. 93-104.
6. PAULIS, M., MARTÍN, M., SORIA, D.B., DÍAZ, A., ODRIZOLA, J.A., MONTES, M., "Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone", *Applied Catalysis A: General*, **1999**, v. 180, pp. 411-420.
7. QU, P., ZHAO, J., SHEN, T., HIDAKA, H., "TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. *Journal of*

Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, v. 129, pp. 257-268.

8. SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V., "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2003**, v. 77, pp. 65-85.
9. SANTANA, V. S., "Estudo da descoloração de efluentes de indústrias têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores", dissertação de M. Sc., UEM, Maringá – PR, 2002.
10. ZIOLLI, R., "Fotodegradação da Fração de Petróleo Solúvel em águas de mar sob ação da luz solar", Tese de D. Sc., UNICAMP, Campinas-SP, 1999.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Degradação Fotocatalítica do Herbicida 2,4-D na Presença de TiO₂ Promovido com Prata

Miriam K. da Silva¹, Marcus. V. Gandolfi, Nádia. R. C. F. Machado, Onélia A. Andreo dos Santos²

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D-90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Fax: (44) 263-3440, e-mail: mkalinke@yahoo.com.br*; ²onelia@deq.uem.br

Resumo-Abstract

A utilização de herbicidas vem aumentando progressivamente nas últimas três décadas. O herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos mais usados no controle de ervas daninhas e outras vegetações. Os processos oxidativos têm demonstrado ser um método eficaz para a degradação de compostos orgânicos a produtos inofensivos. Desta forma, a fotocatalise heterogênea tem sido utilizada como uma alternativa promissora na degradação de herbicidas, que podem ser completamente mineralizados a CO₂ e H₂O. Neste sentido, este trabalho teve por objetivo estudar a degradação do herbicida 2,4-D, utilizando a fotocatalise heterogênea na presença de irradiação ultravioleta e visível. Foram utilizados como catalisadores o TiO₂ comercial, e 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente. Os catalisadores foram caracterizados por medidas área superficial específica (método B.E.T.), volume específico e diâmetro médio de poros, análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV). O acompanhamento da reação de degradação foi realizado por meio de cromatografia líquida (HPLC).

The use of herbicide is increasing gradually in the last three decades. The herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of most used in the control of harmful grass and other plants. The oxidation processes have demonstrated to be efficient methods for the degradation of herbicide to the environmentally harmless products. Heterogeneous photocatalysis has been considered a promising alternative for the degradation of herbicides that can be completely mineralized to CO₂ and H₂O. This work has the objective to studying the degradation of the herbicide 2,4-D, using heterogeneous photocatalysis under visible and ultraviolet irradiation. The commercial TiO₂, and 1%Ag/TiO₂ and 2%Ag/TiO₂ prepared by impregnation with solvent excess method and were use as catalyst. The catalyst were characterized by specific surface area, specific volume of pores, medium diameter of pores, thermo gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (DRX). The oxidation reactions were analysed by liquid chromatography (HPLC).

Introdução

O Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores de herbicidas (1). O uso comum e descontrolado desses compostos e sua persistência no ambiente aquático têm levado a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para destruí-los. Operações que envolvem o tratamento de resíduos contendo herbicidas muitas vezes apenas transferem esses resíduos de um ambiente para outro sem destruir o princípio ativo. O tratamento considerado ideal é aquele que consegue mineralizar as moléculas de contaminantes, convertendo-as em água, gás carbônico e íons inorgânico (2). A grande diversidade e complexidade desses efluentes aliados às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento que destroem ou

imobilizam compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo, eficiência dos processos existentes na reciclagem, eliminação, destoxificação e reaproveitamento de águas industriais (3,4). Normalmente os tratamentos mais utilizados são a biodegradação, adsorção, ozonização e tratamentos de polimento tais como filtração, oxidação química e técnicas especiais de floculação além das etapas de pré-tratamento, incluindo digestão aeróbia e anaeróbia, bioreatores com filme fixo, oxidação por reagente de Fenton, eletrólise e flotação com espuma. Contudo, os herbicidas são resistentes ao ataque microbiano e, portanto, dificilmente são removidos por tratamento biológico (degradação aeróbia e anaeróbia). Deste modo, novos processos de tratamento de efluentes, que garantam baixo nível de contaminantes, vem despertando grande interesse, dentre eles destacam-se os "Processos

Oxidativos Avançados", denominados POAs, que se baseiam na formação de radicais hidroxilas (OH•), que são agentes altamente oxidantes e reativos. Estes radicais participam efetivamente da reação e podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como a água e CO₂ (5). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea é um processo de tratamento que tem despertado grande interesse e um rápido crescimento nos últimos anos, pois vem apresentando grande eficiência na degradação de compostos orgânicos, permitindo a completa mineralização da maioria deles, incluindo os herbicidas (6). A fotocatalise é um processo no qual uma espécie semicondutora, um óxido ou sistema metal-óxido, suspensa em efluente aquoso, quando irradiada com luz ultravioleta (UV) gera sítios oxidantes e redutores, elétron-lacuna na superfície do catalisador, capazes de catalisar reações químicas por meio de reações de oxidação e redução. Esse processo é de grande interesse, pois faz uso do oxigênio atmosférico como agente oxidante e pode ser realizada em condições ambientes, além de não utilizar nenhum composto químico tóxico adicional. Este processo, freqüentemente, envolve o uso da irradiação UV, porém a aplicação da luz visível (artificial) e solar (natural) vem sendo também estudada.

Dentre os óxidos metálicos semicondutores, o TiO₂ é o mais utilizado, por ser considerado bastante ativo na degradação fotocatalítica de substâncias orgânicas, na forma de suspensão aquosa e não tóxico (7). Para melhorar a eficiência das fotoreações utilizando TiO₂ como catalisador, o tempo de vida dos elétrons e das lacunas sobre a superfície do TiO₂ deve ser aumentado, antes de ocorrer à recombinação destes pares. Desta forma, várias estratégias têm sido aplicadas para melhorar a fotoatividade do semicondutor TiO₂. Uma alternativa é a deposição de metais nobres sob a superfície da TiO₂, tais como, como a prata, o ouro, a platina e o paládio (8). A deposição do metal sobre o TiO₂, por um lado, pode impedir a recombinação elétron-lacuna, beneficiando a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos; por outro lado, algumas lacunas positivas fotogeradas são atraídas pela carga negativa das partículas de metal, se as cargas negativas acumuladas não são consumidas ou não transferidas para partículas do metal, tornam-se centros de recombinação (4).

A oxidação fotocatalítica do herbicida 2,4-D foi extensivamente estudada e relatada na literatura (9-12). Contudo, de modo geral, as condições experimentais avaliadas e os resultados obtidos são bastante variados. Por outro lado, estes experimentos são, em geral, realizados na presença de irradiação UV. Desta forma, apesar dos progressos feitos, a oxidação fotocatalítica do herbicida 2,4-D, na presença de luz visível e na presença de irradiação UV com condições experimentais bem estabelecidas, permanece ainda um desafio. Desta forma,

neste trabalho, os catalisadores TiO₂, comercial, e os catalisadores 1%Ag/TiO₂, 2%Ag/TiO₂ preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados a 200°C por 5 horas, foram avaliados quanto à sua atividade na fotodegradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxidoacético (2,4-D) sob irradiação visível e ultravioleta.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de 1%Ag/TiO₂, 2%Ag/TiO₂, foram preparados segundo o método de impregnação com excesso de solvente, para avaliar a influência da adição e do teor de prata na degradação do herbicida 2,4-D. Na preparação dos catalisadores metálicos do dióxido de titânio (Aldrich) foi utilizado como suporte, sem nenhum tratamento prévio. O precursor metálico empregado para preparar os catalisadores foi o nitrato de prata (AgNO₃, P.A. da Synth) e o solvente utilizado para preparar as soluções de metal foi a água desionizada. Para preparar os catalisadores na composição desejada, a prata foi dissolvida em água desionizada e adicionada a um balão de 500mL contendo o dióxido de titânio. A solução foi misturada e o balão foi conectado ao rotaevaporador sob agitação por aproximadamente 20 horas, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. Em seguida o catalisador foi seco em estufa por 24 horas a 100°C e calcinado em mufla por 5 horas a 200°C.

Caracterização dos catalisadores

A caracterização de catalisadores sólidos é de grande importância para explicar e prever algumas de suas principais propriedades. Desta forma, é necessário caracterizar suas fases ativas. Neste trabalho, os catalisadores foram caracterizados por medidas de área superficial específica (método B.E.T.), volume específico e diâmetro médio de poros, análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Medida de área B.E.T., volume específico e diâmetro médio de poros: Análises da área superficial específica, volume específico (Vp) e diâmetro médio de poros (dp) foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 series da QUANTA CHROME, tanto para as amostras calcinadas quanto para as não calcinadas. Na determinação da área superficial específica as amostras foram previamente tratadas a 150°C, sob vácuo, por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Análise termogravimétrica (ATG): Para determinar as melhores condições de calcinação e a estabilidade térmica dos catalisadores, amostras de TiO₂ e Ag/TiO₂ foram analisadas em um equipamento TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nas análises de ATG, aproximadamente 6mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de

temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N₂) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min desde a temperatura ambiente até 1000°C.

Difração de Raios X (DRX): A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Com isso pode-se analisar a cristalinidade do material, os compostos presentes na amostra, e tamanho de partículas. Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação CuK α , (V=40 KV, I=30 mA) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As análises das amostras dos catalisadores TiO₂, comercial, e dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente calcinados a 200°C por 5 horas, foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU Modelo IC-50 e microscópio SS-550 Superscan do Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá.

Testes fotocatalíticos

Para realização dos testes fotocatalíticos utilizou-se o herbicida 2,4-D. A preparação do efluente foi realizada dissolvendo 100mg de herbicida em água desionizada num balão volumétrico de 1000mL. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida modelo Varian ProStar coluna C18, com detector UV-VIS modelo 9050, no comprimento de onda de 230nm. A fase móvel utilizada foi composta de Acetonitrila/H₂O na proporção de 20/80 (v/v) com vazão de 0,9mL/min. Os testes de degradação foram realizados em um reator batelada, de acrílico com capacidade para 5 L, equipado com sistema de agitação magnética, aeração com borbulhamento de ar numa vazão regulável, na temperatura de 25°C, controlado por um banho termostatizado, na presença de 500mg de catalisador suspensos em uma 1000mL de solução aquosa contendo o herbicida. O sistema foi irradiado por luz visível ou ultravioleta, fornecidas por lâmpadas de vapor de mercúrio de 125W e de 250W, com e sem o bulbo de proteção, durante 6 horas, com agitação magnética e na presença de oxigênio. As amostras foram filtradas com filtro Millipore 0,45µm e analisadas por cromatografia líquida (HPLC).

Resultados e Discussão

Área B.E.T., volume específico (Vp) e diâmetro médio de poros (dp)

Os valores da área superficial específica (método B.E.T.), volume específico de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores calcinados a 200°C por 5 horas e para os não calcinados encontram-se na Tabela 1. Para os catalisadores não calcinados e calcinados, os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que a adição do metal na titânia não apresentou variações

significativas nos valores das áreas superficiais específicas. Em geral, o valor obtido para área superficial específica dos catalisadores metálicos foi próximo daquele obtido para o suporte, evidenciando que o método da impregnação produz catalisadores com áreas superficiais específicas da mesma ordem de magnitude do sólido usado como suporte.

Tabela 1. Área B.E.T., volume total (Vp) e diâmetro médio (dp) de poros do suporte e dos catalisadores metálicos suportados.

Catalisador		Área B.E.T. (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)x(10 ⁻³)	dp (Å)
TiO ₂	não calcinado ^a	9	3	35
	calcinado ^b	11	9	36
1%Ag/TiO ₂	não calcinado	8	4	36
	calcinado	10	6	35
2%Ag/TiO ₂	não calcinado	12	10	36
	calcinado	7	1(?)	35

^aCatalisadores secos a 100°C por 24 horas;

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

Com relação ao volume específico de poros dos catalisadores, os valores obtidos mostram que a adição do metal não ocasionou uma variação significativa volume total de poros. Observa-se ainda que a adição de prata no TiO₂ e o tratamento térmico de calcinação não provoca modificações aparentes no diâmetro médio de poros dos catalisadores, nas condições estudadas. Por outro lado, o baixo valor obtido para o Vp pra o catalisador 2%Ag/TiO₂, calcinado, provavelmente, deve ser resultado de erros experimentais.

Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas do dióxido de titânio e dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, não calcinados, apresentadas na Figura 1 mostram que quase não ocorreu perda de massa com o aquecimento da amostra. A pequena perda percentual de massa observada, com o aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 1000°C, pode ser atribuída à adsorção de água durante a preparação dos catalisadores e durante a manipulação das amostras, na região de baixas temperaturas, e à eliminação de H₂O hidroxílica, na região de temperatura mais elevada.

Difração de raios X (DRX)

Os resultados da análise com DRX (Figura 2) mostram que o TiO₂, comercial, calcinado e os catalisadores metálicos suportados, após o tratamento térmico de calcinação, apresentaram uma definição das regiões cristalinas da TiO₂ na forma anatase. A adição do metal na superfície da TiO₂, reduziu a temperatura de transformação da fase anatase em rutilo, em que pequenas quantidades de cristais de rutilo puderam ser observados nos catalisadores contendo prata. Com efeito,

resultados similares foram obtidos por Chao *et al.* (8) ao estudarem a superfície do TiO₂ dopado com prata por DRX, em que os autores observaram que a transformação da fase anatase para a fase rutilo inicia em temperatura mais baixa do que aquelas observadas para TiO₂ puro. Desta forma, esse fato indica que a Ag promove a transformação da fase anatase para rutilo, e que quanto maior a concentração de Ag, menor a temperatura na qual esta transformação ocorre. Contudo, para todos os catalisadores metálicos não se observou o pico característico da prata e nem sua interação com o suporte, devido à pequena quantidade do metal utilizada na preparação dos catalisadores e, limitações do equipamento.

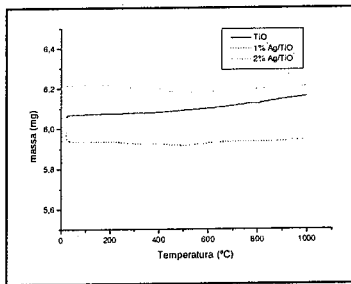


Figura 1. Análise termogravimétrica dos catalisadores TiO₂, 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, preparados pelo método de impregnação úmida.

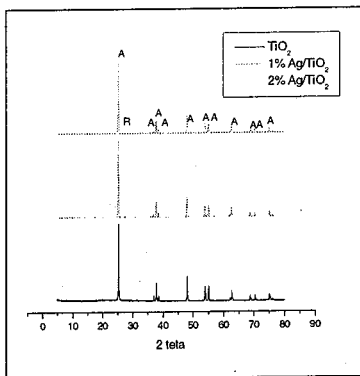


Figura 2. Difratoogramas de Raios X do TiO₂ e dos catalisadores 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, calcinados a 200°C por 5 horas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A Figura 3 apresenta a micrografia do catalisador 1%Ag/TiO₂ suportado, calcinado a 200°C por 5 horas, obtida com a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma ampliação de 6000 vezes. Observa-se por meio da micrografia que a titânia

apresenta uma estrutura superficial irregular, com tamanho de partículas variado, formando pequenos aglomerados de partículas. Devido à baixa concentração de prata e às limitações do equipamento não foi possível identificar a sua presença na superfície dos catalisadores. A análise permitiu apenas visualizar a morfologia dos óxidos que se encontram em maiores quantidades.

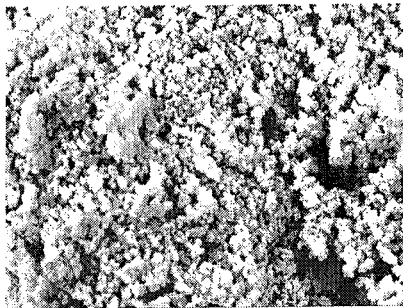


Figura 3. Micrografia do catalisador 1%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas, ampliado 6.000 vezes.

Testes fotocatalíticos

A Figura 4 apresenta a variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação na presença do catalisador TiO₂, comercial, e do catalisado 1%Ag/TiO₂ suportado, calcinado a 200°C por 5 horas, sob irradiação visível fornecidas por lâmpadas de 125 e 250W.

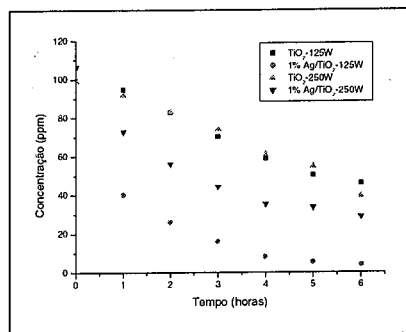


Figura 4. Variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação na presença de TiO₂, e 1%Ag/TiO₂, sob irradiação 125W-VIS e 250W-VIS.

Observa-se pela figura 4 que a adição do metal na titânia, para as reações realizadas na presença de irradiação visível, ocasionou um aumento na velocidade de degradação do herbicida 2,4-D, aumentando consequentemente o seu percentual de degradação ao longo da reação. Os resultados obtidos podem ser

explicados devido a melhor separação do par elétron-lacuna com a adição da prata favorecendo assim a fotodegradação do herbicida (4, 8). Para o catalisador comercial TiO₂, calcinado, a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 54%, enquanto que na presença do catalisador TiO₂ promovido com 1%, em massa, de prata a percentagem de degradação foi de aproximadamente 96%, para os experimentos realizados na presença de irradiação visível fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, após 6 horas de reação. Na presença da lâmpada de 250W-VIS, as percentagens de degradação do herbicida na presença dos catalisadores de TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ foram de aproximadamente 61% e 73%, respectivamente, também para 6 horas de reação. Desta forma, o aumento da intensidade de irradiação de 125W para 250W não favoreceu a degradação do herbicida 2,4-D, nas condições do teste. De fato, para altas intensidades de irradiação a velocidade da reação torna-se independente da intensidade de luz, uma vez que um aumento na intensidade gera uma competição entre a separação e a recombinação dos pares elétrons-lacuna, causando desta forma, um baixo efeito na velocidade da reação (13). Por outro lado, na presença de irradiação ultravioleta e lâmpada de 125W, a adição do metal provocou um decréscimo na percentagem de degradação do herbicida 2,4-D, nas primeiras horas de reação (Figura 5). Após 1 hora de reação e na presença do TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 65%, 32%, respectivamente, com relação à concentração inicial.

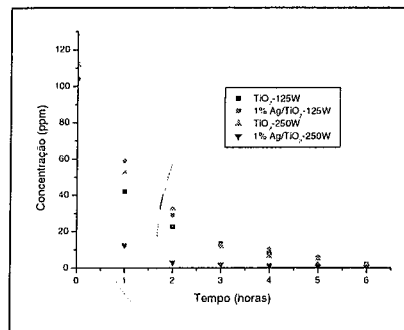


Figura 5. Variação da concentração do herbicida 2,4-D com o tempo de reação na presença de TiO₂, e 1%Ag/TiO₂, sob irradiação 125W-UV e 250W-UV.

Contudo, após 3 horas, as reações apresentaram comportamentos semelhantes, com 88% de degradação do herbicida. Após 6 horas de reação, 98% do herbicida foi degradado na presença de ambos os catalisadores utilizados (Figura 5).

Na presença da lâmpada de 250W, a adição do metal conduziu a um melhor desempenho nas primeiras horas de reação. Para 2 horas de reação a percentagem de

degradação do herbicida, na presença dos catalisadores TiO₂ e 1%Ag/TiO₂ foram de aproximadamente 88% e 97%, respectivamente. Contudo, para 6 horas de reação, 98% do herbicida 2,4-D foi degradado na presença de ambos os catalisadores avaliados, nas condições do teste. Na presença de irradiação visível, o aumento do teor de prata de 1% para 2%, em massa, por sua vez, conduziu a um decréscimo na degradação do herbicida 2,4-D, independente da intensidade de irradiação (Figura 6). Contudo, este decréscimo é mais acentuado na presença da lâmpada de 125W, em que para os catalisadores de 1%Ag/TiO₂ e de 2% Ag/TiO₂ a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de aproximadamente 96% e 37%, respectivamente, ao final de 6 horas de reação.

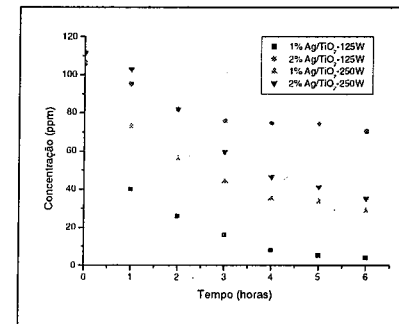


Figura 6. Influência do teor de prata na fotodegradação do herbicida 2,4-D na presença de 1%Ag/TiO₂, e de 2%Ag/TiO₂, sob irradiação 125W-VIS e 250W-VIS.

Na presença de irradiação visível e lâmpada de 250W a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de 73% e 68% para os catalisadores de 1%Ag/TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, respectivamente, evidenciando o decréscimo na velocidade de degradação do herbicida com o aumento do teor da carga metálica de prata sob irradiação visível. De fato, a transferência de elétrons da banda de condução do TiO₂ para a partícula metálica de prata na interface é termodinamicamente possível uma vez que o nível Fermi do TiO₂ é mais alto do que o da prata. Isto resulta na formação da barreira de Schottky na região de contato metal-semicondutor, que melhora a separação das cargas e assim aumenta a atividade fotocatalítica do TiO₂. Contudo, para elevados teores de prata o efeito contrário pode ocorrer. Neste caso, a prata pode também atuar como centros recombinantes diminuindo assim atividade fotocatalítica do semicondutor TiO₂. Desta forma, para altos teores de prata, a probabilidade da captura de lacuna é aumentada em função do excesso de carga negativa devido à presença das partículas de prata na superfície do TiO₂, as quais reduzem a eficiência da separação de cargas (14).

Por outro lado, de acordo com a **Figura 7**, na presença de irradiação UV e lâmpada de 125W, o aumento do teor de prata proporcionou um aumento significativo na velocidade de degradação do herbicida 2,4-D. Neste caso, a percentagem de degradação do herbicida foi de aproximadamente 44% e 96% para os catalisadores de 1%Ag/TiO₂ e de 2% Ag/TiO₂, respectivamente, após uma hora de reação. Contudo, para a irradiação ultravioleta e lâmpada de 250W, o aumento da carga metálica de 1% para 2% não ocasionou alterações significativas na velocidade de degradação do herbicida. Para 2 horas de reação a percentagem de degradação do herbicida 2,4-D foi de aproximadamente 96% para ambos os catalisadores avaliados. Nas reações sob irradiação UV, o aumento da carga metálica de 1% para 2% pode favorecer a atração dos elétrons (e⁻) formados na banda de condução para o metal, deixando as lacunas (h⁺) mais livres para oxidar o herbicida adsorvido na superfície do TiO₂ ou formar os radicais OH[•] que atacam a molécula de herbicida na solução, iniciando a reação de degradação (14).

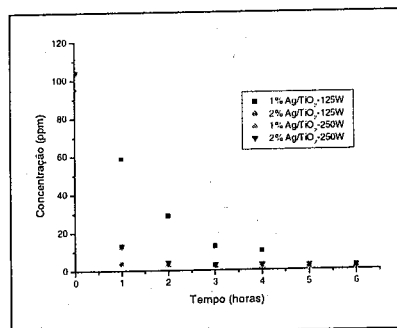


Figura 7. Influência do teor de prata na fotodegradação do herbicida 2,4-D na presença de 1%Ag/TiO₂ e de 2%Ag/TiO₂, sob irradiação 125W-UV e 250W-UV.

Conclusões

Os valores obtidos para a área superficial específica dos catalisadores preparados pelo método de impregnação foram próximos dos obtidos para o óxido usado como suporte, indicando que o método da impregnação permite produzir catalisadores com áreas superficiais específicas da mesma ordem de grandeza do respectivo suporte.

Os catalisadores, calcinados a 200°C, apresentaram estrutura com elevada cristalinidade, principalmente na fase anatase. A adição do metal na superfície da TiO₂, reduziu a temperatura de transformação da fase anatase em rutila, favorecendo assim, a formação da fase rutila mesmo em baixas temperaturas de calcinação (200°C).

As análises de ATG mostraram que os catalisadores praticamente não apresentaram perda de massa ao longo do aquecimento até 1000°C.

A adição de 1% em massa de prata na superfície da TiO₂ resultou em um aumento significativo na atividade do catalisador aumentando a velocidade de degradação do herbicida 2,4-D para as reações realizadas na presença de irradiação visível. Por outro lado, na presença de irradiação UV e lâmpada de 125W a adição de prata na titânia provocou um decréscimo na velocidade de degradação do herbicida. Contudo, para a lâmpada de 250W, o efeito foi o inverso. A adição do metal melhorou o desempenho do catalisador na fotodegradação do herbicida. O aumento do teor de prata de 1% para 2%, resultou em um decréscimo da atividade fotocatalítica da TiO₂, diminuindo a velocidade de degradação do herbicida, na presença de luz visível. Contudo para as reações realizadas sob irradiação UV, o aumento da carga metálica acarretou em um aumento no percentual de degradação do herbicida, para a lâmpada de 125W, enquanto que para a lâmpada de 250W, não apresentou influência significativa.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos fornecida durante a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- G. M. F. Pinto, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- M. M. Higarashi, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- A. C. S. Cordeiro, S. G. F. Leite, M. Dezotti, *Química Nova*, **2004**, Vol. 27, 689.
- C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, Vol. 200, 239.
- S. Ledakowicz, M. Goneva, *Water. Res.*, **1999**, Vol. 33, 2511.
- M. Styliidi, D.L. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, Vol. 40, 271.
- H. Santana, C. E. Bonança, K. Takashima, *Química Nova*, **2003**, Vol. 26, 807.
- H. E. Chao Y. U. Yun, H. U. Xingfang, A. Larbot, *J. European Ceramic Soc.*, **2003**, Vol. 3, 1457.
- M. Trillas, J. Peral, X. Doménech, *Appl. Catal. B*, **1995**, Vol. 5, 377.
- J.M. Herrmann, *Catal. Today*, **1999**, Vol.53, 115.
- O. M. Alfano R. J. Brandi; A. E., Cassano, *Chem. Engin. Journal*, **2001**, Vol. 82, 209.
- W. C. Paterlini, R. F. P. Nogueira, *Chemosphere*, **2004**, Vol. 58, 1107.
- I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, Vol. 49, 1.
- H. M. Suh-Sung, J. R. Choi, H. J. Hah, S. M. Koo, Y. C. Bae, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, Vol. 163, 37.

Degradação fotocatalítica de um efluente da indústria têxtil.

Edilberto T. Soares¹, Celso C. Moro², Marla A. Lansarin^{1*}, Cristina Lazzari Souza¹ e Natália Klafke².

¹ - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Eng. Luiz Englert s/n. CEP 90040-040 – Porto Alegre, RS – Brasil. Telefone: (0xx-51) 3316-3952 – Fax: (0xx-51) 3316-3277 – e-mail: {tosciani@enq.ufrgs.br, marla@enq.ufrgs.br}.

² - Laboratório de Sólidos e Superfícies. IQ/UFRGS. Cx Postal 15003 – CEP 91501-970. Telefone: (0xx-51) 3316-7219 – e-mail: celso@iq.ufrgs.br.

Resumo-Abstract

RESUMO - A degradação fotocatalítica de corantes catiônicos (amarelo acrílico, azul acrílico e vermelho astrazon) foi estudada usando-se TiO₂ P-25 (Degussa) como catalisador, e uma lâmpada de luz negra de 28W como fonte de radiação. A degradação dos corantes mostrou-se possível obtendo-se, com uma hora de reação, a remoção de 50% da cor dos corantes amarelo acrílico e vermelho astrazon, e de 75% para o corante azul acrílico. Em seguida estudou-se a degradação de um efluente têxtil industrial, coletado em diferentes etapas do seu processo clássico de tratamento, antes da floculação (E1), após a floculação (E2) e após a lagoa de estabilização (E3). A eficiência da fotocatalise foi dependente da etapa da qual provinha o efluente, sendo capaz de remover 95% da cor do efluente E3, com 4 horas de reação. Quando a degradação fotocatalítica foi comparada com a adsorção do efluente por uma argila aniônica própria para essa classe de corantes, a degradação conduziu a melhores resultados do que a argila para os efluentes E2 e E3, também foi atingida a adequação do efluente a um padrão de cor para descarte do mesmo, proveniente da literatura.

ABSTRACT – The catalytic degradation of three cationic dyes (acrylic yellow, acrylic blue and astrazon red) was studied using TiO₂ P-25, from Degussa, as catalyst and a 28W black light lamp as the UV radiation source. The dyes degradation showed to be possible, with a color removal of 50%, for acrylic yellow and astrazon red and 75% for acrylic blue, in one hour of reaction. The next step was the study of the degradation of a real textile wastewater, sampled in different points of the classic treatment used in the industry: before the flocculation process (E1), after the flocculation (E2) and after the stabilization pond (E3). The efficiency observed in the photocatalytic process was dependent on the sampled point of the effluent. The photocatalysis was capable of remove 95% of the color from the effluent E3, in four hours. A comparison of the photocatalytic processes with the absorption by anionic clay, specially developed for this class of dye, showed that photocatalytic degradation achieved better results for samples E2 and E3. These effluents were adjusted by the photocatalytic process in accordance with a literature color standard for disposal in the environment.

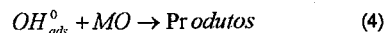
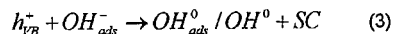
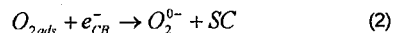
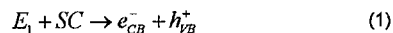
Introdução

A contaminação dos suprimentos de água – cada vez mais escassos para o consumo humano – por moléculas orgânicas é um problema crescente, principalmente porque muitas dessas moléculas não são degradadas pelos métodos tradicionais de tratamento de efluentes (1,2). Esse problema é agravado com o crescente desenvolvimento da indústria têxtil, uma vez que muitos desses contaminantes são corantes gerados nessa indústria. Estima-se que, atualmente, 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil, relacionados à grande diversidade de fibras a serem tingidas (3). Essa classe de poluente, além de provocar poluição visual, tem como característica uma alta toxicidade.

Uma das classes importantes de corantes industriais é aquela composta por corantes catiônicos, ou seja, corantes cuja parte orgânica se dissocia em forma de um cátion quando em solução aquosa (4). Uma alternativa para a degradação desses contaminantes é a fotocatalise, um processo que compõe a classe dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os processos fotocatalíticos podem ser fotoativados ou fotoinduzidos. O que caracteriza as reações químicas fotoativadas é o mecanismo de radical-livre. Quando o catalisador é iluminado por um fóton, com um comprimento de onda maior do que a diferença entre sua banda de valência (VB) e a de condução (CB), um elétron é promovido, criando um par elétron-lacuna. Essa vacância positiva reage com moléculas de água adsorvidas na superfície gerando o radical OH[•], com

grande potencial para oxidar moléculas orgânicas, como mostrado nas Equações 1, 2, 3 e 4.



Sendo que "E1" representa o fóton que inicia a reação, SC representa o catalisador utilizado, " e_{CB}^- " e " h_{VB}^+ " são, respectivamente, o elétron e a lacuna formados na partícula do catalisador, " OH_{ads}^0 " representa o radical hidroxila, com um grande potencial de oxidação em meio aquoso e "MO" representa moléculas orgânicas passíveis de oxidação química. (2,4).

Até onde se pode averiguar não existe na literatura um trabalho que proponha uma metodologia para a análise do comportamento de corantes catiônicos em diferentes pH, temperatura e carga de catalisador. São mais comuns na literatura trabalhos utilizando estes corantes para avaliar novos catalisadores ou inovações em processos fotocatalíticos (5,6,7,8).

No presente trabalho, três corantes catiônicos de interesse industrial (amarelo acrílico, azul acrílico e vermelho astrazon) tiveram a sua degradação avaliada. Em seguida, amostras de efluente de uma indústria têxtil da região metropolitana de Porto Alegre, RS, foram igualmente estudadas. Essa indústria utiliza basicamente corantes catiônicos no tingimento, sendo alguns dos mais usados o amarelo acrílico, o azul acrílico e o vermelho astrazon.

Uma metodologia para o estudo da fotodegradação de corantes catiônicos foi apresentada anteriormente (8), sendo que o corante usado foi a rodamina B (RB, $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$). Naquele trabalho estudou-se a influência, sobre a degradação do corante, de variáveis típicas de operação (temperatura, pH do meio e concentração de catalisador), além da influência de substâncias como contaminantes iônicos e surfactante, quando presentes no meio reacional. As conclusões referentes à temperatura ótima de operação (40-50°C), pH mais apropriado para contaminantes iônicos (entre 6 e 10) melhor concentração de catalisador para o desenho do reator empregado (0,3 gL⁻¹) serão usados como comparação e ponto de partida no presente trabalho.

Experimental

O catalisador usado foi o óxido de titânio (TiO₂) P-25, com um tamanho de partícula de 30 nm e uma área superficial de 50 m² g⁻¹, fornecido pela empresa Degussa. Como fonte de radiação UV foi escolhida uma lâmpada de luz negra, pois esse tipo de lâmpada emite radiação na

faixa do UV-próximo, entre 320 e 400 nm, com um máximo em 352 nm, ou seja, na faixa ótima para o TiO₂ (9).

Um diagrama do reator fotocatalítico pode ser visto na Figura 1.

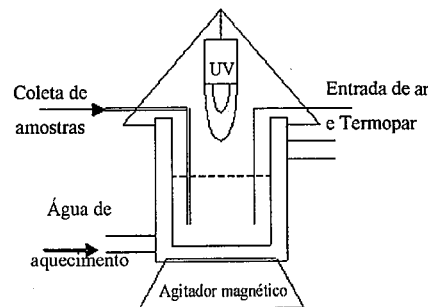


Figura 1 - Diagrama esquemático do reator fotocatalítico utilizado.

As variáveis de operação foram escolhidas com base em resultados anteriores (8), sendo a temperatura e concentração de catalisador, respectivamente, 40°C e 0,3 gL⁻¹. Todos os experimentos foram realizados sob agitação e aeração, e o reator foi mantido, depois de carregado, operando no escuro sem a irradiação UV, durante uma hora para que o equilíbrio referente a adsorção das moléculas orgânicas pelo catalisador fosse atingido. A coleta das amostras foi feita por seringa e as mesmas foram centrifugadas para a remoção do TiO₂. As amostras dos corantes catiônicos de uso industrial e do efluente têxtil foram fornecidas pela empresa têxtil. O hidróxido de sódio usado para a correção do pH possui grau de reagente PA. Toda a água usada foi previamente destilada e desionizada.

A medida da remoção de cor das soluções dos corantes catiônicos foi acompanhada por meio de monitoramento da descoloração do meio reacional, por espectrofotometria, sempre no máximo de absorvância de cada corante. O volume reacional foi de 800 mL.

No caso do efluente têxtil mediu-se o espectro de absorvância na faixa do visível (400-700 nm), e acompanhou-se a redução percentual da área sob a curva, o que é proporcional à remoção percentual da cor do efluente. Nesse caso não houve ajuste de pH, uma vez que o pH do efluente já se encontrava próximo de 8. Utilizou-se um volume reacional de 600 mL, para se obter uma maior agitação.

Para permitir uma comparação, as amostras de efluente também foram submetidas à adsorção por uma argila aniônica do tipo hidrotalcita (Mg₃Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O), a qual foi preparada por precipitação simultânea dos cátions em solução de bicarbonato de sódio a pH

variável, conforme descrito em (10). Essa argila é própria para a adsorção de corantes do tipo catiônico, que são os corantes estudados no presente trabalho. Os ensaios de adsorção duraram 24 horas, com um pH do meio igual aos testes de degradação e a quantidade da argila utilizada foi de 0,5 g para 50 mL de solução.

Foram avaliadas amostras coletadas durante um dia de operação em três pontos do tratamento dispensado pela indústria ao seu efluente: antes do processo de floculação (E1), após o processo de floculação (E2) e após a saída da lagoa de estabilização (E3).

A DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente em cada etapa do processo de tratamento industrial foi medida pelo método dicromatométrico. Para as medidas de absorvância foi utilizado um espectrofotômetro Carry-300.

Resultados e Discussões

Testes da adsorção dos corantes:

A influência do pH na adsorção dos corantes é exibida na Figura 2, sendo que é possível observar uma maior adsorção em pH 8 do que no pH natural da solução de corante, em torno de 5,5. Esse comportamento dos corantes têxteis confirma a metodologia desenvolvida em (8). Dentre os corantes estudados, o azul acrílico apresentou um comportamento peculiar, não apresentando adsorção mensurável no pH natural da solução.

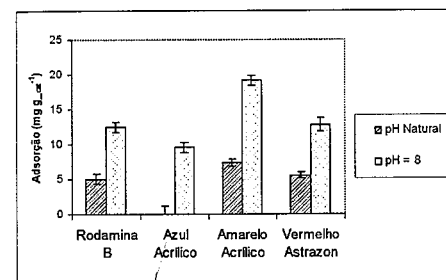


Figura 2 - Influência do pH inicial do meio reacional sobre a adsorção dos corantes pelo catalisador.

A Figura 3 exibe a cinética da adsorção dos corantes têxteis catiônicos pelo catalisador P-25 para pH 8, em um gráfico que relaciona C/C₀ em função do tempo de adsorção no escuro, onde "C" é a concentração do corante em cada instante de tempo e "C₀" a concentração inicial, em mg L⁻¹. Pode-se observar que a quantidade total adsorvida depende do corante e que a partir de 60 minutos de adsorção um equilíbrio é atingido.

O comportamento do corante azul acrílico foi bastante singular, apresentando inclusive um desvio experimental médio superior a 6%, enquanto que os corantes amarelo acrílico e vermelho astrazon apresentaram desvios médios de 3,9 e 2,2%

respectivamente. Uma hipótese para esse comportamento é a maior adsorção do corante pela vidraria utilizada, tanto as paredes do reator quanto os tubos usados para a centrifugação, os frascos de amostra e as cubetas usadas no espectrofotômetro, o que foi observado visualmente.

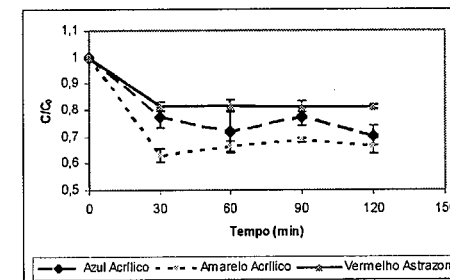


Figura 3 - Cinética da adsorção dos corantes têxteis pelo catalisador.

Testes de degradação dos corantes:

A cinética da degradação dos corantes têxteis é apresentada na Figura 4, para um pH inicial do meio reacional igual a 8. Pode-se observar que os corantes amarelo acrílico e vermelho astrazon apresentaram uma cinética de pseudoprimeira ordem com constantes cinéticas superiores a da degradação da rodamina B nas mesmas condições (8). O corante azul acrílico apresentou um percentual de descoloração superior aos demais, o que fica evidenciado nesta figura.

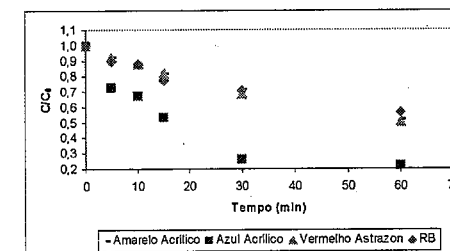


Figura 4 - Cinética da degradação dos corantes catiônicos em pH 8.

Para os corantes que obedeceram a uma cinética de pseudoprimeira ordem, pode-se observar um percentual de degradação próximo a 50% em uma hora de reação, já no caso do azul acrílico tal percentual foi próximo a 80%, conforme visto na Figura 5.

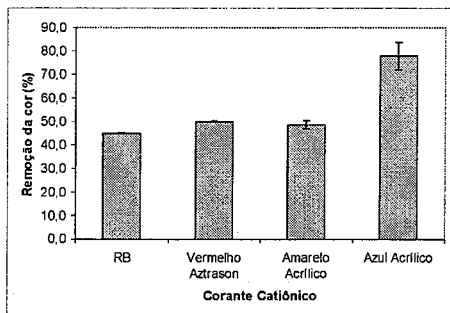


Figura 5 – Percentual de remoção de cor em uma hora de reação com pH 8.

Remoção da cor do efluente industrial

A diferença entre os espectros de absorção e a DQO do efluente em cada uma das etapas do processo de tratamento na indústria pode ser vista na Figura 6.

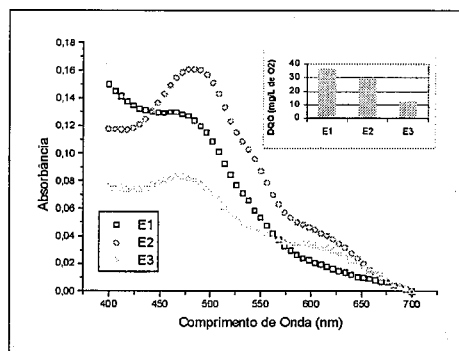


Figura 6 – Comparação entre a cor e a DQO do efluente industrial nas diferentes etapas de seu tratamento.

Observa-se um interessante aumento na cor do efluente após a floculação, em torno de 25%, enquanto que a DQO é reduzida em 20%. A não remoção de cor através da floculação já era esperada, uma vez que esse método não apresenta uma grande eficiência na remoção de compostos orgânicos dissolvidos, como ocorre na remoção de material particulado (11). Já o aumento verificado na cor do efluente pode ser explicado por um novo arranjo eletrônico dos grupos cromóforos, devido a retirada de íons do efluente pela floculação. Em favor dessa hipótese existe o fato do surgimento de um pico bem definido em 475 nm. Como não ocorre síntese de compostos coloridos durante a floculação, o corante, ou corantes, responsáveis por esse pico deveriam estar sofrendo interferência de íons.

Na Figura 7 apresenta-se a redução da cor, representada pelo espectro de absorbância no visível, do

efluente E1 durante o tratamento fotocatalítico e após a adsorção com argila.

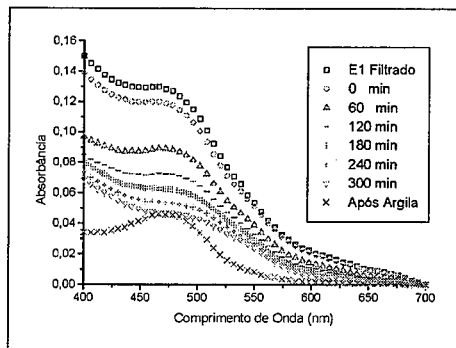


Figura 7 – Remoção de cor do efluente E1 (antes do processo de floculação).

A redução da cor através da degradação fotocatalítica é bem visível, porém o resultado obtido pela adsorção com argila foi melhor do que a degradação fotocatalítica. Na Figura 8 as amostras do efluente E1 não tratado, tratado por 300 minutos e do mesmo efluente tratado por com argila são comparadas com o padrão espectrofotometricamente permitido para descarte de efluente têxtil, encontrado na literatura (3,12). Essa figura reforça a maior eficiência da argila no tratamento do efluente, não tendo sido o tratamento foto-catalítico (300 minutos) capaz de enquadrar o efluente E1 ao padrão.

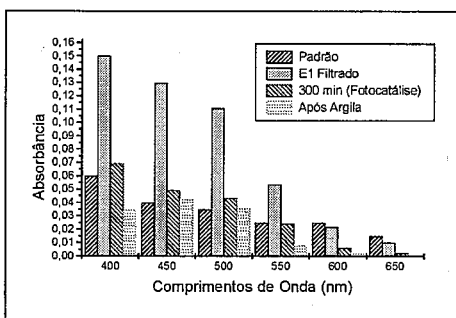


Figura 8 – Comparação entre E1 antes e depois do tratamento foto-catalítico (300 minutos), com argila e com o padrão permitido para descarte de efluente têxtil.

As Figuras 9 e 10 permitem avaliar os resultados da degradação do efluente E2, efluente coletado na saída do processo de floculação. Para o caso desse efluente, os resultados finais de tratamento através da fotocatalise foram superiores ao tratamento com argila.

Quando se comparam as amostras do efluente E2 com o padrão exigido para descarte pode-se observar que

o tratamento fotocatalítico adequou o efluente para descarte com um tempo de reação de 240 minutos. Isso representa um progresso em relação à degradação do E1, onde não se enquadrava o efluente para descarte mesmo com 300 minutos de reação. Essa uma hora de reação a menos representa, se levarmos em conta a potência da lâmpada e o volume do meio reacional, uma economia de 0,047 kW hora por litro de efluente tratado.

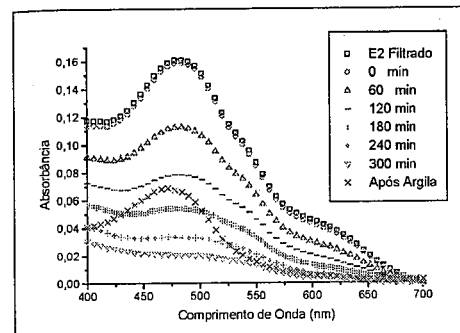


Figura 9 – Remoção de cor do efluente E2 (após o processo de floculação).

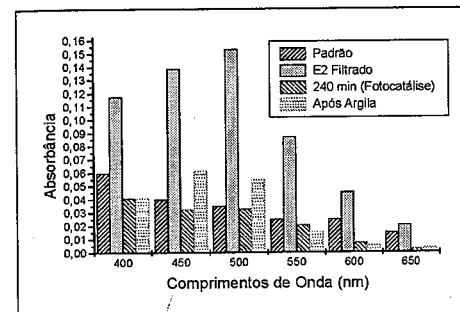


Figura 10 – Comparação entre E2 antes e depois do tratamento foto-catalítico (240 minutos), com argila e com o padrão permitido para descarte de efluente têxtil (9).

Os resultados da remoção da cor do efluente E3, proveniente da lagoa de estabilização, estão organizados nas Figuras 11 e 12. Novamente o processo fotocatalítico foi mais eficiente, a remoção de cor com 120 minutos da reação já foi superior a adsorção com argila.

Quanto à adequação ao padrão de emissão encontrado na literatura, o processo fotocatalítico atinge esse padrão logo na primeira hora de reação, duas horas a menos do que o necessário para a adequação do efluente E3, ou 0,093 kW hora a menos por litro de efluente tratado.

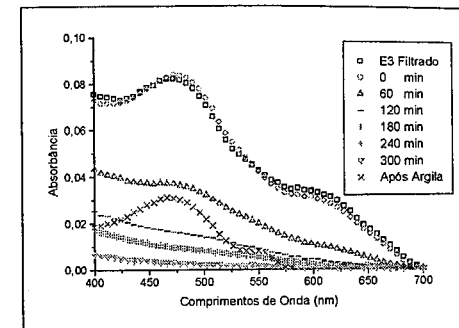


Figura 11 – Remoção de cor do efluente E3 (após a lagoa de estabilização).

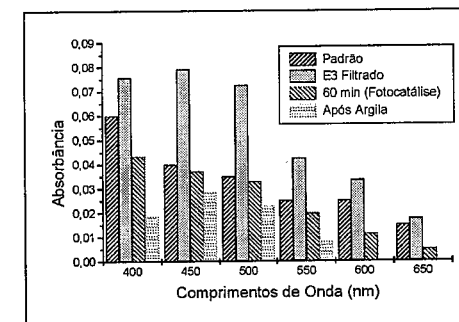


Figura 12 – Comparação entre E3 antes e depois do tratamento foto-catalítico (60 minutos), com argila e com o padrão permitido para descarte de efluente têxtil (9).

Na Figura 13 encontram-se os resultados referentes ao percentual de remoção da cor das três amostras de efluente em função do tempo de reação, comparadas com os mesmos resultados para a adsorção em argila durante 24 horas. Pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos para o efluente E3, com um percentual de remoção da cor superior a 95% já em 240 minutos. Para os efluentes E1 e E2 a remoção de cor foi de 58 e 84% respectivamente, para 300 minutos de reação.

Essa melhora da eficiência do processo fotocatalítico que foi observada a medida que o efluente usado é proveniente de uma etapa posterior no processo de tratamento industrial pode ser explicada pela redução da carga orgânica do efluente durante a floculação e permanência na lagoa de estabilização. Como mostrado na Figura 6, a DQO do efluente caiu de 35,6 para 28,3 com a floculação e para 11,8 na saída da lagoa.

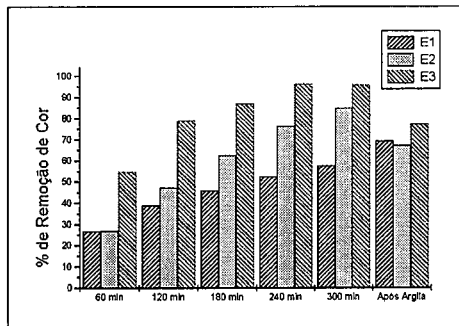


Figura 13 – Percentual de remoção de cor para cada amostra de efluente.

Com essa redução da carga orgânica inicial, o processo de degradação fotocatalítico atinge um equilíbrio para o efluente E3 com 240 minutos de reação, equilíbrio esse que não chega a ser atingido para os efluentes E1 e E2.

Outra possibilidade, ainda não testada, é a maior presença de íons no efluente têxtil antes da floculação. Esses íons são comuns no processo de tingimento, e podem resultar da degradação dos corantes. Como foi mostrado em trabalho anterior (8) íons como Cl^- e SO_4^{2-} afetam negativamente a eficiência da degradação fotocatalítica.

Conclusões

A aplicação de uma metodologia desenvolvida anteriormente (8) mostrou-se capaz de simplificar o estudo da degradação de corantes catiônicos. O pH inicial do meio reacional mais favorável para a adsorção dos corantes foi 8. A degradação fotocatalítica desses corantes, tratados em separado mostrou-se eficiente.

O tratamento por fotocatalise de um efluente têxtil industrial, coletado em diferentes etapas do seu tratamento tradicional, apresentou resultados que dependeram do tratamento já sofrido pelo efluente. Para o efluente E1, anterior a etapa de floculação do efluente, a fotocatalise não foi capaz de adequar o efluente a um padrão de cor para descarte, mesmo com 300 minutos de reação. No caso dos efluentes E2 e E3 os resultados foram mais satisfatórios, adequando o efluente com 240 e 60 minutos de reação respectivamente.

Quando comparado com a adsorção por uma argila própria para corantes catiônicos, o processo fotocatalítico foi capaz de remover mais cor dos efluentes E2 e E3, o que não foi obtido para o efluente E1.

Deve-se levar em conta que a adsorção dos corantes pela argila é uma alternativa tradicional para o tratamento de efluentes, na qual os contaminantes não são degradados, e sim transferidos de uma fase para a outra. Tal método exige que o sólido seja posteriormente

descartado, evitando a sua reutilização e acarretando custos adicionais. Essa etapa não seria necessária em um processo fotocatalítico industrial, com o catalisador imobilizado, onde as moléculas orgânicas são degradadas, podendo até mesmo serem mineralizadas a CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos.

Agradecimentos

A CAPES pelo apoio financeiro e a Degussa pelo catalisador fornecido.

Referências Bibliográficas

1. R.W. Matthews. *Wat. Res.* **1991**, 25, 1169.
2. P.R. Gogate, A.B. Pandit. *Adv. in Env. Res.* **2004**, 8, 501.
3. C.C.I. Guaratini, M.V.B. Zanoni. *Química Nova*, **2000**, 23, 71.
4. J. Wu, T. Zhang. *J. Photochem. Photobiol., A, Chem.*, **2004**, 162, 171.
5. Y. Ma, J.-N. YAO. *Chemosphere*, **1999**, 38, 2407.
6. C. Hua, Y. Tang, J.C. Yu, P.K. Wong. *App. Cat. B: Env.*, **2003**, 40, 131.
7. W. Baran, A. Makowski, W. Wardas. *Chemosphere*, **2003**, 53, 87.
8. E. T. Soares, C. C. Moro, M. A. Lansarin in Anais Eletrônicos do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004, trabalho número 2527.
9. J. Zhao, T. Wu; K. Wu; K. Oikawa; H. Hidaka; N. Serpone. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2394.
10. J.C. Rodrigues, E.A. Machado, A.S. Mexias, T.M.II. Costa, C.C. Moro in Livro de Resumos do XXVI Congresso Latino-americano de Química, Salvador, 2004, trabalho de número QI-168.
11. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S.G. de Moraes, N. Duran. *Química Nova*, **2002**, 25, 78.
12. R. Bertazzoli, R. Pelegrini. *Química Nova*, **2002**, 25, 477.



Degradação fotoeletrocatalítica de soluções aquosas de cânfora

Adriane M. de Freitas^{1*}; Carla Sirtori¹; Priscila K. Altvater¹; Patricio Peralta-Zamora¹

TECNOTRATER - Grupo de Desenvolvimento de Técnicas Avançadas para Tratamento de Resíduos, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531, Curitiba-PR, Brasil. *afreitas_27@yahoo.com.br

Resumo-Abstract

Resumo

A degradação de soluções aquosas de cânfora por processos fotoeletroquímicos foi investigada, utilizando um sistema operado com eletrodos de dióxido de titânio e dióxido de rutênio ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) sob irradiação com luz ultravioleta. A influência dos principais parâmetros experimentais foi avaliada por sistemas de planejamento fatorial, enquanto que a degradação de cânfora foi acompanhada por cromatografia gasosa. Estudos comparativos entre os processos fotoeletroquímico, eletroquímico, fotolítico e fotocatalítico foram realizados, o que permitiu observar que grande parte da capacidade degradativa do sistema é devida a fotólise. Em geral, a completa degradação de cânfora foi observada em 45 min de reação.

Abstract

The degradation of aqueous solutions of camphor by photoelectrochemical processes was investigated using titanium/ruthenium dioxide electrodes ($70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$) under ultraviolet irradiation. The effect of the main experimental parameters was evaluated by factorial design monitoring the camphor degradation by gas chromatography. Comparative studies between photoelectrochemical, electrochemical, photolytical and photocatalytical processes were carried out, observing that a great part of the degradation capacity of the system is due to photolysis. Generally, complete camphor degradation was observed at reaction times of 45 min.

Introdução

A presença de sabores e odores indesejáveis em água potável e tanques de aquicultura é um problema comum em várias regiões do mundo (1-4). A percepção destes compostos, mesmo em baixíssimas concentrações (ng.L^{-1}), é uma importante questão para companhias de abastecimento e a principal causa de reclamações de consumidores (5). Geosmina e 2-metilisoborneol (2-MIB) (Figura 1) são os principais compostos responsáveis por odores

de mofo e terra e sabores em águas para consumo. São álcoois bicíclicos terciários produzidos por microrganismos, como actinomicetos e cianobactérias. O 2-MIB demonstrou ter relação enantiomérica com a d-cânfora (Figura 1), sendo, inclusive, utilizada como padrão interno em análises cromatográficas (6). Ainda, muitos trabalhos reportam a cânfora como molécula precursora de 2-MIB e um dos principais produtos da sua biodegradação por *Enterobacter* sp. (7) e

Pseudomonas putida (8). Em função da semelhança estrutural com 2-MIB e da sua fácil disponibilidade, cânfora foi utilizada neste trabalho como modelo em estudos de degradação.

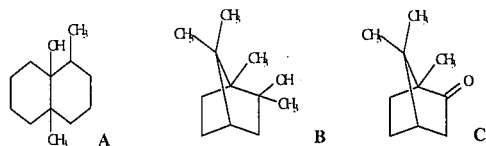


Figura 1. Estruturas moleculares da (A) geosmina, (B) 2-MIB e (C) cânfora.

Um grande número de tecnologias de tratamento de águas tem sido avaliado para remoção de compostos voláteis, incluindo o uso de carvão ativado granular (9) e em pó (10), coagulação/ filtração em areia (11), ozonização (12) e fotocatalise heterogênea (13). A eficiência da fotocatalise com TiO_2 na degradação de compostos recalcitrantes em água é bem documentada (13-18). O potencial do TiO_2 na detoxificação de água foi primeiramente explorado em reatores de suspensão (19). Como a suspensão normalmente tem partículas muito finas, o processo requer um longo tempo de sedimentação para que o catalisador possa ser removido da água purificada. Alternativamente, uma variedade de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos em associação com catalisadores imobilizados tem sido propostos (16, 20-21). Os sistemas fotoeletroquímicos mais comumente utilizados consistem em fotoanodos cobertos com filmes de TiO_2 e catodos que permitam a coleção dos elétrons fotogerados e, conseqüentemente, a preservação das lacunas.

Neste trabalho, foi investigada a potencialidade dos processos fotoeletroquímicos, em relação à degradação de soluções aquosas de cânfora. Um estudo comparativo entre os processos fotoeletroquímico, eletroquímico, fotolítico e fotocatalítico foi realizado, visando determinar o principal fator responsável pela degradação do substrato em estudo.

Experimental

Reagentes

Cânfora (98%) de grau farmacêutico foi gentilmente cedida pelo Prof. Dr. Roberto Pontarollo (UFPR) e preparada em água destilada a uma concentração de 0,05g. L^{-1} .

Como eletrólito, utilizou-se Na_2SO_4 de grau analítico. O padrão interno usado nas análises de cromatografia gasosa, *n*-octanol, foi gentilmente cedido pela prof^a. Dra. Shirley Nakagaki (UFPR). Todos os outros reagentes foram de grau analítico.

Eletrodos de TiO_2

Como anodo utilizou-se uma placa cilíndrica de titânio (138 cm^2), recoberto com óxidos de titânio e rutênio nas seguintes proporções m/m: 70% TiO_2 / 30% RuO_2 . Como catodo utilizou-se uma grade de titânio expandido. A distância entre os eletrodos foi mantida em 1cm.

Reator fotoeletroquímico

Os experimentos foram realizados em um reator de borossilicato de 750mL de capacidade (Figura 2), equipado com refrigeração por água e agitação magnética. A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125W, Philips). A corrente foi mantida em valores pré-determinados, com auxílio de uma fonte EMG 18134 30V.

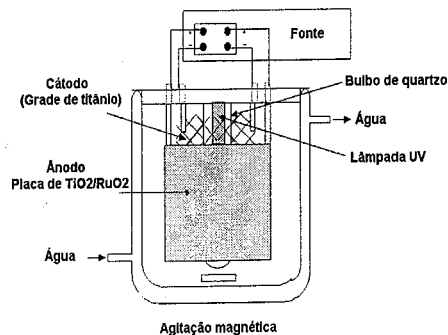


Figura 2: Esquema do reator fotocatalítico eletroquimicamente assistido.

Experimentos de degradação

O efeito das variáveis: pH, concentração de eletrólito (Na_2SO_4 , mol. L^{-1}) e densidade de corrente ($J=mA.cm^{-2}$) foi preliminarmente avaliada por sistema de planejamento fatorial de experimentos (2³). Posteriormente, estudos de degradação foram conduzidos nas condições previamente otimizadas. A partir destes antecedentes, parâmetros cinéticos foram avaliados.

Controle analítico

A degradação da cânfora foi acompanhada por meio de cromatografia gasosa (Shimadzu 14B

GC-FID, coluna DB-Wax), com previa extração em diclorometano. Curvas de calibração foram elaboradas entre 5-50mg. mL^{-1} . Determinações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas em um analisador Shimadzu VCPH. A curva de calibração foi construída com soluções aquosas de bitalato de potássio, entre 0 e 500mg. L^{-1} .

Resultados e Discussão

Primeiramente, um planejamento fatorial completo 2³ foi utilizado para investigar a influência dos parâmetros experimentais na degradação fotoeletroquímica da cânfora. Os parâmetros analisados foram: pH (4,0 e 8,0), concentração do eletrólito (0,05 e 0,25 mol. L^{-1}) e densidade de corrente (10 e 30mA/ cm^2). Uma segunda bateria de testes foi realizada variando somente dois parâmetros (2²): densidade de corrente (40 e 70mA/ cm^2) e concentração de eletrólito (0,2 e 0,6 mol. L^{-1}). A Figura 3 representa geometricamente os resultados em função da percentagem de degradação da cânfora.

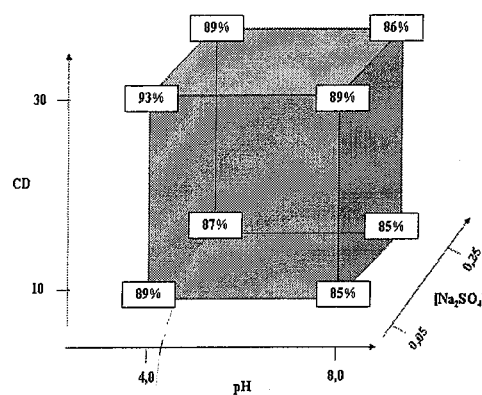


Figura 3: Representação geométrica do planejamento fatorial. CD: densidade de corrente (mA/cm^2); $[Na_2SO_4]$ = mol. L^{-1} .

O planejamento fatorial realizado demonstrou um sensível aumento na velocidade de degradação em pH 4,0, densidade de corrente 30mA/ cm^2 e 0,05M Na_2SO_4 , condições que foram mantidas nos ensaios posteriores. Sob estas condições, um estudo comparativo foi realizado para determinar a influência dos fatores fotolíticos e eletrolíticos no processo de degradação. O parâmetro analisado foi a percentagem de degradação de cânfora e os resultados são apresentados na Figura 4.

Os resultados demonstraram que a cânfora é uma molécula fotossensível, uma vez que foi rapidamente degradada nos processos fotolítico e fotoeletroquímico, com mais de 99% de decomposição em 60 minutos. Entretanto, a influência eletroquímica foi praticamente desprezível e o efeito sinérgico entre a fotólise e a eletrocatalise não proporcionou um aumento na degradação. Uma tendência linear foi obtida em ambos os processos quando gráficos do $\ln C/C_0$ versus tempo foram gerados, indicando cinéticas de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade (K) nos processos fotoeletroquímico e fotocatalítico foram respectivamente 0,05807 e 0,06747 min^{-1} .

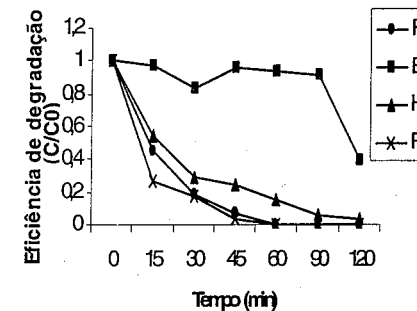


Figura 4: Eficiência de degradação da cânfora nos processos fotoeletroquímico (PE), eletroquímico (E), fotocatalise heterogênea (HP) e fotólise (P).

Existem muitos relatos de que processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos podem mineralizar poluentes orgânicos tóxicos a materiais inorgânicos. As cinéticas de redução do COT nestes processos (Figura 5) mostraram que a redução foi sensivelmente mais rápida na fotólise.

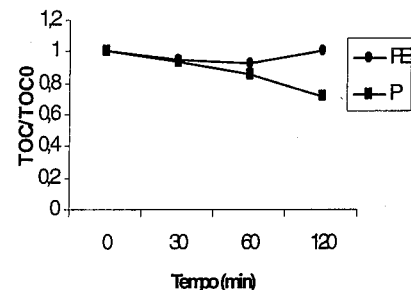


Figura 5: Redução do COT durante a degradação da cânfora. PE: Processo fotoeletroquímico. P: Fotólise.

A cânfora foi utilizada neste trabalho porque sua estrutura molecular é muito similar a do 2-MIB, sendo descrita como uma forma intermediária tanto na via de síntese quanto de degradação do 2-MIB (6-7). Nossa hipótese era que a cânfora e o 2-MIB teriam um comportamento similar nos experimentos de degradação. Estudos com 2-MIB indicam que fotocatalise heterogênea com TiO_2 demonstrou potencial significativo para rápida remoção deste composto em águas para consumo humano e para aquicultura. Por outro lado, nenhuma degradação foi observada na fotólise, com ausência de TiO_2 (13). Um fator que pode ter contribuído para o baixo desempenho do processo eletroquímico e consequentemente, o pobre efeito sinérgico no processo fotoeletroquímico, é a baixa concentração inicial de cânfora (50 mg.L^{-1}), que pode ter dificultado a transferência de massa e diminuído a probabilidade de eletro-oxidação direta ou indireta (19, 22). Outro fator importante foi a ausência de espécies oxirredutoras ativas, como o oxigênio. Normalmente, o campo elétrico externo aplicado no anodo é suficiente para evitar a recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados (23). Porém, se o potencial não é suficiente para isto, toda recombinação significa uma perda de uma lacuna que comprometerá a eficiência do processo degradativo. Além disto, o potencial anódico aplicado pode ser menor que o potencial de oxidação da cânfora e isto dificultará qualquer oxidação eletroquímica direta (19, 24).

Conclusões

Os resultados demonstraram que a fotólise foi mais eficiente na degradação da cânfora quando comparada com o processo fotoeletroquímico e eletroquímico. Nenhum efeito sinérgico entre a radiação UV e a eletrólise foi observado no processo fotoeletroquímico.

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão de bolsas.

Referências Bibliográficas

1. J. Ellis; W. Korth. *Wat. Res.*, **1993**, 27, 535.
2. G. Izaguirre; W. D. Taylor. *Wat. Sci. Tech.*, **1995**, 31, 11, 41.

3. P. Pendleton; S. H. Wong; R. Schumann; G. Levay; R. Denoyel; J. Rouquerol. *Carbon*, **1997**, 35, 8, 1141.
4. I. M. K. Saadoun; K. K. Schrader; W. T. Blevins. *Wat. Res.*, **2001**, 35, 5, 1209.
5. W. F. Young; H. Horth; R. Crane; T. Ogden; M. Arnott. *Wat. Res.*, **1996**, 30, 2, 331.
6. N. F. Wood; V. L. Snoeyink, *J. Chromatogr.*, **1977**, 132, 405.
7. A. Tanaka; T. Oritani; F. Uehara; A. Saito; H. Kishita; Y. Niizeki; H. Yokota; K. Fuchigami. *Wat. Res.*, **1996**, 30, 3, 759.
8. E. Oikawa; A. Shimizu; Y. Ishibashi. *Wat. Sci. Tech.*, **1995**, 31, 11, 79.
9. D. M. Foster; A. J. Rachwal; S. L. White in *New Health Considerations in Water Treatment*. R. Holdsworth, Ed.; Avebury Technical, UK, **1991**.
10. R. Sävenhed; H. Borén; A. Grimvall; B. V. Lundgren; P. Balmér; T. Hedberg. *Wat. Res.*, **1987**, 21, 3, 277.
11. D. J. Smith; C. R. Moss. *Ozone Sci. Eng.*, **1993**, 15, 515.
12. L.A. Lawton; P. K. J. Robertson; R. F. Robertson; F. G. Bruce. *Appl. Cat. B*, **2003**, 44, 9.
13. P. G. Peralta-Zamora; S. G. Moraes; R. Pelegrini; M. Freire Jr.; J. Reyes; H. Mansilla; N. Duran. *Chemosphere*, **1998**, 36, 2129.
14. J. Zhao; H. Hidaka; N. Serpone. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32, 2394.
15. R. Pelegrini; J. Reyes; N. Duran, P. Peralta-Zamora; A. R. Andrade. *Appl. Electrochem.*, **2000**, 30, 953.
16. H. Selcuk; W. Zaltner; J. J. Sene; M. Bekbolet; M. A. Anderson. *J. Appl. Electrochem.*, **2004**, 34, 653.
17. A. Mills; S. Le Hunte. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 108, 1.
18. I. M. Butterfield, P. A. Christensen, A. Hamnett, K. E. Shaw, G. M. Walker, S. A. Walker. *J. Appl. Electrochem.*, **1997**, 27, 385.
19. J. F. Kenneke, W. H. Glaze in *Proceedings of the Symposium on Water Purification by Photocatalytic, Photoelectrochemical and Electrochemical Process*, *Electrochem. Soc.*, **1994**, 94, 365.
20. A. Mills, R. Fretwell, J. Wang, *Top. Issues Glass* 3, **1999**, 26.
21. T. An, W. Zhang, X. Xiao, G. Sheng, J. Fu, X. Zhu. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, 161, 233.
22. G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann-Spallart, *Chemosphere*, **2003**, 50, 989.
23. K. Vinodgopal, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9040.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Desarrollo de monolitos de PdCo/circonia sulfatada para la Reducción Selectiva de NO

Aldo A. Rubert¹, C.E. Quincoces¹, Sicheo Guerrero², Paulo Araya², Ma. Gloria González^{1*}

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos Dr. J.J. Ronco, CINDECA (CONICET, UNLP), 47 Nro 257, 1900 La Plata, Argentina. e-mail: mgg@quimica.unlp.edu.ar

2. Depto de Ingeniería Química/Universidad de Chile, Casilla 2777, Santiago, Chile

Resumo-Abstract

En este trabajo se estudia el desarrollo de catalizadores monolíticos de Pd-Co soportados sobre circonia sulfatada para la Reducción Catalítica Selectiva de NO por metano. Para ello se emplean monolitos de cordierita tipo honeycomb sobre cuyas paredes se deposita una película de catalizador a partir de una suspensión (15-20%) del catalizador. Se analiza el efecto del agregado de aglutinante o "binder" sobre la estabilidad de la película y el comportamiento catalítico de los materiales obtenidos. Los films fueron obtenidos bajo diferentes condiciones (número de inmersiones, incorporación de aglutinante, secuencia del agregado del catalizador) para obtener un film activo y selectivo como catalizador. Se encontró que el agregado de ZrO_2 coloidal como binder favorece la estabilidad mecánica de la película pero afecta la reducción catalítica de NO. Las muestras de catalizador fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y actividad catalítica (SCR-NO).

In the present work, the development of structured Pd Co/sulfated zirconia catalysts was studied for the Selective Catalytic Reduction of NO (SCR-NO) by methane. Monolithic catalysts were prepared by deposition of Pd-Co/sulfated zirconia films on the walls of cordierite honeycomb support. It was performed by immersing the monolith into a suspension (15-20%) with catalyst. The washcoating was performed under different conditions (number of immersions, incorporation of binder, sequential catalyst addition) to obtain a coating active and selective as catalyst. The effect of binder addition over the mechanical stability and the catalytic performance was analyzed. The addition of colloidal ZrO_2 to the suspension improves the mechanical stability but affects the NO catalytic reduction activity. The samples were characterized by scanning microscopy, Temperature Programmed Reduction and catalytic activity.

Introdução

Es conocido el rol que juega la catálisis heterogênea en la resolución de problemas ambientales, especialmente en la eliminación de contaminantes atmosféricos, tales como NO_x , VOC's, hidrocarburos, etc provenientes de instalaciones industriales y del transporte automotor.

En los últimos años muchos han sido los estudios que dan cuenta de catalizadores de metales nobles ó de metales de transición intercambiados sobre zeolitas [1-3] u óxidos [4-5] que demuestran ser eficientes para la eliminación de óxidos de nitrógeno por hidrocarburos en medio oxidante. Distintos autores han reportado que el Pd y el Co son componentes eficientes para la reducción de NO por metano. Trabajos previos [6,7] en nuestro laboratorio demostraron que la cooperación de varias

especie (Rh-Co, Pd-Co) favorecen fuertemente la SCR de NO por metano.

Sin embargo, la aplicación práctica de este proceso exige un eficiente contacto gas-sólido y que la caída de presión sea la menor posible. Los reactores estructurados formados por monolitos de tipo panel de abeja cumplen con las exigencias enunciadas antes, razón por la que alcanzaron gran aplicación en la descontaminación de gases provenientes de los caños de escape de automóviles y de chimeneas industriales.

Este trabajo muestra los resultados de la preparación de películas catalíticas de Pd-Co/circonia sulfatada sobre monolitos de cordierita y su evaluación catalítica para la Reducción Selectiva de NO por metano.

Experimental

Preparación de los catalizadores monolíticos de Pd-Co/circonia sulfatada

Los catalizadores estructurados fueron preparados por deposición de una película catalítica sobre las paredes de monolitos cerámicos de cordierita (Corning 400cps). En este trabajo se operó sobre pequeñas muestras rectangulares de 7X7 celdas y 2 cm de longitud a las cuales se le modelan los bordes para ubicarlo convenientemente en el reactor (Fig. 1). El monolito se acondiciona por 2 ó 3 inmersiones sucesivas en acetona alternando con el secado en corriente de aire. Luego se lo pesa y se recubre la superficie externa con teflón para evitar deposición del catalizador fuera de la superficie interior de los canales.

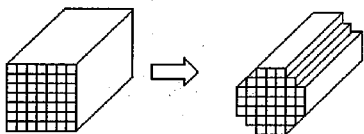


Figura 1. Esquema del monolito usado en el reactor

Acondicionado el monolito se procede a depositar la película catalítica por inmersión en una suspensión acuosa del catalizador monometálico (0,18% Pd/SZ) ó bimetálico (0,18%Pd-2%Co/SZ) durante 30 s, se seca en corriente de aire y luego se seca en estufa a 110-120° C por 15 min y se pesa. Esta operación se repite hasta alcanzar un depósito del 15 al 25% p/p de sólido. Para determinar la estabilidad de la película depositada se lo sometió a ultrasonido por 5 min, observándose pérdida casi total de la masa catalítica lo que indica falta de adherencia de la película a las paredes del monolito. Con el fin de lograr una película estable se realizó idéntica operación pero se usó una suspensión al 20% conteniendo el catalizador y un aglutinante ó "binder". El aglutinante consiste en una suspensión acuosa de ZrO₂ coloidal de ZrO₂ Nyacol Nano Technologies, Inc., cuya principal característica es tener un tamaño de partícula de 5-10 nm y como agente estabilizador ácido acético al que denominaremos simplemente Nyacol. Para optimizar los ensayos con Nyacol previamente se realizaron experiencias de adherencia de la película sobre placas de monolito con circonia sulfatada como se detalla más adelante, una vez optimizado el proceso, se aplicó al catalizador. Las propiedades del Nyacol se muestran en la Tabla I.

Para depositar la película catalítica sobre los monolitos se emplearon dos procedimientos para analizar el efecto del binder sobre la actividad catalítica.

A) *Impregnación conjunta de catalizador y Nyacol*, (CAT+NY) consistente en sumergir el monolito en

una suspensión (75%p/p) acuosa de Pd/SZ ó Pd-Co/SZ y Nyacol. La preparación de los catalizadores se detalla en [6]. El monolito de las dimensiones antes descriptas fue lavado con acetona y sumergido en la suspensión agitando durante 30 s, luego se lo retira se seca en corriente de aire y en estufa a 120° C durante 15 min y se pesa. Esta operación se repite 3 ó 4 veces para obtener el valor deseado de sólido depositado

Tabla I. Características del producto Nyacol.

Denominación	NYACOL®
ZrO ₂ (g %)	20%
Tamaño de Partícula, nm	5-10
Carga de Partícula	+
Contra ion, mol/mol	1,5 acetato
pH	3,5
Densidad relativa	1,26
Viscosidad	10

B) *Impregnación secuencial de Nyacol y catalizador (CAT-NY)*. Este procedimiento consiste en primero realizar la inmersión del monolito lavado en acetona y seco, en Nyacol durante 30 s, luego se lo lleva a 120° C en estufa por 15 min y se pesa nuevamente para poder calcular posteriormente la carga catalítica. Posteriormente, el monolito así tratado se lo sumerge por 30 s en una suspensión acuosa del catalizador, se seca en corriente de aire y luego en estufa (110-120° C), 15 min y se pesa. Esta operación se repite hasta alcanzar la carga sólida deseada (aproximadamente 3 ó 4 inmersiones son necesarias para alcanzar 15 % p/p de catalizador depositado). Luego se elimina el exceso por soplado de los canales, se seca en estufa a 100° C y se calina a 550° C. Finalmente se tratan las muestras con ultrasonido para verificar la adherencia de la película

En ambos procedimientos el monolito se reviste externamente con cinta de teflón para evitar que se deposite el catalizador en la superficie externa del monolito y enmascare los datos de actividad.

Impregnación de placas utilizando Nyacol y circonia sulfatada (SZ) para verificar la adherencia de la película al monolito (SZ+NY).

La placa de monolito (1 canal de espesor, 2 cm de largo y 9 canales de ancho) lavada con acetona se sumerge en una suspensión de 5g de SZ + y 4 ml de solución de

Nyacol y 9,3 ml de H₂O destilada (agitada a 740 rpm por 5 minutos). Después de 30 segundos, se retira la placa y se sopla con aire comprimido. La placa es luego secada al ambiente por 45 minutos y en estufa a 105° C por 15 minutos, y pesada. Se observó una buena adherencia del depósito a la placa. La masa total de sólido adherido a la placa fue de alrededor de 12% respecto al peso total de la placa. Al someter a ultrasonido por 5 minutos, se observa pérdida de masa inferior a 2 %, lo que demuestra que este procedimiento es exitoso para soportar el catalizador en el monolito.

Caracterización de los catalizadores monolíticos

La morfología de las películas catalíticas fueron caracterizadas por SEM en un microscopio Philips SEM 505. Previamente las muestras fueron pegadas en un portamuestra con cinta de grafito y cubiertas con una capa de oro para obtener una imagen con buena resolución.

Las especies activas presentes en el film fueron determinadas por Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un equipo Quantrosorb Jr. empleando una corriente gaseosa de 20 cm³/min de nitrógeno con 10% de hidrógeno. La temperatura se varió de 100 a 900° C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Evaluación Catalítica

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo construido en cuarzo, conteniendo el monolito mostrado en la Fig.1. Se colocó lana de vidrio ó carburo de silicio entre el monolito y las paredes del reactor para evitar canalizaciones del flujo. Se operó en un rango de temperatura de 200 a 700 °C y a una velocidad espacial entre 15.000 y 31.000 h⁻¹, calculada considerando la masa de catalizador contenida en el monolito.

La mezcla de alimentación al reactor estuvo constituida por 1500 ppm de metano, 500 ppm de NO, 10% de O₂ y 0-6% de vapor de agua. La alimentación y el efluente del reactor se analizó en un cromatógrafo "on line" empleando una columna CTR1 (Alltech) a 40 °C, sobre detector de conductividad térmica y usando un caudal de 20 cm³/min de He como gas portador. Las conversiones de NO (X_{NO}) e hidrocarburo (X_{CH₄}) fueron calculadas en base a las cantidades de N₂ y CO₂ producidos.

Resultados e Discussão

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el objetivo de analizar la morfología, espesor y homogeneidad de las películas depositadas en los canales de los monolitos se hizo uso de la microscopía electrónica de Barrido. Una serie de monolitos mostró la formación de una película homogénea sobre los canales de aproximadamente 12 µ de espesor, compuesta por gránulos de catalizador de 2-4 µ. La Fig 2 corresponde a la fotografía SEM de una película catalítica de Pd-Co/SZ soportada sobre el monolito.

En todas las muestras, a medida que se va depositando material en sucesivas inmersiones, se verifican

acumulación de material en los vértices de los canales. Este efecto es propio del método de washcoating y hace que el canal adquiera una forma circular [8].

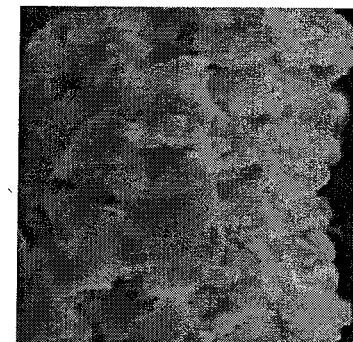


Figura 2. Fotografía SEM de PdCo/SZ sobre cordierita

Reducción a Temperatura Programada

En la Fig.3 se muestra los termogramas de reducción de una serie de monolitos de PdCo/SZ. Las señales obtenidas corresponden a especies de Co. Comparando las muestras A y C se observa que el procedimiento de inclusión del binder influye en las especies formadas. La muestra correspondiente al termograma A, obtenida por el procedimiento secuencial, presenta tres picos a 415, 475 y 520° C. Los de menor temperatura se asignan a especies Co₂O₃ en tanto que el restante corresponde a un

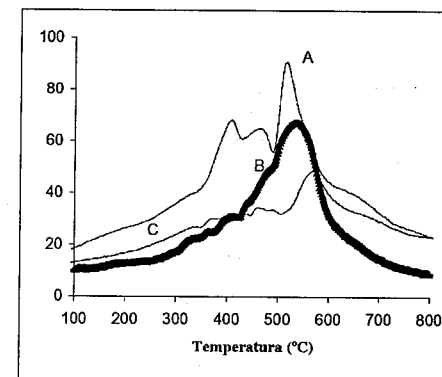


Figura 3. Termogramas de Reducción de PdCo/SZ. A) CAT-NY fresco, B) CAT-NY usado en reacción. C) CAT+NY fresco

compuesto de interacción Co-soporte. El termograma C correspondiente a la muestra obtenida por deposición de la mezcla de catalizador + Nyacol presenta una señal de interacción a 573 °C. Señales semejantes a alta

temperatura se obtienen para el catalizador obtenido por el procedimiento secuencial después de tratarlo en reacción. Será necesario continuar los estudios para determinar si hay correlación entre la formación de estas especies de interacción y el decrecimiento de la actividad reductora.

Evaluación catalítica de los monolitos.

Inpregnación simultánea de catalizador+Nyacol (Procedimiento A) (CAT+NY)

En la Fig. 4 se compara el comportamiento catalítico de un catalizador de Pd/SZ en polvo, la mezcla de catalizador en polvo + Nyacol y el monolito (CAT+NY) obtenido por washcoating (20%), según el procedimiento A.

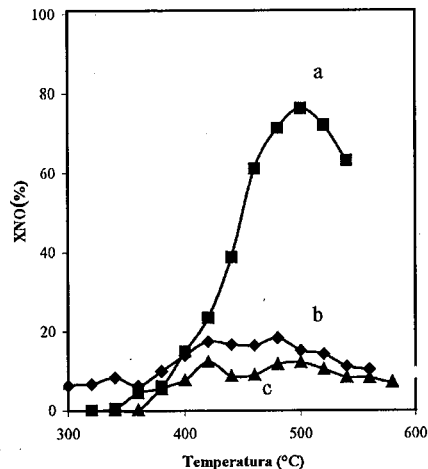


Figura 4. Conversión de NO por metano sobre Pd/SZ. a) Catalizador en polvo, b) Polvo de catalizador en Nyacol, c) monolito de catalizador en Nyacol (CAT+NY).

La actividad catalítica del monolito se determinó para las mismas condiciones utilizadas en los catalizadores en polvo. Se observa que la selectividad del catalizador soportado sobre el monolito hacia la reducción de NO con CH_4 disminuye significativamente respecto a la que muestra el catalizador en polvo, por lo que si bien el método de impregnación conduce a una buena adherencia del catalizador, provoca una pérdida de selectividad importante.

La Fig.5 muestra la dependencia de la SCR de NO con la temperatura sobre el monolito (CAT+NY), consistente en agregar el washcoat a partir de una suspensión del catalizador y el "binder", y calcinados en O_2 a 500 °C. Se observa que el agregado de Co incrementó la actividad y selectividad para la Reducción Selectiva de NO por metano, alcanzando valores del 30% para la conversión

de NO, pero sin lograr los valores del catalizador en polvo.

Con el objetivo de asegurarse que la fase activa se encontraba en la superficie de la película, se preparó el washcoat con la mezcla de Nyacol + zirconia sulfatada y después se impregnó con los metales siguiendo la técnica empleada para el polvo [6]. Ensayado en reacción hasta 500°C el monolito mostró alta conversión para la combustión de metano, en cambio la conversión de NO sólo fue igual al 5%.

Los resultados de la Fig.4 indican que el binder afecta las propiedades catalíticas por ello se realizaron pruebas adicionales con catalizador en polvo conteniendo Nyacol. Las mismas demostraron claramente que el Nyacol era responsable de la pérdida de selectividad del catalizador (Fig.5), por lo que se modificó el método para hacer el "washcoat" de catalizador.

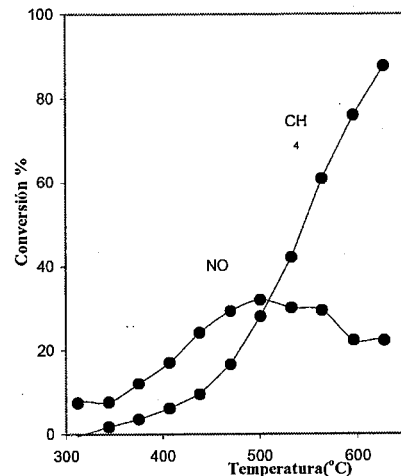


Figura 5. Evaluación catalítica de monolito (CAT+NY) para SCR-NO (CAT+NY). Condiciones de reacción definidas en Experimental

Inpregnación secuencial de Nyacol y catalizador (Procedimiento B)(CAT-NY)

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se empleó el método secuencial para depositar el "washcoat" sobre el monolito. En este caso se logró un funcionamiento más eficiente del catalizador para la reacción. La conversión de NO del monolito mostró una ventana de operación semejante al polvo entre 380 y 550 °C y la máxima conversión de NO alrededor de 400°C. En la Fig. 6 se muestra el comportamiento del catalizador monolítico de Pd/SZ obtenido por el procedimiento secuencial (CAT-NY). El menor grado de conversión con respecto al polvo podría estar relacionado a una carga menor en el recubrimiento catalítico. Sin embargo no podría

descartarse la existencia de efectos difusionales en la película.

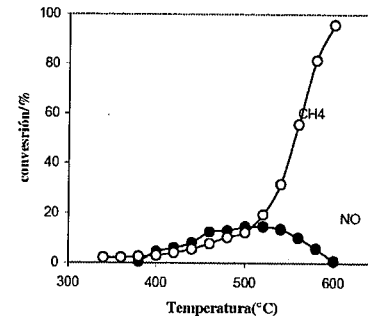


Figura 6. Evaluación catalítica de monolito CAT-NY. Condiciones de reacción definidas en Experimental

Si bien los catalizadores soportados sobre el monolito por este nuevo método presentan una actividad y selectividad similar al catalizador en polvo en condiciones de reacción con alimentación seca, su actividad decae fuertemente cuando se adiciona agua en la corriente de alimentación, llegando a valores muy inferiores a los que se observan en los catalizadores en polvo. En principio, se podría pensar que el ácido acético o subproductos de este pudieran afectar el comportamiento del catalizador soportado sobre el monolito ya que podrían formar residuos carbonosos durante las etapas de calcinación. La presencia de material orgánico remanente en el catalizador soportado sobre el monolito se hace evidente por la generación de una mayor cantidad de CO_2 durante la reacción que la esperada por la conversión del metano, así como por la formación de un depósito grisáceo sobre el catalizador. Por este motivo, se ha intentado la eliminación de la materia orgánica previo al depósito del catalizador. Hasta el momento, las pruebas han mostrado que la eliminación total del material orgánico requiere de condiciones drásticas de temperatura y tiempo. Se observa materia orgánica incluso después de la calcinación en mufla por 12 hs e igual tiempo en corriente de O_2 a 600 °C.

Conclusões

De los resultados obtenidos se observa que los catalizadores monolíticos de Pd/SZ ó PdCo/SZ preparado sin "binder" muestra una película con muy baja adherencia que se desintegra cuando se la somete durante 5 min a ensayos de ultrasonido. Ensayados diferentes compuestos [9] usados como "binder" se seleccionó el Nyacol (ZrO_2 coloidal) por ser el que permite obtener una película estable y homogénea como se observó por SEM.

Sin embargo el agregado del "binder" disminuye la actividad reductora de NO por metano de los monolitos en un medio de reacción sin agua y la hace prácticamente nula en presencia de agua.

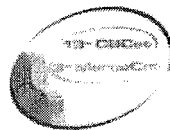
De las diferentes posibilidades ensayadas para depositar el catalizador el método secuencial demostró ser el más apropiado. Sin embargo es necesario continuar los estudios para identificar las causas de esta desactivación de modo de obtener catalizadores estructurados homogéneos, estables y activos.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado dentro del marco del Programa V-7 de CYTED. Los autores agradecen al CONICET, la Universidad de La Plata (Argentina), la Universidad de Chile (Chile) y el CYTED por el apoyo financiero.

Referências Bibliográficas

1. M.Iwamoto, H. Yashiro, H.K. Shin, M.Watanabe, J.Guo, M. Cono, T.Chikahisa, T. Murayama, *Appl. Catal. B* **1994**, 5, L1
2. H. Hirabayashi, H. Yashiro, N. Mizuno, M. Iwamoto, *Chem Lett* **1992**, 2235
3. A.Ali, W. Alvarez, C.J. Loughran, D.E. Resasco. *Appl. Catal.B*, **1997**, 14, 13
4. Y.Nishizaka, M. Misono. *Chem. Lett.* **1993**, 1295
5. Y-H Chin, A. Pisanu, L. Serventi, W.E.Alvarez, D.E. Resasco, *Catal. Today* **1999**, 54,419-429
6. C.E.Quincoces, S. Guerrero, P. Araya, M. G. González. *Catal. Comm.* **2005**, 6, 75
7. C.E. Quincoces, M. Incollá, A. De Ambrosio, M.G. González. *St. Surf. Sc. Catal.*, **2002** 143, 925.
8. S. T. Gulati in *Structured Catalysts and Reactors* J. G. Buchanan; A. Cybulski and J. A. Moulijn; Ed.; Marcel Dekker, Inc., New York, **1998**, pag.15-58.
9. J. M. Zamaro and E.E. Miró, comunicación privada (2004)



DESATIVAÇÃO DE ADITIVOS REDUTORES DE EMISSÕES DE SO_x EM FCC

Rodolfo Eugênio Roncolatto^{1,2*}, Mauri J. B. Cardoso¹, Yiu Lau Lam¹, Martin Schmal²

¹ CENPES/PETROBRAS – Ilha do Fundão - Quadra 7 - Rio de Janeiro - RJ - 21.941-598

² PEQ/COPPE/UFRJ – Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ

* roncolatto@petrobras.com.br

Resumo-Abstract

Os possíveis fatores que causam a desativação de um aditivo comercial de redução de emissão de SO_x usado em unidades de craqueamento catalítico, à base de óxidos mistos de Mg e Al e contendo pequenas quantidades de Ce e V, foram avaliados individualmente. A simulação da desativação em laboratório usada consistiu de um tratamento hidrotérmico estendido com ou sem a presença de fontes de possíveis venenos tais como Si, V e S. Observou-se que a redução de área específica, além da migração de V do catalisador usado junto com o aditivo, não afetou o desempenho catalítico do aditivo. No entanto, na migração de V do catalisador simulada, a migração de Si de um catalisador virgem ou de sulfato de um catalisador impregnado eliminou a capacidade de adsorção dos aditivos. Como a migração de Si foi mais importante na presença de catalisador virgem que está presente no inventário da unidade em menor proporção, já que a maior quantidade já se trata de catalisador de equilíbrio, o fator principal que conduz à desativação dos aditivos pode ser atribuída à formação de sulfatos estáveis.

The possible factors leading to the deactivation of a commercial SO_x emission reduction additive used in the fluid cracking process, based on mixed oxides of Mg and Al and contained small amounts of Ce and V, were evaluated individually. The laboratory deactivation simulation used was extended hydrothermal treatment of the additive by steam with or without the presence of sources of possible poisons such as Si, V and S. It was observed that reduction of specific surface area and sintering, and the migration of V from the catalyst used together with the additive did not affect the performance of the additive. However, the migration of Si from a fresh catalyst or sulfate from an impregnated catalyst, in the simulate deactivation condition, reduced completely the SO_x adsorption capacity of the additives. As the migration of Si was mainly important with fresh catalyst which is present in the inventory of the unit in very small quantity, since the greatest amount is equilibrium catalyst, the main factor leading to deactivation of the additives can be attributed to the formation of stable sulfates.

Introdução

FCC é o principal processo de produção de gasolina e GLP de uma refinaria de petróleo. Em geral o catalisador utilizado é composto de zeólita Y em matriz de SiO₂ e Al₂O₃ e na forma de microesfera. Na unidade de FCC existe um conversor que é constituído por um reator e um regenerador. Gasóleo, advindo das unidades de destilação, é injetado no reator onde é misturado com o catalisador de FCC e craqueado. Em paralelo o catalisador é desativado por coque e metais do gasóleo. Após ser retificado com vapor, o catalisador coqueado é dirigido para o regenerador. Lá, o coque do catalisador é queimado e enxofre e nitrogênio do coque, originados de compostos de enxofre e nitrogênio da carga, são transformados em SO_x e NO_x. O catalisador regenerado é transferido de volta para o reator, para iniciar novo ciclo

de reação-retificação e depois ser novamente regenerado, passando por este ciclo centenas de vezes. Neste estado, o catalisador regenerado recebe a denominação de catalisador de equilíbrio tendo a sigla Ecat.

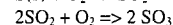
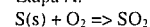
O gás de SO_x lançado na atmosfera traz uma série de malefícios ao meio ambiente e ao homem. Como a unidade de FCC, numa refinaria de petróleo, é a maior fonte individual de SO_x (1), três estados do Brasil já têm legislação aplicada a este processo. Minas Gerais pela deliberação normativa do COPAM 001/1992, Rio de Janeiro pela DZ da FEEMA e Paraná pela SEMA 41 estabeleceram limite de emissão dos FCC de 1800 mg/Nm³. Vale-se lembrar que a contribuição relativa das refinarias, frente ao total emitido de SO_x na atmosfera por todas as fontes, é relativamente pequena, na faixa de 6 a

10%, mas que em áreas já saturadas ou em complexos industriais pode vir a ser bastante significativa (2).

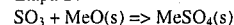
A redução da emissão de SO_x em unidades de FCC pode ser conseguida usando-se carga com menor teor de S, aditivo ao catalisador para redução de SO_x ou com lavador de gases. O uso de aditivos ao catalisador de FCC é a forma de maior eficiência econômica para reduzir emissão de SO_x. O mecanismo, geralmente aceito, de atuação dos aditivos SO_x é composto de três etapas: (A) oxidação do SO₂ a SO₃ no regenerador, (B) captura do SO₃ no aditivo e (C) redução dos sulfatos para liberar S como H₂S no reator. Assim, os aditivos convertem SO_x em H₂S, que sai do reator junto com os produtos craqueados leves, e por sua vez é transformado em enxofre sólido nas unidades de recuperação de enxofre, passando a se tornar um produto não tóxico e valioso. No quadro a seguir são mostradas as reações envolvidas:

Captura de Enxofre (regenerador)

EtapA:



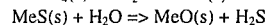
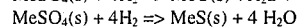
EtapB:



onde MeO = aditivo SO_x

Liberação do Enxofre (reator)

EtapC:



Sugere-se que a reação de redução do sulfato (C) seja a etapa determinante da velocidade de reação (3,4).

A maioria dos aditivos comerciais são constituídos de compostos à base de MgO, Al₂O₃ e terras raras, em especial o Ce (1-4). O MgO com a função de adsorver o SO₃, a Al₂O₃ com a função de dispersar adequadamente o MgO e o Ce com a função de favorecer as reações de oxidação e redução dos compostos de S.

As possíveis causas apontadas como responsáveis pela desativação dos aditivos SO_x são: (a) redução da área de adsorção e sinterização que podem reduzir a atividade de oxidação (5,6). (b) migração de Si do catalisador para aditivo eliminando sítios de adsorção (4-8). (c) migração de V do catalisador para aditivo eliminando sítios superficiais de adsorção, principalmente para aditivos que não contenham V (5) e (d) formação de sulfato estável no aditivo eliminando sítios de adsorção (4,9-11).

Independente das causas de desativação de aditivos SO_x, o fato é que ela se dá paulatinamente com o tempo de circulação na unidade e a repetição dos ciclos de

adsorção e dessorção de S. Industrialmente tem-se tempos no regenerador da ordem de 15 minutos e no reator de cerca de 2 minutos, assim é que ao longo de 1 dia ocorrem cerca de 85 ciclos completos. Para se avaliar as causas da desativação, um aditivo SO_x foi submetido a uma condição drástica que simula as condições do regenerador de tal forma a se obter uma possível desativação acelerada numa única etapa. Os aditivos foram então caracterizados e testados para se avaliar os possíveis efeitos da desativação acelerada nas propriedades físico-químicas e de desempenho catalítico.

Experimental

Foi testado um aditivo comercial da Grace Davison constituído principalmente por óxidos mistos de Mg e Al contendo Ce e V. Avaliaram-se as causas da desativação de acordo com os seguintes procedimentos:

(1) Sinterização - o aditivo foi pré-tratado sozinho a 788 °C por 5 h com 100% de vapor de água, condição esta que simula as condições do regenerador de tal forma a se obter uma desativação acelerada numa única etapa.

(2) Migração de Si - o aditivo foi pré-tratado simulando o ambiente do regenerador como no procedimento (1) na presença de um catalisador virgem de FCC típico na proporção mássica de 1 parte de aditivo para 9 partes do catalisador. Nessa mistura o aditivo tem tamanho de partícula menor que 325 mesh e o catalisador maior que 270 mesh.

(3) Migração de V - procedimento similar ao descrito para o efeito da migração de Si, sendo que o aditivo foi misturado a um catalisador de equilíbrio (Ecat) típico contendo 4442 ppm de V.

(4) Migração de S - procedimento similar ao descrito para o efeito da migração de Si, sendo que o aditivo foi misturado a um catalisador contendo 3,2% de SO₄²⁻ impregnado com sais de amônia.

Após os tratamentos os aditivos foram separados por peneiramento, quando necessário, e caracterizados por difração de raios X (DRX) usando difratômetro da Phillips modelo PW-1730 com anodo de Cu e radiação K α do Cu, medidas texturais com equipamento da Micromeritics Gemini 2140 usando-se N₂ à temperatura do N₂ líquido (-196°C) e análise de superfície por espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS) para determinar a composição superficial nas últimas camadas atômicas (~ 50 Å). A espectroscopia XPS (12) é uma técnica particularmente útil para a caracterização do aditivo, pois possui capacidade de identificar e quantificar diretamente tanto os elementos presentes, como o Si, Al, Mg, S, V, Ce, O e C, quanto determinar o estado químico de cada uma destas espécies, presentes na superfície do aditivo do catalisador de FCC. Os aditivos foram analisados como recebidos, sem nenhum pré-tratamento, preservando-se suas características originais, aderidos em fita dupla face sobre porta amostras do espectrômetro. As

análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Escalab Mk II. A aquisição de dados foi efetuada excitando-se as amostras com fótons de energia igual a 1486,6 eV da transição K α de um anodo de Al operado a 10 kV e 10 mA. A energia de passagem do analisador hemisférico foi mantida em 50 eV. Foram obtidos um espectro geral e espectros de alta resolução na região de interesse de cada elemento estudado. Foram analisados os elementos Si, Al, Mg, S, V, Ce, O e C através de suas linhas Si2p, Al2p, Mg2p, S2s, V2p, Ce3d, O1s e C1s. A partir dos espectros de alta resolução (13), foram determinadas as áreas normalizadas de cada um dos picos de fotoelétrons, sua largura de linha e sua energia de ligação. As energias de ligação foram corrigidas através da linha Al2p, cujo valor de energia de ligação foi fixado em 74,5 eV. A análise quantitativa foi efetuada após subtração da linha base, utilizando-se o método de Shirley e normalização das áreas das linhas estudadas através da correção do livre caminho médio dos fotoelétrons (KE1/2), da função transmissão do espectrômetro (KE-1/2) e da seção de choque dos elétrons calculada por Scofield. Foram determinadas a composição superficial atômica e calculadas as razões atômicas entre os elementos.

A avaliação da capacidade de adsorção de SO $_x$ foi feita em reator de leito fixo usando-se 0,2 g da mistura contendo 97% de catalisador de equilíbrio e 3% do aditivo, submetido previamente a diferentes tratamentos. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 530 °C a uma taxa de 10 °C /min em fluxo de 50 ml/min de He. Então, as condições do reator foram simuladas pelo fluxo de 50 ml/min de corrente com 10%v de H $_2$ diluído em He com a amostra a 530 °C. A temperatura foi então aumentada em cerca de 20 min até 720 °C com fluxo de He. A 720 °C, o He foi substituído pelo fluxo de 250 ml/min de corrente com 655 ppmv de SO $_2$ e 1,3%v de O $_2$ em He simulando o ambiente do regenerador. Os produtos foram quantificados em um analisador de gases de combustão da marca Testo modelo 360 que utiliza analisadores eletroquímicos para dosar O $_2$, CO, SO $_2$ e NO.

Resultados e Discussão

Caracterização

A análise por fluorescência de raios X (FRX) semiquantitativa indicou que o aditivo comercial (da Grace Davison) é constituído de 65%p de Al $_2$ O $_3$, 24%p de MgO, 8%p de CeO $_2$ e 3%p de V $_2$ O $_5$, ou seja, apresenta uma razão atômica Mg para Al de 0,5. As análises de difração de raios X (DRX) do aditivo virgem e após procedimento para avaliar efeito de sinterização são mostradas nas figuras 1 e 2.

Como se podem observar, os compostos cristalinos mais aparentes são o CeO $_2$ [■] ($2\theta = 28, 33, 47$ e 56°) e a forma espinélio MgAl $_2$ O $_4$ [▲] ($2\theta = 37,45$ e 65°). Existem também picos característicos ($2\theta = 11$ e 23°) de

hidrotalcita [●] Mg $_6$ Al $_2$ CO $_3$ (OH) $_{16}$ (HTC), significando que pode haver uma mistura de fases.

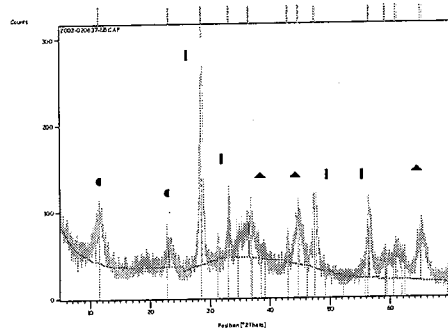


Figura 1. Difratoograma do aditivo SO $_x$ virgem contendo CeO $_2$ [■], espinélio MgAl $_2$ O $_4$ [▲] e hidrotalcita [●]

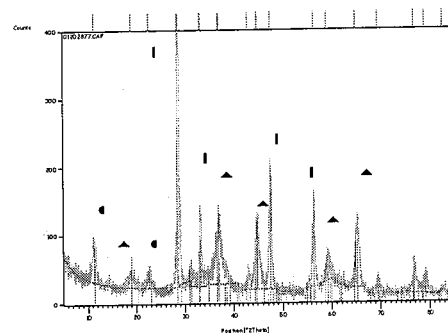


Figura 2. Difratoograma do aditivo SO $_x$ pré-tratado sozinho contendo CeO $_2$ [■], espinélio MgAl $_2$ O $_4$ [▲] e hidrotalcita [●]

Após o severo tratamento hidrotérmico ocorreu pequena redução dos picos da HTC, aumento da intensidade dos picos de CeO $_2$ e de espinélio já existentes. A medida da largura à meia altura do pico do CeO $_2$ localizado em 2θ igual a $28,6^\circ$ apresentou ligeiro estreitamento, passando de 0,549 Å para 0,417 Å, o que significa que um aumento do tamanho do cristalito de CeO $_2$ ocorreu.

Na tabela 1 são mostrados os valores de área específica assim como da composição superficial medida por XPS do aditivo virgem e após ser pré-tratado, a 788 °C por 5 h com pressão de vapor de água de 100%, sozinho e na presença de catalisador de FCC no estado virgem, de

catalisador de equilíbrio contendo V e catalisador com SO $_4^{2-}$ impregnado.

Como se pode notar, o tratamento do aditivo a alta temperatura e pressão de vapor de água causa uma redução bastante acentuada de sua área específica, embora os difratogramas de raios X mostrem pequena diferença.

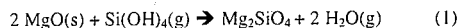
As análises da superfície por XPS mostram que o Mg se concentra na superfície do aditivo, uma vez que a razão global Al/Mg é cerca de 2. Ce e V estão praticamente ausentes na superfície da amostra inicial (virgem). Praticamente não existe diferença de concentração superficial com relação ao aditivo virgem, quando o mesmo é pré-tratado sozinho.

Tabela 1. Propriedades do aditivo virgem e submetido a diferentes pré-tratamentos.

Aditivo	Virgem	Trat. sozinho	Trat. e/ Cat. virgem	Trat. e/ Cat com V	Trat. e/ Cat Impr. SO $_4^{2-}$
Área específica m 2 /g	180	67	59	69	37
XPS Razão Atômica					
O/Mg	2,8	2,4	2,4	1,9	2,4
Al/Mg	0,64	0,74	0,45	0,21	0,32
Si/Mg	0,10	0,20	0,76	0,40	0,40
S/Mg	0	0	0,021	0	0,25
V/Mg	0	0,027	0,013	0,036	0,021
Ce/Mg	0	0,019	0	0	0

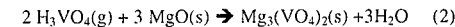
Quando o pré tratamento se dá na presença de catalisador de FCC ocorre, em alguns casos, transferência de espécies de Si, V e S presentes no catalisador para o aditivo.

Observou-se, por exemplo, que após pré-tratamento com os três catalisadores, ocorre transferência de Si do catalisador para o aditivo, uma vez que a razão superficial Si/Mg aumenta. Embora, Si(OH) $_4$ não seja volátil a baixas temperaturas e polimerize rapidamente quando aquecida, a elevadas temperatura e pressão na presença de água tem sua solubilidade aumentada e pode existir em equilíbrio com a fase gasosa no vapor de água (14). Segundo Blanton (7) a sílica que migra é amorfa e não provém da estrutura cristalina das zeólitas presentes no catalisador de FCC. A reação a seguir ilustra o caso onde o aditivo contém MgO levando à formação da fosterita:



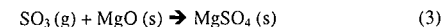
A transferência é mais pronunciada a partir do catalisador virgem, já que as espécies estão mais reativas, uma vez que o mesmo ainda não foi submetido a altas temperaturas.

Também ocorreu migração de V a partir do catalisador de equilíbrio. A alta temperatura e pressão de vapor de água, os compostos de vanádio são transformados em ácido vanádico, que tendem a se combinar com compostos alcalinos. No caso de MgO no aditivo a reação seria:



que forma o vanadato de magnésio com alta estabilidade. Neste caso a transferência de V estaria ocorrendo, mesmo já existindo V na composição do aditivo.

Do catalisador contendo SO $_4^{2-}$ impregnado, também ocorreu migração de S, que tende a formar sulfatos e sulfatos na superfície e interior do aditivo contendo Mg (11), conforme a reação:



Em todos os casos de transferência, Si, V ou S parecem estar ocupando posições do Al na superfície do aditivo, ou cobrindo esse Al na superfície, uma vez que a razão Al/Mg sempre cai.

Em resumo, as caracterizações comprovam que os pré-tratamentos realizados modificam o aditivo na forma planejada: seja na sinterização ou na deposição de possíveis venenos químicos.

Testes Catalíticos

Na figura 3 são mostrados os comportamentos do catalisador de equilíbrio (Ecat) sem e com aditivo pré-tratado de diferentes maneiras que mostraram atividade.

É mostrada a concentração de SO $_2$ na etapa que simula o regenerador com fluxo de SO $_2$ e O $_2$. No tempo menor que zero é mostrada a concentração de SO $_2$ na entrada do reator. A partir do tempo zero é mostrada a concentração na saída do reator.

Observa-se que os aditivos inicialmente absorvem o SO $_2$ mas que logo ficam saturados e a concentração volta para o valor inicial. Este é um comportamento típico destes aditivos uma vez que, como mostrado, têm a função de capturar SO $_x$ no ambiente do regenerador e liberar no ambiente do reator, voltando a ficar ativos.

Resultados da avaliação catalítica mostrando a conversão inicial e o tempo para saturação é apresentado na tabela 2. Três amostras (Ecat com aditivo fresco, Ecat com aditivo tratado com catalisador virgem e Ecat com aditivo tratado com catalisador com SO $_4^{2-}$ impregnado) foram testadas em duplicada. Resultados bastante semelhantes foram obtidos.

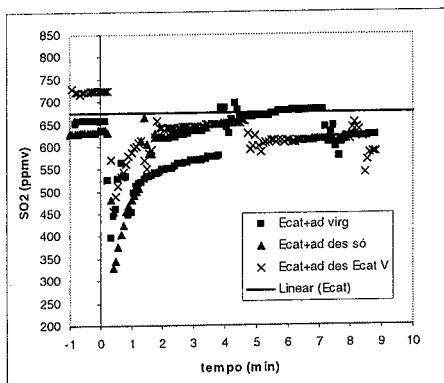


Figura 3. Desempenho dos sistemas catalíticos testados.

Tabela 2. Desempenho catalítico do aditivo virgem e submetido a diferentes pré-tratamentos

Aditivo	Virgem	Trat. sozinho	Trat. e/ Cat. virgem	Trat. e/ Cat. com V	Trat. e/ Cat. Impr SO ₂
Conv. inicial (%)	38	49	0	36	0
Tempo saturação (min)	4	3	-	3	-

Como se observa pela tabela 2, o aditivo não adsorveu SO_x após pré-tratamento com catalisador virgem ou com catalisador contendo alto teor de S impregnado. Assim, o Si e o S que migram do catalisador para o aditivo, fazendo a razão atômica Si/Mg aumentar de 0,2 para 0,76 ou S/Mg de zero para 0,25, desativaram os sítios de Mg, responsáveis pela adsorção de SO_x. Provavelmente, sulfatos estáveis com Mg, contido nos aditivos SO_x, não redutíveis no ambiente do reator, seja devido ao baixo tempo de contato ou temperatura, são a causa principal de desativação dos aditivos SO_x durante seu uso nas unidades de craqueamento catalítico. Já o pré-tratamento do aditivo sozinho ou com catalisador de equilíbrio (Ecat) contendo alto teor de V não afetou a atividade do aditivo. Ou seja, a redução de área e aumento do tamanho do cristalito de CeO₂ e a migração de V, fazendo a razão atômica V/Mg subir de 0,027 para 0,036, não desativaram o aditivo, mostrando atividades similares ao aditivo virgem.

Conclusões

A estabilidade de um aditivo comercial de redução de SO_x usado no processo de FCC, à base de óxidos mistos

de Mg e Al e contendo Ce e V, foi avaliada com relação aos efeitos de redução de área e sinterização, migração de Si e do V do catalisador usado com o aditivo e formação de sulfatos estáveis. Só se observou a perda de desempenho do aditivo devido à migração de Si e à formação de sulfatos adsorvidos estáveis. A migração de Si do catalisador ocorre quando o aditivo é submetido às condições do regenerador principalmente na presença de catalisador virgem, onde as espécies de Si presentes estão mais reativas. No entanto, como no inventário a maior quantidade de catalisador já se trata de catalisador de equilíbrio, a desativação por migração de Si, no caso real, deve ser menos pronunciada. Desta forma, se atribui a formação de sulfatos estáveis como a causa principal de desativação dos aditivos SO_x durante seu uso nas unidades de FCC.

Agradecimentos

Agradecimento à Maria Auxiliadora S. Baldanza pela orientação no uso da unidade de teste catalítico, Eliane Bernadete Castro Mattos pelos tratamentos nos catalisadores e aditivos e Denise Diniz Leite pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

1. K.L. Dishman; P.K. Doolin; L.D. Tullock, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4631.
2. B. Wen; M. He; C. Costello., *Energy & Fuels*, **2002**, *16*, 1048.
3. J. S. Yoo; A. A. Bhattacharyya; C. A. Radlowski; J. A. Karch, *Ind. Eng. Chemistry Research*, **1992**, *31*, 1252.
4. J. S. Yoo; A. A. Bhattacharyya; C. A. Radlowski; J. A. Karch, In Proc. 10th Int. Cong. Cat.-Hungary, 1993, 1391.
5. W. C. Cheng; G. Kim; W. Peters; X. Zhao; K. Rajagopalan, *Catalysis Rev. - Science Engineering*, **1998**, *40*, 39.
6. I. Rheume; R. E. Ritter, *ACS Symposium Series* **1988**, *375*, 146.
7. J. Blanton; A. William, U.S. Patent 4 243 556, **1981**.
8. J. A. Sigan; P. A. Kelly; W. S. Lane; W. S. Letzsch; J. W. Powell *AIChE* **1990**.
9. J. A. Wang; L. F. Chen; R. Limas-Ballesteros; A. Montoya; J. M. Dominguez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *194*, 181.
10. Y. Wang; C. Li, *Applied Surface Science* **2000**, *161*, 406.
11. M. Waqif; O. Saur; J. C. Lavalley; Y. Wang; B. A. Morrow, *Applied Catalysis* **1991**, *71*, 319.
12. D. Briggs; M.P. Seah in *Practical Surface Analysis*; Ed. John Wiley & Sons, New York, **1996**; Vol. 1, 2a. ed.

13. M. J. B. Cardoso in *Caracterização de Catalisadores por XPS*; 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. São Carlos, SP: Apostila Cyted/CNPq/UFSCar; Eds. D. Cardoso; M. H. Jordão; F. Machado; **2001**, p. 170-200.
14. R. K. Iler in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons Ed., **1979**; p. 12.



Efecto promotor del potasio en catalizadores de cobre soportado sobre zirconio para la combustión catalítica de material particulado

Alfredo Carrascull¹, Ileana D. Lick², Marta I. Ponzi¹, Esther N. Ponzi^{2*}.

¹INTEQUI (CONICET-UNSL), Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales, 25 de Mayo 38, (5730) V. Mercedes, (San Luis), Argentina.

²CINDECA (CONICET-UNLP), Calle 47, N° 257, 1900, La Plata, (Buenos Aires), Argentina. eponzi@quimica.unlp.edu.

Resumo-Abstract

En este trabajo se estudian catalizadores de cobre soportados sobre zirconia promovidos con nitrato de potasio en la reacción de combustión catalítica de material particulado (soot). Los catalizadores fueron preparados con un contenido variable de cobre (1 a 10% p/p) y fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X, ensayos térmicos tales como calorimetría diferencial (DSC) y reducción a temperatura programada (TPR). La temperatura de combustión del soot en presencia de los catalizadores fue medida utilizando dos métodos: En reactor termogravimétrico y en reactor de lecho fijo en presencia de NO. Los catalizadores monometálicos presentan actividad y esta actividad es promovida por el agregado de nitrato de potasio. Las temperaturas de la máxima velocidad de quemado halladas son realmente buenas, son aproximadamente 200°C menores a las halladas cuando la reacción es no-catalizada.

Catalysts containing 1–10% Cu supported on ZrO₂ and promoted with potassium have been studied for diesel soot combustion. Catalysts were characterized by XRD, DSC and TPR. The soot combustion was performed following two methods: The first in a reactor thermogravimetric and the second in a fixed bed microreactor. In this last, in order of carry out the experiments in more realistic conditions the reactions were performed in NO presence. The monometallic catalysts present activity and the addition of KNO₃ enhances its activity. The Cu,KNO₃/ZrO₂ system is active even when the reaction was performed in similar conditions to the ones of exhaust gases of diesel engines, obtaining temperatures of maximum combustion rate at about 200 °C lower than the temperature of the uncatalized soot combustion

Introdução

Las emisiones de los motores diesel son una de las fuentes de polución más importantes dentro de las fuentes móviles. Entre los contaminantes más peligrosos por su toxicidad y reactividad en reacciones atmosféricas muy complejas se encuentran: el material particulado, los óxidos de nitrógeno (NOx) y el monóxido de carbono (1-6). Entre varias tecnologías propuestas para el control de las emisiones de automóviles Diesel la combustión catalítica del material particulado es uno de los métodos más promisorios (1-2, 7-8).

La utilización de catalizadores de metales de transición soportados sobre zirconia como catalizadores para la combustión de material particulado ha sido estudiada y reportada en la última década. Se han encontrado como activos diversos sistemas, entre ellos podemos mencionar los siguientes compuestos soportados sobre los óxidos binarios utilizados comúnmente como soportes catalíticos: CuO, V₂O₅, Cs₂O, Co₃O₄, PbO, Pt (7-15).

Asimismo, existen reportes acerca de la actividad de las sales de metales alcalinos soportadas, en tal sentido en un trabajo previo nuestro grupo encontró resultados

promisorios, tanto en actividad como en estabilidad hidrotérmica, cuando se utilizaron nitratos alcalinos (KNO₃, NaNO₃, CsNO₃, LiNO₃) soportados sobre zirconio (16-17). Las sales de metales alcalinos pueden considerarse especies activas o pueden ser promotoras de actividad cuando se preparan materiales catalíticos bimetalicos. En tal sentido resulta interesante el estudio del efecto del agregado de nitrato potasio a una serie de catalizadores de contenido variable de cobre soportado sobre zirconia.

En este trabajo se estudia el comportamiento de catalizadores de cobre soportados sobre zirconia promovidos con nitrato de potasio en la combustión catalítica de material particulado (soot). Los catalizadores se prepararon y se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y análisis térmicos. Asimismo, con el fin de evaluar su performance catalítica la actividad de los catalizadores fue evaluada según dos métodos: termogravimétrico y en reactor de flujo. Además se analizó el efecto de la presencia de NO en la corriente de alimentación.

Experimental

Preparación de catalizadores

El óxido de zirconio hidratado fue obtenido por hidrólisis de oxiclورو de zirconio, ZrOCl₂·6H₂O (Fluka) tratado con hidróxido de amonio (Tetrahedron 28 %), adicionando la cantidad necesaria para lograr un pH10. El producto fue filtrado y lavado hasta que no se identificó la presencia del ión cloruro en el agua de lavado, por último el material fue secado a 80 °C durante 24 h.

Para preparar los catalizadores, el hidróxido de zirconio se impregnó con soluciones acuosas de nitrato de potasio y de nitrato de cobre según la técnica de humedad incipiente. Para la preparación de los catalizadores bimetalicos se siguieron dos etapas de impregnación: la primera con la sal de cobre y la segunda, posterior a un tratamiento de secado a 80°C, con la solución de nitrato de potasio. En el caso de la obtención de los catalizadores monometálicos se obvió el agregado del co-catión. Los materiales obtenidos por impregnación del soporte y posterior secado en estufa a 100°C se denominan precursores, en su denominación aparece la molécula de agua acompañando a la molécula de óxido de zirconio (ZrO₂nH₂O). Para obtener los catalizadores los precursores fueron calcinados a 600°C durante 2hs. En la nomenclatura de los catalizadores aparece únicamente la molécula de óxido de zirconio (ZrO₂).

Los catalizadores de cobre monometálicos fueron preparados con una concentración de cobre variable entre 1 y 10% y a los catalizadores bimetalicos se les agregó un 11.5 % de nitrato de potasio. Estos catalizadores serán denominados genéricamente Cu(m),KNO₃(11.5)/ ZrO₂ donde m es la concentración

nominal de cobre y 11.5 es la concentración nominal de nitrato de potasio, donde los porcentajes se refieren a los gamos de las especies consideradas cada 100 g de catalizador.

Ensayos de Caracterización.

La estructura cristalina de los catalizadores fue evaluada mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). La fusión del nitrato de potasio soportado fue analizada según Calorimetría diferencial de barrido (DSC). La interacción metal soporte, así como la naturaleza de las fases de cobre fueron analizados mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).

Medidas catalíticas

Se utilizaron dos equipos para realizar las experiencias catalíticas. Un reactor termogravimétrico con una alimentación de aire e inerte y un reactor de lecho fijo utilizando una alimentación de oxígeno, óxido nítrico (NO) y He.

En el primer caso, la combustión del material particulado fue realizada en una termobalanza marca Shimadzu, modelo TGA-50H utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. y una corriente de aire/He (2:1). Para realizar las experiencias de actividad el material particulado (Printex-U) y el catalizador, en una relación 1/100, fueron cuidadosamente molidos en un mortero de ágata antes de ser introducidos en el reactor. La pérdida de peso y la temperatura se registraron en función del tiempo. A partir de la información de pérdida de peso en función del tiempo se obtuvo la curva de la derivada (DTGA) y a partir de ella la temperatura a la cual se inicia la combustión, así como la temperatura donde la velocidad de combustión es máxima.

En el segundo caso se utilizó un reactor construido en cuarzo (id = 0.8 cm), calentado eléctricamente y la temperatura es medida por medio de una termocupla de tipo K, en contacto con el lecho catalítico. La mezcla de reacción se obtuvo a partir de tres líneas controladas individualmente: NO/He, O₂/He y He para cerrar el balance. La composición de la mezcla fue de: 0 o 1500 ppm de NO y 8% de O₂ y el caudal de 50 ml/min. La masa de material particulado/catalizador (1/10) cargada en el reactor fue de 33 mg, el rango de temperatura estudiado entre 200-700°C y la velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los productos de reacción fueron analizados con un cromatógrafo de gas marca Shimadzu modelo GC-8A provisto con un detector TCD. La separación de los productos se realizó con una columna concéntrica CTRI de Alltech. Este sistema permite la identificación y cuantificación de los picos de O₂, N₂, CO₂ y CO. La cantidad de material particulado quemado se calcula de la información cromatográfica de CO₂ y CO.

Resultados e Discussão

Caracterización de los catalizadores

La figura 1 muestra los diagramas de DRX de los catalizadores bimetalicos (Cu(m),KNO₃(11.5)/ZrO₂). Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de cobre se incrementa la intensidad de la señal de la zirconio tetragonal (2-theta=30) con disminución de la señal de la zirconio monoclinica enido de cobre (1%) presenta coexistencia de fases monoclinica (2theta= 28 y 31) y tetragonal los demás catalizadores presentan fase predominantemente tetragonal con una pequeña presencia de fase monoclinica. En la figura muestra el diagrama de DRX de un catalizador monometalico de cobre (5%), éste catalizador presenta básicamente las líneas de difracción de la estructura tetragonal. Comparando los diagramas de DRX de los catalizadores Cu(5)/ZrO₂ y Cu(5),KNO₃(11.5)/ZrO₂ se puede observar que el agregado de la sal alcalina en la preparación afecta la estructura cristalina del soporte así como la naturaleza de las fases oxídicas de cobre soportadas. Los catalizadores que contienen nitrato de potasio presentan claramente señales de difracción del óxido de cobre (2-theta=39), por lo tanto es evidente que en algún paso del método de preparación del catalizador las fases oxídicas de cobre se segregaron formando estructuras soportadas de mayor cristalinidad.

Los diagramas de DRX no muestran señales de difracción de la sal nitrato de potasio. Para analizar la presencia de esta sal en los catalizadores se recurre a la técnica de DSC que permite observar la fusión de la sal.

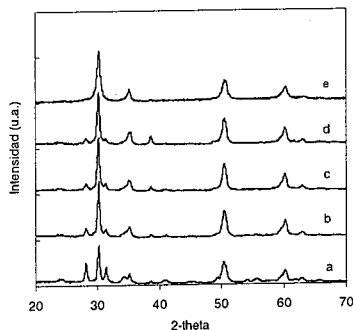


Figura 1: Diagramas de DRX de los catalizadores: a) Cu(1),KNO₃(11.5)/ZrO₂; b) Cu(2.5),KNO₃(11.5)/ZrO₂; c) Cu(5), KNO₃(11.5)/ZrO₂; d) Cu(10), KNO₃(11.5)/ZrO₂; e) Cu(5)/ZrO₂.

La figura 2 muestra las señales de DSC observadas en los catalizadores así como en el nitrato de potasio sin soportar. Tanto los catalizadores como la sal muestran las

señales endotérmicas del cambio de estructura cristalina del nitrato de potasio y de la fusión de la sal. En la sal pura estos valores a corresponden a 150 y 350°C respectivamente. La señal correspondiente a la fusión de la sal es observada en todos los catalizadores, por lo tanto resulta evidente la presencia de nitrato de potasio en la superficie catalítica. Sin embargo también se puede visualizar que la temperatura de fusión de la sal es menor a la que presenta el nitrato de potasio másico lo que puede indicar una importante dispersión de la sal en la superficie catalítica.

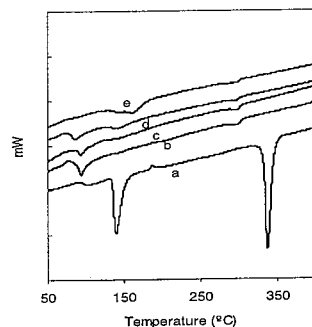


Figura 2: Señales de DSC de los catalizadores: a) nitrato de potasio b) Cu(1),KNO₃(11.5)/ZrO₂; c) Cu(2.5),KNO₃(11.5)/ZrO₂; d) Cu(5), KNO₃(11.5)/ZrO₂; e) Cu(10), KNO₃(11.5)/ZrO₂.

Los catalizadores mono y bimetalicos fueron caracterizados por TPR (los diagramas no se muestran) utilizando hidrógeno como gas reductor. El catalizador Cu(5)/ZrO₂ presenta señales de reducción desde los 175°C hasta 295°C con tres máximos de reducción ubicados a los 190, 220 y 232°C, existen reportes que indican que mientras que las dos primeras señales pueden ser asignadas a la reducción de especies oxídicas de Cu(II) pequeñas y muy dispersas, la señal ubicada a mayor temperatura puede atribuirse a la reducción de partículas de CuO de mayor tamaño (18). Los catalizadores promovidos con nitrato de potasio presentan menor reducibilidad que los catalizadores monometalicos, presentando cada diagrama de TPR una única señal de reducción con un máximo a 435, 424, 422 y 394 °C para los catalizadores con un 1%, 2.5%, 5% y 10% respectivamente, evidentemente el agregado del nitrato alcalino conduce a la formación de fases oxídicas segregadas con menor grado de dispersión que la que presentan los catalizadores monometalicos y por lo tanto mayor temperatura de reducción.

La incorporación simultánea de nitrato de potasio y nitrato de cobre sobre la matriz oxídica amorfa

(ZrO₂.nH₂O) durante el método de preparación conduce a catalizadores con una menor dispersión de las fases oxídicas de cobre, tal como fueron observadas por DRX. Al incorporar sobre la zirconia amorfa únicamente el catión cobre se obtienen especies oxídicas de cobre de pequeño tamaño, evidenciado por la falta de señal en DRX y la menor temperatura de reducción en TPR.

En el catalizador de cobre sin promover la zirconio presenta estructura tetragonal (figura 1), mientras que en el catalizador de nitrato de potasio soportado sobre zirconia, ésta cristaliza en fases monoclinica y tetragonal simultáneamente. Los catalizadores de cobre promovidos también presentan coexistencia de fases y a medida que se incrementa la concentración de cobre va predominando la fase tetragonal. Para formarse la estructura tetragonal metaestable durante el método de preparación del catalizador se deben generar vacancias ordenadas de oxígeno y parte del cobre debe pasar a formar parte de la red cristalina. Evidentemente cuando mayor es la concentración del catión cobre se manifiesta este fenómeno en mayor magnitud y el resto del cobre segrega.

Resultados catalíticos

A continuación se muestran los resultados catalíticos obtenidos utilizando los dos sistemas de medida: Primero se muestran los resultados obtenidos en un reactor termogravimétrico alimentado con una mezcla O₂ /He y posteriormente se muestran los resultados obtenidos en un reactor de lecho fijo.

En la figura 3 se observan los resultados de las experiencias de TPO obtenidos en un reactor termogravimétrico.

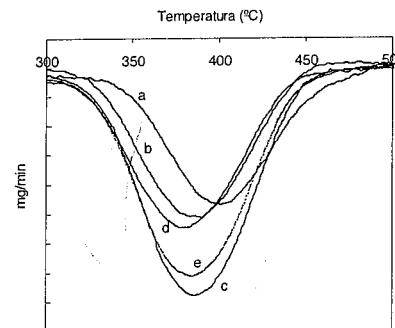


Figura 3: Curvas de DTGA obtenidas durante las experiencias de TPO de los catalizadores. a) KNO₃(11.5)/ZrO₂, b) Cu(1),KNO₃(11.5)/ZrO₂; c) Cu(2.5),KNO₃(11.5)/ZrO₂; d) Cu(5),KNO₃(11.5)/ZrO₂; e) Cu(10), KNO₃(11.5)/ZrO₂.

Para estas experiencias se utilizan muestras de material particulado/ catalizador (1:100) con íntimo contacto, para ello antes de cargar el material en la termobalanza el material particulado y el catalizador se muelen en mortero durante 2 minutos.

La tabla 1 presenta los resultados obtenidos en los test catalíticos de los catalizadores bimetalicos (mostrados en la figura 3), de los catalizadores monometalicos y del soporte. Específicamente se muestra la temperatura de la máxima velocidad de quemado del soot (Tmax) sin catalizador a 644°C.

Tabla 1: Resultados de las experiencias de quemado en reactor termogravimétrico

Catalizador	Tmax (°C)
soot	644
ZrO ₂	550
Cu(1)/ZrO ₂	521
Cu(2.5)/ZrO ₂	478
Cu(5)/ZrO ₂	453
Cu(10)/ZrO ₂	456
KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	400
Cu(1), KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	388
Cu(2.5), KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	387
Cu(5), KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	381
Cu(10), KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	386

Tal como se puede observar, tanto el soporte como los catalizadores presentan actividad. El catalizador monometalico de nitrato de potasio, KNO₃(11.5)/ZrO₂, es capaz de lograr la máxima velocidad de quemado a una temperatura muy baja (400°C). Los catalizadores de cobre promovidos con nitrato de potasio presentan una buena actividad, siendo la temperatura de quemado levemente inferior a la que presenta el catalizador de nitrato de potasio. Tanto dentro de la serie de los catalizadores monometalicos como en la serie de los catalizadores bimetalicos, los catalizadores que presentan la menor temperatura de combustión son aquellos que contienen un 5 % de metal de transición. El catalizador Cu(5)/KNO₃(11.5)/ZrO₂ presenta una Tmax a los 381°C mientras que el soot en ausencia de catalizador presenta su máxima velocidad de quemado a los 644°C.

La temperatura del máximo de combustión de los catalizadores que contienen nitrato de potasio es menor que la de los catalizadores de cobre sin promover, esta diferencia en el comportamiento puede estar asociada, entre otros factores, por el efecto de mojado de la superficie catalítica que tienen los catalizadores de nitratos alcalinos permitiendo un posterior proceso redox en el que puede intervenir tanto el metal de transición como el ión nitrato. El proceso de quemado comienza a temperaturas muy cercanas a la temperatura donde funde

el nitrato alcalino (aprox. 320°C) y continua en el rango de temperatura donde reducen las fases oxídicas soportadas de los catalizadores (350-450°), tal como se ha mostrado en los diagramas de reducción a temperatura programada, soportando de esta manera un mecanismo tipo redox. Un comportamiento redox similar ha sido observado con catalizadores de cobalto potasio soportado sobre alúmina, zirconia, sílice, etc.(19).

Las experiencias realizadas en el reactor termogravimétrico se utilizan como reacciones test para analizar si los catalizadores poseen actividad adecuada. Al comprobar de esta manera que son activos se procede al análisis en un reactor de flujo. Al cambiar de sistema de medida también se modifican variables operativas que influyen en la temperatura de máxima velocidad de quemado (Tmax). Entre las variables que se modifican podemos mencionar: rampa de temperatura, relación material particulado/catalizador, tipo de contacto y medio de reacción. La disminución de la rampa de temperatura (2°C/min) puede disminuir la temperatura de máxima velocidad (Tmax). El menor contacto entre el material particulado y el catalizador (loose contact) puede aumentar la Tmax comparada con las experiencias realizadas en el reactor termogravimétrico en el cual el material particulado y el catalizador se muelen en mortero (tight contact). Por último la mayor relación material particulado/catalizador que se utiliza en el reactor de flujo puede incrementar la Tmax. Como las condiciones operativas no son las mismas en los dos reactores, los resultados obtenidos en el reactor termogravimétrico pueden presentar una tendencia diferente a la que se observa en un reactor de flujo. Las condiciones que se eligen para el reactor de flujo, tienden a semejar las condiciones presentes en un caño de escape. Contacto pobre entre soot y catalizador (loose contact), elevada relación soot/catalizador (1/10) y presencia de NO en la alimentación...

En el reactor de flujo las experiencias se realizaron en presencia y ausencia de NO, para estudiar su influencia. El mezclado del material particulado y el catalizador se realizó con espátula y su relación fue de 1:10. Los diagramas de TPO obtenidos se muestran en la Figura 4, en la que se representan los moles de CO₂ obtenidos.

Es importante destacar que estos catalizadores no generan CO producto de reacción que sí se observa catalizadores monometálicos de nitrato de potasio.

De los resultados presentados en la figura se puede observar que todos los catalizadores bimetalicos muestran actividad para la combustión de material particulado cuando la experiencia se lleva a cabo alimentando una mezcla NO/O₂. Si se considera que cuando la reacción no se encuentra catalizada en este sistema la Tmax es 585°C, las temperaturas encontradas para la combustión del soot en presencia de los catalizadores es aproximadamente 170°C menor.

Asimismo es muy importante destacar que la reacción comienza a muy baja temperatura cuando se utilizan catalizadores promovidos con nitrato de potasio y con una carga de cobre superior al 2.5%.

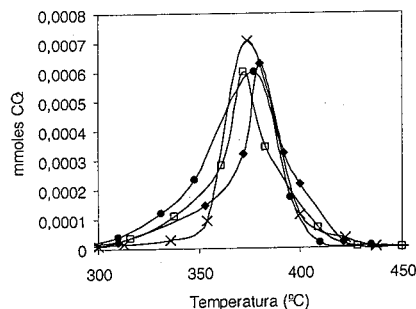


Figura 4: Curvas de conversión de material particulado a CO₂, Material particulado/catalizador (1:10) mezclado con espátula: (X) Cu(1),KNO₃(11.5)/ZrO₂, (●) Cu(2.5), KNO₃(11.5)/ZrO₂, (◆) Cu(5),KNO₃(11.5)/ZrO₂, (□) Cu(10),KNO₃(11.5)/ZrO₂.

Con el fin de estudiar el efecto del agregado de NO en la corriente de alimentación se realizaron las experiencias de quemado en presencia y ausencia de este contaminante. En la Tabla 2 se encuentran detalladas las Tmax halladas en presencia y ausencia de NO para el catalizador Cu(5),KNO₃(11.5)/ZrO₂ así como para los respectivos catalizadores monometálicos, Cu(5)/ZrO₂ y KNO₃(11.5)/ZrO₂.

Tal como se puede observar, la presencia de NO en la alimentación no acelera la velocidad de la reacción de quemado del soot cuando el catalizador utilizado es el catalizador KNO₃(11.5)/ZrO₂. La temperatura de quemado si bien es baja (378°C) es ligeramente mayor que la hallada utilizando una alimentación sin NO (350°).

La experiencia de quemado utilizando el catalizador KNO₃(11.5)/ZrO₂ contiene una pequeña cantidad de monóxido de carbono (CO) en la corriente de salida, producto de una combustión parcial, con un máximo de 1x10⁻⁵ mmoles de CO.

Tabla 2: Influencia de la presencia de NO en la máxima velocidad de quemado. Material particulado/catalizador (1:10) mezclado con espátula

Catalizador	En presencia de NO	En ausencia de NO
soot	585	580
KNO ₃ (11.5)/ZrO ₂	378	350
Cu(5)/ZrO ₂	415	536
Cu(5),KNO ₃ (5)/ZrO ₂	385	388

La actividad del catalizador monometálico de cobre se muestra muy influenciada por la presencia de NO. La presencia de este contaminante acelera la velocidad de quemado del soot. Se puede suponer que el metal de transición es un sitio activo para la oxidación del NO a NO₂ el cual es un oxidante más fuerte que el O₂.

El catalizador bimetalico Cu(5),KNO₃(11.5)/ZrO₂ muestra muy buena actividad tanto en presencia como en ausencia de NO. Las temperaturas de la máxima velocidad de quemado halladas son realmente buenas, son aproximadamente 200°C menores a las halladas cuando la reacción es no-catalizada, evidentemente el efecto de mojado de la superficie catalítica que le otorga la presencia del nitrato de potasio genera un aumento del contacto entre el soot y el catalizador permitiendo luego un eficaz proceso de oxidación en la superficie catalítica.

De los resultados obtenidos se puede observar que el catalizador monometálico de nitrato de potasio es el catalizador que genera la mayor velocidad de quemado tanto en presencia como en ausencia de NO, sin embargo los catalizadores que contienen cobre presentan una ventaja adicional, presentan combustión total, es decir no se observa la generación de monóxido de carbono, producto que puede ser observado cuando se utiliza el catalizador que contiene únicamente nitrato de potasio soportado.

Conclusões

- La incorporación simultánea de nitrato de potasio y cobre sobre la matriz oxídica amorfa (ZrO₂.nH₂O) durante el método de preparación conduce a catalizadores con una menor dispersión de las fases oxídicas de cobre, las cuales segregan formando estructuras soportadas cristalinas de naturaleza oxídica.
- El nitrato de potasio se encuentra en la superficie catalítica con una importante dispersión.

- En presencia de nitrato de potasio el cobre segrega formando partículas de mayor tamaño que se reducen a mayor temperatura.
- Tanto los catalizadores monometálicos como en la serie de los catalizadores bimetalicos presentan menor temperatura de combustión que la que presenta la reacción no-catalizada.

- La temperatura del máximo de combustión de los catalizadores que contienen nitrato de potasio es menor que la de los catalizadores de cobre sin promover, esta diferencia en el comportamiento puede estar asociada, entre otros factores, por el efecto de mojado de la superficie catalítica que tienen los catalizadores de nitratos alcalinos permitiendo un posterior proceso redox en el que puede intervenir tanto el metal de transición como el ion nitrato. Asimismo los catalizadores bimetalicos son activos en presencia y ausencia de NO.

- Si bien el catalizador que presenta la menor Tmax en presencia de NO es el catalizador KNO₃(11.5)/ZrO₂ los catalizadores que contienen cobre presentan una ventaja

adicional: presentan combustión total, es decir no se observa la generación de monóxido de carbono, producto que puede ser observado cuando se utiliza el catalizador que contiene únicamente nitrato de potasio soportado.

Agradecimientos

El soporte financiero para este proyecto ha sido obtenido desde CONICET, UNSL y UNLP. Se agradece a Nestor Bernava, por la realización de las experiencias termogravimétricas.

Referências Bibliográficas

1. J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl Catal B* **1996**, 8, 57.
2. J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel Proc.Tech.* **1996**, 47, 1.
3. H. Hamada, *Catal. Today* **1994**, 22, 21.
4. G. Centi, S. Perathoner, *Appl. Catal. A* **1995**, 132,179.
5. M. D. Amiridis, T. Z., R. J. Farrauto, *Appl. Catal B* **1996**, 10, 203.
6. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal.* **1991**, 70, L15.
7. H.J. Stein, *Appl. Catal B* **1996**, 10, 69.
8. B.A.A.L. van Setten C.G.M. Spitters, J. Bremmer A.M.M. Mulders, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **2003**, 42, 337.
9. M. A. Hasan, M.I. Kaki, K. Kumori, L. Pasupulety, *Thermochim. Acta* **1998**, 320, 23.
10. I.C.L.Leocadio, S. Braun, M. Schmal, *J. Catal.* **2004**, 223,114.
11. W.F.Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal B* **1996**, 8, 217.
12. J. Oi- Uchisawa, A. Obuchi, R. Enomoto, J. Xu, T. Namba, S. Liu, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B* **2001**, 32, 257.
13. G. Saracco, C. Badini, N.Russo, V. Specchia, *Appl. Catal B* **1999**, 21, 233.
14. A. Carrascull, I. D. Lick, E. N. Ponzi, M. I. Ponzi, *Catal. Commun.* **2003**, 4, 124.
15. P.G.Harrison., I.K. Ball, W. daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M. Ulla, *Chem. Eng. J.* **2003**, 95, 47.
16. N.F Galdeano, A.Carrascull, M. Ponzi, I. D. Lick and E. Ponzi, *Thermochimica Acta*, **2004**, 421,117
17. N. F. Galdeano, A. Carrascull, M. I.Ponzi, I.D. Lick, E. N.Ponzi. *Actas del XIX Simposio Iberoamericano de catálisis*, Mérida, México, **2004**, 1718
18. M-F. Luo, Y-J. Zhong, X.-X. Yuan, X.-M. Zheng, *Appl. Catal.* **1997**, 162 121.
19. A. Carrascull, M. I. Ponzi, E. N. Ponzi, *Ind.Eng.Chem.Res.* **2003**, 42, 692.



Efeito da Adição de Césio na Dessorção de Etileno e Oxigênio a Temperatura Programada sobre Catalisadores de Prata.

Marta Cristina Nunes Amorim de Carvalho¹, Fabio Barboza Passos², Martin Schmal^{1*}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, NUCAT/PEQ/COPPE, CP 68502, CEP21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Universidade Federal Fluminense, DEQ, Rua Passo da Pátria, 156. São Domingos, CEP24210-240, Niterói, RJ, Brasil.
*schmal@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

A dessorção de etileno e oxigênio sobre catalisadores de prata suportada em α -alumina foi acompanhada por espectroscopia de massas. Césio influenciou a adsorção de oxigênio pela prata com aparecimento de espécies de oxigênio eletrofilicas. A mistura reacional (C_2H_4 e O_2) modificou a estrutura da prata favorecendo formação de espécies de oxigênio subsuperficiais. A adição de césio ao catalisador contendo 15% de prata deslocou a reação de epoxidação do etileno para temperaturas menores. Análises de DRS após reação de oxidação sobre 15Ag e 15AgCs apresentaram perfis semelhantes indicando que a ação promotora do césio se faz por maior influência de efeitos geométricos que eletrônicos. Em condições de isoconversão a presença de césio promoveu uma maior seletividade para óxido de etileno e diminuindo a temperatura de reação para sua formação de aproximadamente 30°C.

Ethylene and oxygen desorption over α -alumina supported silver catalysts was followed by mass spectroscopy. Cesium influenced the oxygen adsorption by silver with appearance of oxygen electrophilic species. The reactant mixture (C_2H_4 and O_2) modified the surface silver structure favoring the formation of oxygen subsurface species. Cesium addition to 15% silver catalyst dislocated the ethylene epoxidation reaction to lower temperatures. DRS analyses after reaction over 15Ag and 15AgCs presented similar profiles indicating that Cesium role is due to geometric effects rather than to electronic effects. In isoconversion conditions Cesium promoted the increase of selectivity for ethylene oxide and the reaction temperature for its formation decreased by approximately 30°C.

Introdução

Comercialmente o óxido de etileno é produzido exclusivamente via oxidação parcial de etileno sobre catalisadores contendo prata como seu componente principal. A epoxidação do etileno é um processo singular devido a dois fatores. Em primeiro lugar, dentre as olefinas, apenas o etileno sofre epoxidação com alto rendimento. O outro fator de distinção deste processo, é que o mesmo só ocorre em presença de catalisadores contendo prata como ingrediente catalítico principal (1).

A maioria dos pesquisadores acredita que a explicação para o comportamento único da prata na reação de epoxidação de etileno se deve à existência de certas espécies de oxigênio adsorvidas sobre a superfície da prata. A interação entre a prata metálica e o oxigênio tem sido investigada por muitos autores, sendo que o envolvimento do oxigênio e a identificação da espécie reativa que leva a epoxidação de etileno, têm sido alvo

de muitos estudos e divergências (2-10). A maioria dos dados é consistente com a ocorrência de mais de um processo de adsorção quando a prata é exposta a atmosfera de oxigênio. Foram observados três tipos de oxigênio, que foram identificados como molecular, atômico e oxigênio localizado abaixo da camada superficial (subsuficial) (5, 6, 11).

As propriedades eletrônicas e estruturais da prata são afetadas com mudança no seu tamanho de partículas. A promoção da reação de epoxidação de etileno pode ser obtida através de introdução de metais alcalinos em especial o césio. A atuação do césio está na diminuição do tamanho da partícula de prata, aumentando, assim, os defeitos da rede cristalina, onde se localizam os oxigênios eletrofilicos que agem como agentes epoxidantes (12, 13).

O estudo da reação de epoxidação de etileno não é um assunto novo, mas devido ao seu alto valor comercial e

grande volume industrial, esta reação ainda atrai interesse dos pesquisadores. Impulsionados por um mercado consumidor ávido de novos aprimoramentos a um custo reduzido, os pesquisadores têm buscado, principalmente, o aumento da seletividade a óxido de etileno. Mas, apesar dos inúmeros estudos nesta área, algumas questões fundamentais, principalmente relativas ao mecanismo de reação, ainda não estão esclarecidas.

Dentro deste universo exigente, foram desenvolvidos processos de produção de óxido de etileno que conjugam tecnologia de ponta em diferentes ramos do conhecimento. A utilização de diferentes suportes, métodos de preparação e introdução de promotores e/ou inibidores de reação são alguns desses exemplos. Nos últimos anos foi alcançado um grande progresso no estudo da epoxidação de etileno sobre catalisadores de prata.

Os maiores avanços foram devido ao desenvolvimento de modernas técnicas de ciência de superfície as quais transformaram-se em ferramentas poderosas, que estão sendo utilizadas como aliadas nesta corrida para o total entendimento das etapas de reação.

Os passos básicos da reação e o papel dos promotores e moderadores no mecanismo de reação foram esclarecidos, particularmente na ausência de efeitos complicadores como alta pressão, alta temperatura, adsorções competidoras e materiais suporte. Graças a estes estudos fundamentais, questões que vinham sendo debatidas há muitos anos, como a importância do oxigênio atômico frente ao oxigênio molecular na reação de epoxidação, estão sendo elucidadas.

Atualmente, a disponibilidade de modernas técnicas de espectroscopia de superfícies, algumas até permitindo a análise nas condições de reação possibilitou a obtenção de informações detalhadas do estado do catalisador. Com este conhecimento, será possível o aprimoramento do sistema catalítico, para obtenção de maiores rendimentos a óxido de etileno em menores temperaturas de reação, minimizando, assim, os custos operacionais.

Apesar da intensa pesquisa, que algum dia pode levar ao total entendimento da reação e conseqüentemente à melhora da performance catalítica na epoxidação de etileno, é importante notar que eles ainda não possuem a sensibilidade necessária para perceber as mudanças sensíveis que geram pequenas diferenças na seletividade, das quais ainda depende o desenvolvimento industrial.

O desafio para as novas pesquisas está em fazer a correlação entre os dados eletrônicos e estruturais dos modelos de ciência de superfície e as pequenas perturbações, que geram variações economicamente significativas nos catalisadores reais. Recentes pesquisas estão deixando mais clara a questão de qual espécie de oxigênio, que participa efetivamente da reação de epoxidação de etileno. Entretanto ainda há muitas questões relacionadas ao estado de transição.

Este trabalho tem por objetivo estudar os fenômenos de superfície durante a reação de epoxidação, levando-se em consideração as modificações da própria morfologia e estrutura do catalisador e da fase ativa com a introdução de césio como agente promotor, bem como as interações entre as moléculas com estas espécies, visando assim entender o estado de transição da superfície. Para isto foram preparados catalisadores de prata e prata promovida por césio suportados em α -alumina, os quais foram submetidos a análise superficial por técnicas de adsorção, espectroscopia, bem como avaliação catalítica.

Experimental

Os catalisadores foram preparados através da impregnação de prata sobre suporte de α -alumina (NORTON) através de solução de lactato de prata (14). Amostras contendo césio foram obtidas por co-impregnação adicionando hidróxido de césio à solução impregnante.

A mistura reacional utilizada para os procedimentos abaixo foi composta de 20% etileno e 5% oxigênio, diluídos em hélio.

As análises termo programadas foram realizadas em unidade multipropósito equipada com microreator de quartzo onde a vazão dos gases foi controlada por controlador de fluxo Matheson 8274 e analisados em linha por espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200. As amostras foram pré-tratadas com fluxo de 30 mL/min de mistura 20% O_2 em He a 350°C por 4 h (taxa de aquecimento de 5°C/min), resfriadas a temperatura ambiente, ficando mais 18 h sob fluxo desta mistura. Para os testes de dessorção de etileno as amostras foram submetidas a fluxo de 30 mL/min de etileno puro a 0°C (banho de gelo) por 1 hora. A dessorção de O_2 ou C_2H_4 tinha início com aquecimento programado a 20°C/min sob fluxo de 30 mL/min de He até 550°C. As reações à temperatura programada foram realizadas com fluxo de 30 mL/min de mistura reacional, e a temperatura foi aumentada a uma taxa de 5°C/min até 800°C.

Foram realizadas análises de espectroscopia de refletância difusa (DRS) "in situ" em espectrofotômetro Varian-Cary 5, UV-Vis-NIR, acoplado com dispositivo de refletância difusa Harrick Sci. (F(R)).

A oxidação de etileno foi conduzida em micro reator de vidro a pressão atmosférica, com temperatura variando entre 200 a 350°C. Os produtos de reação foram analisados após 10 h de ativação do catalisador em cada temperatura de reação. Para isto foi utilizado cromatógrafo a gás, Chrompack-CP9001 acoplado em linha à unidade de reação, equipado com detector de condutividade térmica e coluna HAYESEP D.

Resultados e Discussão

Análise Química

Os resultados da análise química dos elementos prata e cério dos diversos catalisadores preparados bem como da nomenclatura adotada estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição dos catalisadores utilizados.

Catalisador	Teor de prata (%)	Teor de cério ($\mu\text{g/g}$)
3Ag	2,8	-
7Ag	6,5	-
15Ag	15,7	-
3AgCs	2,8	380
7AgCs	7,3	480
15AgCs	15,2	500

Dessorção de Oxigênio a temperatura programada (TPD O_2)

Os resultados de TPD O_2 ($m/e = 32$) estão representados na Figura 1 e mostram que o suporte de α -alumina não apresentou adsorção de oxigênio e que todos os catalisadores testados contendo prata apresentaram capacidade de adsorção de oxigênio.

Foi observado que para os catalisadores não promovidos, a presença de teor de prata pequeno (3%) não permitiu a adsorção de quantidade significativa de oxigênio e quando o teor de prata foi aumentado para 7 até 15% ocasionou o aparecimento de pico de dessorção de oxigênio a temperatura a 430°C. Não houve diferença significativa entre a quantidade de oxigênio desorvido entre estes dois teores.

Para os catalisadores promovidos a presença de cério, favoreceu o aparecimento de novos picos de dessorção de oxigênio, além do observado nas amostras não promovidas (430°C): um a temperaturas mais baixas (~ 300°C) e outro a temperatura mais alta (~ 500°C). O aumento do teor de prata de 3% para 7% propiciou aumento da dessorção de oxigênio a temperatura mais baixa, enquanto que o catalisador 15AgCs favoreceu o aparecimento de grande quantidade de espécie de oxigênio mais fortemente adsorvido.

A influência da adição de cério foi bem discriminada através das amostras contendo 15% de prata, onde a quantidade total de oxigênio adsorvido pela amostra contendo cério como promotor foi notadamente superior (~ 5 X) ao da amostra não promovida, com

predominância de espécies de oxigênio fortemente adsorvida.

As diferentes espécies de oxigênio que podem ser adsorvidas pela prata estão amplamente discutidas na literatura, obtidas principalmente utilizando monocristais e sob condições de baixas pressões. Segundo Trukhan e col (9), a espécie de oxigênio molecular é desorvida mais facilmente da superfície da prata (abaixo de 130°C), enquanto que o oxigênio atômico nucleofílico é desorvido a temperaturas maiores (entre 280 e 430°C). Este oxigênio nucleofílico pode ser transformado em espécies mais fortemente adsorvidas como: reversivelmente em oxigênio subsuperficial e irreversivelmente em oxigênio eletrofílico, o qual é o oxigênio epoxidante.

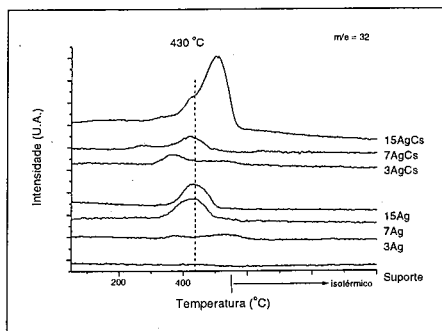


Figura 1. Perfis de TPD de O_2 dos catalisadores de prata e do suporte ($m/e = 32$).

Os resultados obtidos mostraram apenas dessorção de espécies de oxigênio atômico, sendo que a amostra promovida contendo 15% apresentou perfil de adsorção de oxigênio eletrofílico, indicando que a ação do cério na reação parcial do etileno está na sua capacidade de promover maior formação de espécies de oxigênio eletrofílicas adsorvidas sobre a superfície da prata.

Estas observações estão de acordo com diversos relatos na literatura (15) mostrando que com a adição de cério por um lado aumenta os defeitos da rede cristalina da prata, onde se localizam as espécies de oxigênio epoxidantes, e por outro lado diminui a concentração de oxigênio nucleofílico (Ag_2O superficial), que são os responsáveis pela oxidação profunda do etileno.

Dessorção de Etileno a temperatura programada (TPD Et)

A prata pode quimissorver dissociativamente o oxigênio molecular acumulado nas proximidades das áreas com defeitos na estrutura, para formar uma camada de óxido de prata superficial. É necessário que haja cátions de prata (Ag^+) para fixação do etileno na superfície do catalisador e estes cátions estão localizados junto à fronteira entre o metal e as partículas óxidas (13). As análises de TPD Et foram realizadas após tratamento das amostras 15Ag, 15AgCs e suporte com oxigênio conforme descrito anteriormente.

No entanto não foi observada a dessorção de etileno ($m/e = 28$) com o aumento da temperatura, mas sim o aparecimento de sinal referente ao fragmento de massa 44 como apresentado na Figura 2. Esta massa é o fragmento principal (intensidade 100%) dos produtos tanto da reação de oxidação de etileno total (CO_2) como parcial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$). Não foi detectado sinal de fragmento de massa 29, o qual é o sinal secundário característico de óxido de etileno. Este fato é um indicativo de que o etileno foi convertido preferencialmente à CO_2 .

A Figura 2 mostra que não houve dessorção de CO_2 pelo suporte, indicando que o etileno não foi adsorvido pelo α -alumina. Os catalisadores 15Ag e 5AgCs mostraram perfis de dessorção semelhantes, indicando que a presença do cério não influenciou na reação de oxidação total.

Bukhtiyarov e col. (15), relataram que quando a prata é tratada previamente com oxigênio e depois com etileno, não houve reação, sendo detectado por XPS a presença de espécie O1s a 530,5 eV. Quando a prata foi tratada com a mistura reacional ocorreu a epoxidação e o XPS detectou mais outra espécie (O1s 528,4 eV). Segundo os autores este fato ocorre porque a superfície é ativada aumentando a ionicidade do oxigênio adsorvido favorecendo sua participação na epoxidação do etileno.

Alguns autores (16,11), identificaram a espécie de oxigênio 528,4 eV como sendo subsuperficial, que são espécies de oxigênio dissolvidas na matriz da prata. A presença desta espécie é tida como um pré-requisito para a atividade de epoxidação (17).

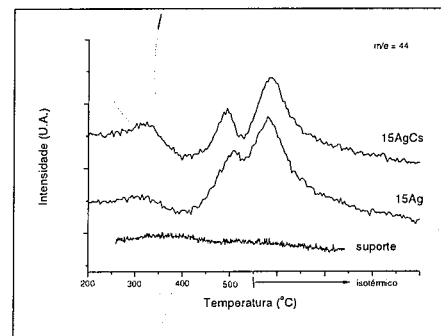


Figura 2. Perfis de TPD de Etileno dos catalisadores 15Ag, 15AgCs e do suporte ($m/e = 44$).

Reação Superficial de Etileno e Oxigênio a temperatura programada (TPSR)

Os resultados de TPSR estão descritos nas Figuras 3 e 4. A quantificação dos produtos de reação foi possível devido à coincidência entre os valores dos fragmentos massas dos compostos monitorados: 28 (etileno e CO), 44 (CO_2 e óxido de etileno). A formação do óxido de etileno pode ser acompanhada através do fragmento de massa secundário 29 (COH^+) (3,4,15,18). Os produtos de reação foram monitorados pelos sinais de fragmento de massas $m/e = 44$ e 29.

Para todos os catalisadores testados, os perfis de dessorção dos fragmentos de massa 44 e 29 apresentaram máximos coincidentes na mesma temperatura, indicando que estes correspondem à formação de óxido de etileno.

Os resultados para os catalisadores não promovidos (Figura 3) indicam que o aumento do teor de prata gera uma tendência de aumento na quantidade de óxido de etileno produzido e também decréscimo na temperatura de reação necessária para a sua formação. O mesmo comportamento foi verificado com os catalisadores promovidos com cério (Figura 4) sendo que a menor temperatura para formação de óxido de etileno ocorreu para o catalisador 15AgCs.

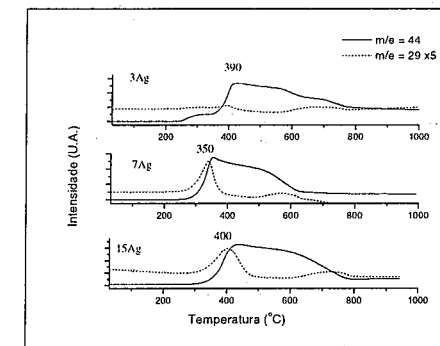


Figura 3. Perfis de TPSR da reação de oxidação de etileno dos catalisadores 3Ag, 7Ag, 15Ag.

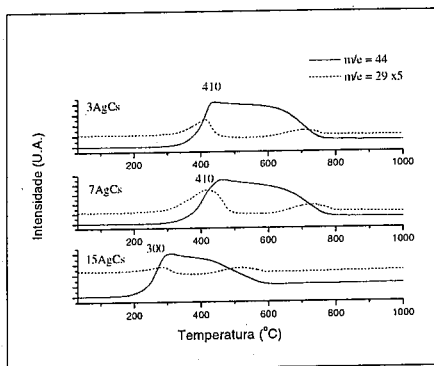


Figura 4. Perfis de TPRS da reação de oxidação de etileno dos catalisadores 3AgCs, 7AgCs, 15AgCs.

Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Na Figura 5 estão apresentados os resultados das análises de DRS após reação de oxidação a 400°C sobre os catalisadores 15Ag e 15AgCs. De acordo com alguns trabalhos (19,20) as bandas observadas a 230, 320, 350 e 420 nm são atribuídas à: íons Ag^+ isolados, transição eletrônica de espécies de prata reduzida, cluster de prata em estado oxidado e partículas de prata metálica, respectivamente. Os perfis apresentados pelas duas amostras foram semelhantes, indicando que a ação promotora do céσιο se faz por maior influência de efeitos geométricos que eletrônicos. Estes resultados estão de acordo com observações anteriores, por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, de aumento da dispersão da prata em presença de céσιο (21).

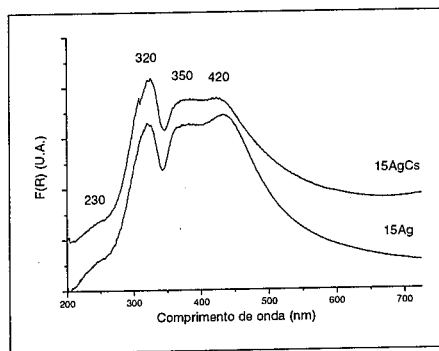


Figura 5 Perfis de DRS após reação de oxidação de etileno a 400°C sobre catalisadores 15Ag e 15AgCs.

Avaliação Catalítica

Os resultados da avaliação catalítica dos catalisadores 15Ag e 15AgCs estão apresentados na Figura 6. As curvas de conversão para as duas amostras apresentaram baixa conversão de no máximo 10%, sendo que o catalisador promovido atingiu a conversão máxima a uma temperatura menor (diferença de 20°C). Analisando as curvas de seletividade a óxido de etileno, nota-se que ambas apresentaram um máximo à aproximadamente 280°C, onde a conversão é baixa (~ 2%), sendo que a formação de óxido de etileno sobre a amostra promovida iniciou-se a temperatura 30°C menor do que para a amostra sem céσιο.

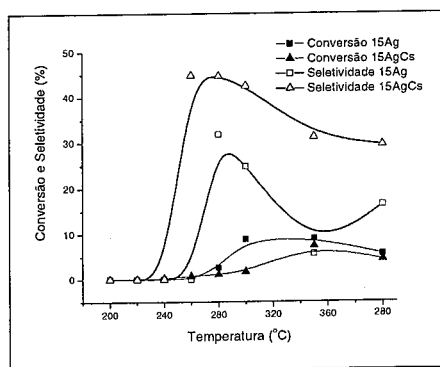


Figura 6. Conversão e seletividade a óxido de etileno na reação de oxidação de etileno sobre 15Ag e 15AgCs, após 10h de reação a cada temperatura.

A Tabela 2 mostra os resultados de seletividade a óxido de etileno em condição de isoconversão, onde observou-se que a presença de céσιο promoveu a seletividade para óxido de etileno, chegando a um aumento de até 220% para conversão de etileno de 8%. Nestes experimentos os valores obtidos de seletividade a óxido de etileno para 15Ag e 15AgCs chegaram a atingir seletividade máximas de 25 e 45% respectivamente.

Tabela 2. Seletividade a óxido de etileno em isoconversão sobre catalisadores de prata.

Catalisador	15 Ag			15 AgCs		
	2	5	8	2	5	8
Conversão (%)	2	5	8	2	5	8
Seletividade (%)	25	17	10	45	29	32

Conclusões

A adsorção de oxigênio pela prata foi influenciada pela presença de céσιο o qual favoreceu o aparecimento de pico referente a espécies de oxigênio eletrofílicas mais fortemente adsorvidas as quais são tidas como sendo a espécie epoxidante.

A mistura reacional (C_2H_4 e O_2) modifica a estrutura da prata fazendo com que ocorra o aparecimento de espécies de oxigênio subsuperficiais que são fundamentais para a epoxidação do etileno.

Análises de TPSR mostraram que a adição de céσιο promoveu a reação de epoxidação do etileno para o catalisador contendo 15% de prata, fazendo que a temperatura de reação necessária para a formação do óxido de etileno diminuísse em cerca de 100°C.

Perfis semelhantes de DRS para amostras 15Ag e 15AgCs indicam que ação promotora do céσιο se faz por maior influência de efeitos geométricos que de efeitos eletrônicos (melhor dispersão da Prata).

Em condições de isoconversão a pressão ambiente, a presença de céσιο promoveu uma maior seletividade para óxido de etileno (até 220% maior) com diminuindo a temperatura inicial de reação para a formação do óxido de etileno em ~ 30°C.

Referências Bibliográficas

- W.M.H. Sachtler, C. Backx e R.A. Van Santen, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1981**, 23, 127.
- R.A. Van Santen e H.P.C.E Kuipers, *Adv Catal.* **1987**, 35, 265.
- V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin e R.I. Kvon, *Surf. Sci.*, **1994**, 320, L47.
- V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, E.A. Podgornov e I.P. Prosvirin, *Catal. Lett.* **1999**, 57, 233.
- J. Pawelacrew e R.J. Madix, *J. Catal.* **1995**, 153, 158.
- J. Pawelacrew, R.J. Madix e J. Stöhr, *Surf. Sci.* **1995**, 339, 23.
- C.F. Mao e M.A. Vannice, *App. Catal. A: Gen.* **1995**, 122, 41.
- M.R. Salazar, J.D. Kress e A. Redondo, *Catal. Lett.* **2000**, 64, 107.
- S.N. Trukhan, V.P. Ivanov e B.S. Balzhinimaev, *Kinet. Catal.* **1997**, 38, 565.
- A.I. Boronin, V.I. Avdeev, S.V. Koshcheev, K.T. Murzakhmetov, S.F. Ruzankin e G.M. Zhidomirov, *Kinet. Catal.* **1999**, 40, 653.
- C.T. Campbell e M.T. Paffett, *Surf. Sci.* **1984**, 143, 517.
- V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon, S.N. Goncharova e B.S. Balzhinimaev, *J. Chem. Soc., Far. Trans.* **1997**, 93, 2323.



Efeito da Adição de Nióbio em Catalisadores do Tipo Co/ γ -Al₂O₃ Preparados por Sol-Gel na Reação de Combustão do Metano

Flávia E. Trigueiro^{1*}, Cláudio M. Ferreira², Jean-Claude Volta³, Wilma de A. Gonzalez¹, Paulo Gustavo P. de Oliveira²

¹IME - Instituto Militar de Engenharia - Pça. General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, CEP22290-270 (frig@terra.com.br)

²INT - Instituto Nacional de Tecnologia - LACAT - Av. Venezuela, 82, Pça Mauá, CEP 20081-310, Rio de Janeiro

³IRC - Institut de Recherches sur la Catalyse - 2 Av. Albert Einstein 69626, Villeurbanne, Cédex, France

Resumo-Abstract

Neste trabalho, estudou-se o efeito da adição de nióbio nas propriedades texturais, estruturais, ácidas e catalíticas de catalisadores do tipo Co/ γ -Al₂O₃ frente à reação de combustão total do metano. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel e caracterizados a partir de técnicas como difração de raios-X (DRX), adsorção e dessorção de piridina acompanhada por espectroscopia no infravermelho (IV), quimissorção de N₂ (BET), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS DRS) e reação de combustão total do metano. Os resultados mostram que todos os catalisadores contendo cobalto, independentemente do tipo de suporte, diminuem a temperatura de *light off* do metano em relação a γ -Al₂O₃ pura. No entanto, a adição de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio aos catalisadores Co/ γ -Al₂O₃ exerceu um efeito negativo na atividade catalítica. Os catalisadores de cobalto suportado em γ -Al₂O₃ (4,5% e 9,3%, em peso, de Co) apresentam uma maior atividade catalítica quando comparados ao catalisador de cobalto suportado em Nb₂O₅.Al₂O₃ (6,3%, em peso, de Co).

In this work, the effect of niobium addition on textural, structural, acidic, and catalytic properties of Co/ γ -Al₂O₃ catalysts for use in the total combustion of methane was studied. The catalysts were prepared using the sol-gel technique and characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy of adsorbed pyridine (IR), nitrogen adsorption (BET surface area), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-VIS DRS) and activity in the total oxidation of methane. Results show that all cobalt containing catalysts, regardless of the type of support, decrease the *light off* temperature of methane compared to pure γ -Al₂O₃. Therefore, the addition of 1.0% (by weight) of niobium to Co/ γ -Al₂O₃ catalysts promoted a negative effect on catalytic activity. Both γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts (4.5% and 9.3%, by weight, of Co) show a higher catalytic activity when compared to Nb₂O₅.Al₂O₃ supported cobalt-containing catalyst (6.3%, by weight, of Co).

Introdução

O estudo da combustão catalítica do gás natural tem recebido muita atenção nas últimas décadas por representar uma alternativa limpa à produção de energia elétrica. Este processo envolve a queima de misturas pobres de gás natural e ar, a temperaturas mais baixas (1000-1500°C) do que as usualmente empregadas em um processo de combustão tradicional (1500-2000°C). Com a diminuição da temperatura de início da combustão (*light off*), consegue-se reduzir a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x), gases reconhecidamente nocivos ao meio ambiente.

No entanto, como o processo de combustão requer altas temperaturas, o catalisador deve apresentar elevadas atividade e estabilidade térmica. Dentre os óxidos de metais de transição, o Co₃O₄ é considerado o mais ativo frente à reação de oxidação total do metano (1).

Contudo, possui baixa estabilidade quando submetido a elevadas temperaturas, principalmente devido ao processo de sinterização, o que diminui consideravelmente sua atividade catalítica (2). Este processo de sinterização pode ser evitado ou, ao menos, retardado, através da estabilização de íons de Co em um suporte específico, bem como pela formação de uma solução sólida com outro óxido termicamente estável (3).

A literatura relata uma série de estudos que buscam encontrar suportes capazes de manter a atividade dos sítios catalíticos sob condições de temperatura elevada (4,5). Apesar da γ -Al₂O₃ ser largamente utilizada como suporte em catálise, apresenta um uso limitado em processos de combustão catalítica, uma vez que transforma-se em α -Al₂O₃ sob temperaturas acima de 1000°C. Esta transição de fase é acompanhada por uma considerável perda de área superficial, o que diminui a

atividade do catalisador. Uma alternativa é adicionar íons estabilizadores, os quais retardam a transição da γ -Al₂O₃ e/ou aumentam a atividade do catalisador a partir de um efeito sinérgico.

Atualmente, sabe-se que a adição de nióbio em catalisadores oferece modificações positivas em suas propriedades, seja mediante o aumento da acidez e estabilidade, seja através de um efeito sinérgico (6). Recentemente, alguns trabalhos que envolvem a aplicação de óxidos mistos tipo Nb₂O₅.Al₂O₃ em diferentes reações catalíticas (7,8) foram publicados. Entretanto, seu efeito na reação de combustão total do metano ainda não foi relatado.

Neste trabalho, catalisadores à base de Co/Nb₂O₅.Al₂O₃ foram preparados a partir do método sol-gel. Este método possibilita a preparação de materiais homogêneos, com alta pureza, elevada área específica, distribuição de tamanho de poros bem definida e maior estabilidade térmica. As propriedades texturais, estruturais, ácidas e catalíticas dos catalisadores foram estudadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), adsorção e dessorção de piridina acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho (IV), quimissorção de N₂ (BET), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS DRS) e reação de combustão total do metano.

Experimental

Preparo dos catalisadores.

Os catalisadores à base de Nb₂O₅.Al₂O₃ e a γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método sol-gel, em meio alcoólico, a partir de sec-butoxido de alumínio - SBA (Aldrich). A hidrólise do SBA foi conduzida em meio de álcool sec-butílico P.A. (Merck), nas razões molares água/SBA = 30 e álcool/SBA = 50, aproximadamente, sob valores de pH em torno de 1,0 (adição de HNO₃, Merck, P.A.), a 90°C. No caso dos catalisadores à base de Nb₂O₅.Al₂O₃, adicionou-se, ainda, etóxido de nióbio - EN (Aldrich), em uma razão molar EN/SBA = 0,004, aproximadamente, e acetilacetona - ACAC (RP), em uma razão molar ACAC/EN = 1, aproximadamente. O sol límpido e transparente assim obtido foi mantido a 90°C, por 15 minutos. Posteriormente, o aquecimento foi interrompido, mantendo-se a agitação por mais 2 horas. Após esse período, adicionou-se NH₄OH P.A. (Vetec) até a formação de um gel transparente (pH = 7,0). O gel foi envelhecido por 21 dias, à temperatura ambiente. Posteriormente foi liofilizado a vácuo e calcinado a 550°C (taxa de aquecimento de 5°C/min), por 4 horas, sob fluxo de ar.

Os catalisadores à base de Co/ γ -Al₂O₃ foram preparados pelo método sol-gel, em meio aquoso, partindo-se de isopropóxido de alumínio - IPA (Aldrich). A hidrólise do IPA foi realizada a uma razão molar

água/IPA = 100, mantendo-se a mistura sob agitação por 30 minutos, a 90°C. Um sol límpido e transparente foi obtido após a adição de HNO₃ 5M P.A. (Merck, pH ≈ 1,0). Adicionou-se, então, o sal Co(NO₃)₂.6H₂O ao sol, o qual foi mantido a 90°C, por mais 2,5 horas. Posteriormente, adicionou-se NH₄OH P.A. (Vetec) até a formação de um gel transparente, o qual foi envelhecido durante 7 dias, à temperatura ambiente. O gel envelhecido foi seco, em mufla (110°C/24 h) e, em seguida, calcinado a 550°C (taxa de aquecimento de 5°C/min), por duas horas.

O padrão Co₃O₄ foi preparado mediante a calcinação de Co(NO₃)₂.6H₂O a 500°C (taxa de aquecimento de 5°C/min), por 6 horas.

Caracterização Físico-Química.

Os teores de Co e Nb nos catalisadores foram determinados por gravimetria.

A área específica (método BET) foi determinada em um analisador ASAP 2010, da Micromeritics.

As fases cristalinas foram identificadas por difração de raios-X, em difratômetro Philips X'Pert PRO, equipado com radiação de cobre K_α = 1,54 Å, sob 40 kV e 30 mA, no intervalo de 10 a 80 graus, na taxa de 0,05 graus/s.

As propriedades ácidas foram estimadas a partir da análise de adsorção e dessorção de piridina associada à espectroscopia na região do infravermelho (Nicolet - Magna 560). Para tal, os catalisadores foram prensados na forma de pastilhas diluídas em α -Al₂O₃ (1:1). Inicialmente, as pastilhas foram tratadas a 200°C, por 2 horas, sob alto vácuo (10⁻⁷ Torr). Posteriormente, a piridina foi adsorvida à temperatura ambiente (25°C), sob vácuo de 10 Torr, durante 15 minutos. Por fim, a piridina foi dessorvida, sob alto vácuo, por 1 hora, em duas condições de temperatura: (i) 25°C e; (ii) 200°C.

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa foram realizadas em um equipamento Cary500, versão 8.01, na faixa de 200-800 nm. A referência usada para os amostras Nb₂O₅.Al₂O₃ e Co/ γ -Al₂O₃ foi a γ -Al₂O₃ e para a amostra Co/Nb₂O₅.Al₂O₃ foi a Nb₂O₅.Al₂O₃.

Avaliação Catalítica.

Os sólidos foram testados frente à reação de combustão total do metano. Para tal, uma mistura de catalisador e SiC, em uma razão mássica 2:8 (200 mg de catalisador), foi acondicionada em um reator de quartzo em forma de U, operando sob pressão atmosférica. O reator foi alimentado com uma mistura gasosa contendo 2,5% de CH₄ e 10% de O₂ balanceado com N₂. O experimento foi realizado variando-se a temperatura de 300 a 850°C, mantendo-se uma vazão constante de 100,0 mL/min. Os reagentes e os produtos foram analisados por cromatografia em linha, modelo Agilent 6890A, equipado com um detector TCD e duas colunas conectadas em série (Porapak e peneira molecular). No

caso do óxido de cobalto mássico, a diluição em SiC foi de 1:9 (100 mg de catalisador), mantendo-se as demais condições.

Resultados e Discussão

Propriedades Texturais

Na Tabela 1 são mostrados os dados referentes à composição química e à área específica dos catalisadores estudados.

Amostra	% Co (p/p)	% Nb (p/p)	Área BET (m ² /g)	Cor do sólido
γ -Al ₂ O ₃	---	---	311	branco
CoNbAl	6,58	1,32	274	verde musgo
NbAl	---	1,10	322	branco
CoAl4	4,51	---	191	preto
CoAl9	9,24	---	213	preto
Co ₃ O ₄	---	---	5	preto

As abreviações CoNbAl, NbAl, CoAl4 e CoAl9 referem-se às amostras Co/Nb₂O₅.Al₂O₃, Nb₂O₅.Al₂O₃ e Co/ γ -Al₂O₃ (teores de Co iguais 4,51% e 9,24%), respectivamente.

Analisando-se os dados da Tabela 1, nota-se que todos os catalisadores preparados pelo método sol-gel apresentam área específica elevada, variando na faixa de 274 a 322 m²/g. A γ -Al₂O₃, por exemplo, possui uma área específica de cerca de 311 m²/g. O catalisador misto NbAl possui área específica similar à da γ -Al₂O₃, mesmo com a presença de nióbio. A preparação do sólido misto do tipo NbAl contendo cobalto (CoNbAl), por sua vez, deu origem a um catalisador com área específica inferior de, aproximadamente, 274 m²/g, provavelmente devido à presença de fases de compostos de cobalto. No entanto, a área específica do óxido de cobalto mássico, preparado a partir da calcinação do sal Co(NO₃)₂.6H₂O, é bastante inferior (5 m²/g).

Os sólidos CoAl4 e CoAl9 apresentam as menores medidas de área específica dentre os catalisadores preparados por sol-gel (191 e 213 m²/g, respectivamente). Nesse caso, o menor valor de área pode estar associado a diferenças no método de preparação. Os catalisadores γ -Al₂O₃, NbAl e CoNbAl foram preparados em meio alcoólico, sendo o solvente extraído pela técnica de liofilização. Este método tem a vantagem de promover a remoção do solvente sem, no entanto, ocasionar um colapso estrutural da alumina. Na liofilização, o solvente passa diretamente do estado sólido para o gasoso (sublimação), evitando a formação de uma interface líquido-vapor, associada ao colapso da estrutura. Em contrapartida, os catalisadores CoAl4 e CoAl9 foram preparados em meio aquoso, sendo a etapa

de remoção do solvente realizada por secagem (mufla, 110°C/24 horas). Neste caso, há a formação da interface líquido-vapor no interior dos poros do material e a tensão superficial gerada contribui para o colapso estrutural. O resultado é a diminuição da área superficial.

Apesar dos catalisadores CoAl4 e CoAl9 terem sido preparados pelo mesmo método, não é possível se estabelecer uma correlação direta entre o teor de cobalto adicionado e a área específica. Cabe ressaltar que cada catalisador foi obtido a partir de uma preparação independente, ao contrário do que acontece usualmente com catalisadores preparados pelo método de impregnação, os quais são obtidos partindo-se de uma única fonte de alumina.

Propriedades Estruturais - Difração de Raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores alumina pura (Al), NbAl, CoNbAl, CoAl4, CoAl9 e do padrão de óxido de cobalto (Co). A análise por DRX da amostra padrão de óxido de cobalto indica um material cristalino, cuja estrutura refere-se à do espinélio de Co₃O₄. O difratograma da alumina revela um material parcialmente amorfo, característico da γ -Al₂O₃.

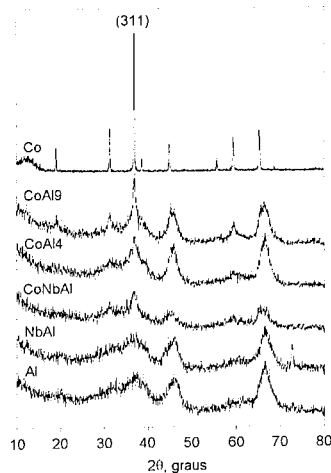


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores Al (γ -Al₂O₃), NbAl, CoNbAl, CoAl4, CoAl9 e Co (óxido de cobalto).

Nas amostras CoAl4 e CoAl9, nota-se o aumento da intensidade do sinal em $2\theta = 37^\circ$, associado ao plano (311) do Co₃O₄, o qual tende a se intensificar à medida que o teor de cobalto aumenta. O surgimento de outros sinais em $2\theta = 19^\circ$, 32° e 59° também pode ser observado. Esses resultados sugerem a formação de fases contendo cobalto em estrutura espinélica nas

amostras à base de Co/ γ -Al₂O₃, como as do tipo Co₃O₄ e CoAl₂O₄. Não foram detectados sinais correspondentes à fase de óxido de cobalto (II).

A adição de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio à γ -Al₂O₃ (amostras NbAl e CoNbAl) não promoveu modificações no difratograma da γ -Al₂O₃. Na amostra CoNbAl, entretanto, nota-se o surgimento de um pico em $2\theta = 37^\circ$, indicando a presença de fases do tipo espinélio, como Co₃O₄ e/ou CoAl₂O₄. Contudo, uma distinção mais apurada das referidas fases de cobalto não é possível de ser realizada empregando-se somente a técnica de difração de raios-X, considerando-se o fato de que ambas possuem estrutura semelhante do tipo espinélio e, portanto, difratogramas similares.

- Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS DRS)

Os espectros dos catalisadores Co₃O₄, NbAl, CoAl4, CoAl9 e CoNbAl na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (UV-VIS DRS) são mostrados na Figura 2. Nota-se a presença de diferentes espécies de Co, em ambientes tetraédrico e octaédrico, associados a graus de policondensação distintos ou a espécies tetraédricas isoladas.

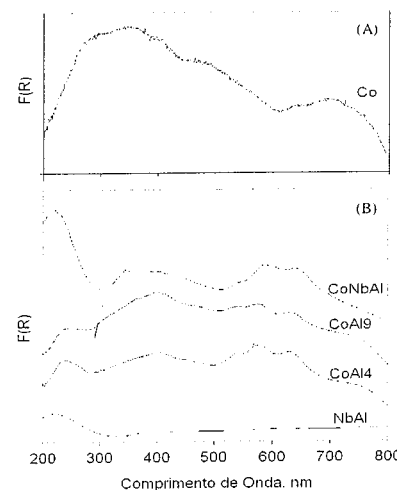


Figura 2. Espectros na região do UV-VIS (DRS) dos catalisadores estudados: (A) Co (Co₃O₄); (B) NbAl; CoAl4; CoAl9; CoNbAl.

Como pode ser observado na Figura 2 (A), a análise espectroscópica na região do UV-VIS DRS da amostra de óxido de cobalto mássico revela a presença de duas bandas largas, posicionadas na região em torno de 380 e 710 nm, e um ombro em torno de 450 nm. Segundo a

literatura (9,10), as bandas observadas na região de 380 nm e 710 nm são atribuídas ao espinélio Co₃O₄ (representada por Co⁺²Co⁺³O₄), constituído por íons Co(II) e Co(III) em ambientes tetraédricos e octaédricos, respectivamente. O ombro em torno de 450 nm, por sua vez, está associado à presença de espécies de cobalto (II) em ambiente octaédrico, possivelmente na forma de CoO, ou à formação de uma estrutura pré-espinélica contendo íons Co(II) em ambiente octaédrico.

No caso das amostras de Co/ γ -Al₂O₃ (CoAl4 e CoAl9), além da banda em torno de 380 nm, os espectros mostram a presença de bandas em torno de 542, 578 e 624 nm, características de espécies de cobalto (II) em ambiente tetraédrico, similares às encontradas em compostos do tipo espinélio CoAl₂O₄ (11).

Nos espectros dos catalisadores contendo nióbio (NbAl e CoNbAl), observa-se a presença de uma banda intensa na região em torno de 215 nm, associada à transferência de carga do ligante (oxigênio) para o metal (nióbio) nas espécies de nióbio. O espectro do catalisador CoNbAl apresenta, ainda, bandas em torno de 380 nm, associada à presença de espécies de Co (III) em ambiente octaédrico (tipo espinélio Co₃O₄), e em torno de 536, 582 e 635 nm, associadas à presença de espécies de cobalto (II) em ambiente tetraédrico, semelhantes às encontradas no espinélio de CoAl₂O₄.

Propriedades Ácidas

- Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores CoNbAl, NbAl, CoAl9 e γ -Al₂O₃ após a interação com a piridina (região de vibração do anel piridínico) são mostrados na Figura 3.

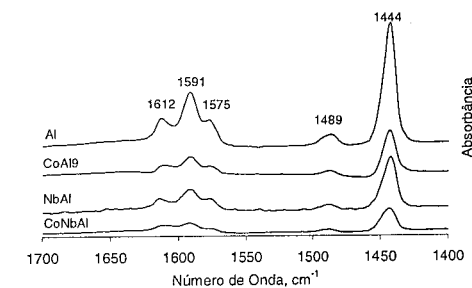


Figura 3. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores CoNbAl, NbAl, CoAl9 e Al (γ -Al₂O₃) após a interação com a piridina (temperatura de 25°C).

Em todos os catalisadores, nota-se a presença de bandas em 1444, 1489, 1575, 1591 e 1612 cm⁻¹, características de íons piridínio associados a sítios ácidos de Lewis (8). Não foram observadas bandas associadas à interação da molécula de piridina com sítios ácidos de

Brönsted, nem mesmo após a adição de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A Figura 4 mostra a evolução das bandas associadas à interação dos íons piridínicos das amostras CoNbAl, NbAl, CoAl9 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a desorção a 200°C. Após a desorção da piridina, verifica-se uma diminuição considerável da intensidade das bandas em torno de 1444 e 1612 cm^{-1} , bem como o desaparecimento das bandas na região de 1489, 1575 e 1591 cm^{-1} na amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O espectro da amostra CoAl9, por sua vez, indicou somente a presença de uma pequena banda na região de 1444 cm^{-1} e uma banda larga, de baixa intensidade, na região entre 1570 e 1620 cm^{-1} . No caso da amostra CoNbAl, uma única banda, de baixa intensidade, é observada na região de 1444 cm^{-1} após a desorção da piridina a 200°C. Nenhuma banda associada à interação da piridina com sítios ácidos de Lewis foi detectada na amostra NbAl após o tratamento a 200°C.

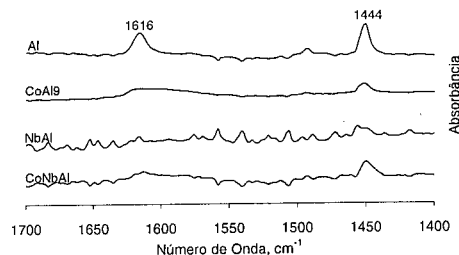


Figura 4. Espectros na região do infravermelho dos catalisadores CoNbAl, NbAl, CoAl9 e Al ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) após a desorção da piridina a 200°C.

Esse comportamento observado após a desorção da piridina a 200°C fornece uma avaliação preliminar da força ácida dos sítios de Lewis presentes nos catalisadores. Os resultados indicam que a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta os sítios ácidos mais fortes, seguida dos catalisadores CoAl9 e CoNbAl. Os sítios ácidos do catalisador NbAl, entretanto, são os mais fracos.

Combustão Total do Metano

Apesar de apresentar elevada atividade, o catalisador mássico Co_3O_4 mostra-se instável frente à combustão total do metano, conforme discutido em trabalho anterior (2). De fato, a conversão do metano a 500°C atingiu um valor inicial de cerca de 75% quando a reação foi conduzida na presença do óxido de cobalto mássico, o qual diminuiu ao longo do tempo, alcançando o patamar de cerca de 68% após 7 horas de reação (Figura 5). No entanto, um comportamento diferente é observado quando a fase ativa de cobalto é preparada em associação a outros materiais, tais como Nb_2O_5 , Al_2O_3 . Nota-se pela

Figura 5 que o catalisador CoNbAl é mais estável do que o óxido de cobalto mássico. Entretanto, apresentam atividade inferior, apesar da maior área específica.

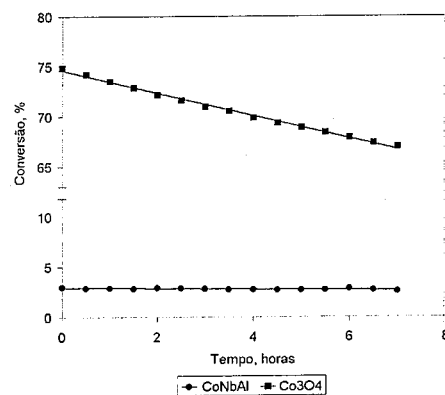


Figura 5. Teste de estabilidade dos catalisadores CoNbAl e Co_3O_4 .

As curvas de conversão do metano em função da temperatura para os catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CoAl4, CoAl9, NbAl e CoNbAl são mostradas na Figura 6. Verifica-se que todos os catalisadores contendo cobalto, independentemente do tipo de suporte, diminuem a temperatura de *light-off* (ignição da mistura CH_4/ar) da combustão do metano em comparação à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura ($T_{\text{light off}} > 600^\circ\text{C}$). Este efeito não é observado, entretanto, com a introdução de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, visto que o catalisador NbAl fornece a mesma temperatura de *light off* que o catalisador de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura.

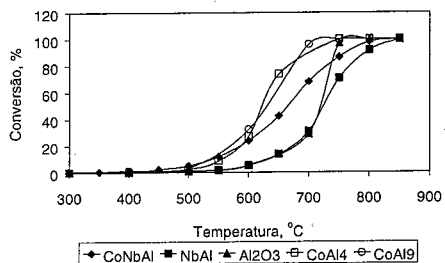


Figura 6. Combustão total do metano para os catalisadores CoAl4, CoAl9, CoNbAl, NbAl e para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Apesar do catalisador NbAl apresentar inicialmente um comportamento similar ao da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, o que é evidenciado pela mesma temperatura de *light off*, o

mesmo não ocorre em temperaturas de reação acima de 700°C. Sob temperaturas elevadas, nota-se um deslocamento da curva do catalisador NbAl para valores mais baixos de conversão, indicando que a interação do Nb com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi negativa, provavelmente dando origem a sítios catalíticos menos ativos.

O efeito do Nb em catalisadores à base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é melhor visualizado a partir da Figura 7, onde uma comparação entre as atividades catalíticas específicas ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) dos diferentes catalisadores considerando-se os pontos de conversão do metano coletados a 550°C (2% para a amostra $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2% para a NbAl, 9% para a CoAl4, 9% para a CoAl9 e 12% para a CoNbAl) é mostrada.

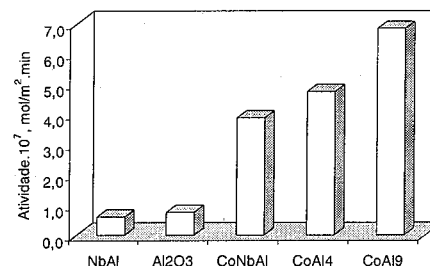


Figura 7. Atividade específica dos catalisadores NbAl, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura, CoNbAl, CoAl4, CoAl9 frente à combustão total do metano, à temperatura reacional de 550°C.

De fato, comparando-se as atividades específicas ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{min}$) dos catalisadores estudados (Figura 7), constata-se que a introdução de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gera uma diminuição na atividade catalítica. O mesmo efeito pode ser observado no catalisador contendo cobalto (CoNbAl). Ambos os catalisadores à base de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl4 e CoAl9) mostraram-se mais ativos frente à combustão do metano quando comparados ao catalisador CoNbAl. Cabe ressaltar que o catalisador CoAl4, apesar de possuir um menor teor de cobalto (4,5%, em peso) do que o catalisador CoNbAl (6,6%, em peso), apresenta uma maior atividade específica.

No caso das amostras à base de CoAl, verifica-se que a atividade é maior à medida que o teor de cobalto aumenta. Conforme foi anteriormente discutido (2), ambas as amostras CoAl4 e CoAl9 apresentam sítios catalíticos constituídos pelas fases de espinélio do tipo CoAl_2O_4 e Co_3O_4 . No entanto, a atividade do catalisador CoAl4 é inferior, fato intimamente associado ao teor de Co nas amostras, o qual é cerca de duas vezes maior na amostra CoAl9. Por conseguinte, espera-se que uma maior quantidade da fase ativa de Co_3O_4 esteja disponível para a reação de combustão total do metano.

Conclusões

Os catalisadores contendo cobalto suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método sol-gel mostram-se ativos frente à reação de combustão total do metano. Entretanto, a adição de cerca de 1,0%, em peso, de nióbio promoveu um efeito negativo na atividade dos catalisadores de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ambos os catalisadores à base de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CoAl4 e CoAl9) apresentaram-se mais ativos frente à combustão do metano quando comparados ao catalisador CoNbAl. No entanto, a atividade dos catalisadores de cobalto suportados, independentemente do tipo de suporte, mostra-se bem menor do que a do óxido de cobalto mássico.

Em relação às propriedades ácidas, verificou-se que os sítios ácidos Lewis gerados com a adição de nióbio na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são relativamente mais fracos do que os observados nos catalisadores à base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura. Não foi detectada a presença de sítios ácidos de Brönsted nos catalisadores estudados.

Apesar da menor atividade catalítica, os catalisadores de cobalto suportado, tanto em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quanto em Nb_2O_5 , Al_2O_3 , apresentaram uma maior estabilidade térmica quando comparados ao óxido de cobalto mássico.

Agradecimentos

Ao IME, ao INT e ao IRC.

Referências Bibliográficas

1. M. F. M Zwiinkels; S. G. Järås; P. G. Menon; T. A. Griffin *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1993**, 35(3), 319.
2. F.E. Trigueiro; C.E.G. de Carvalho; C.M. Ferreira; W.A. Gonzalez; J.-C. Volta; P.G.P. de Oliveira in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catalise, Angra dos Reis/RJ, 2003, Vol. 2, 957.
3. D.L. Trimm *Catalysis Today*, **1995**, 26, 231.
4. S.-F. Ji; T.-C. Xiao; H.-T. Wang; E. Flahaut; K.S. Coleman; M.L.H. Green *Catalysis Letters*, **2001**, 75, 65.
5. V.G. Milt; M.A. Ulla; E.A. Lombardo *Catalysis Letters*, **2000**, 65, 67.
6. M. Ziolek *Catalysis Today*, **2003**, 78, 47.
7. A.L. Petre; J.A. Perdigón-Melón; A. Gervasini; A. Auroux *Catalysis Today*, **2003**, 78, 377.
8. C.L.T. da Silva; V.L.L. Camorim; J.L. Zotin; M.L.R.D. Pereira; A.C. Faro Jr. *Catalysis Today*, **2000**, 57, 209.
9. J. Y. Yan; M. C. Kung; W. M. H. Sachtler; H. H. Kung *Journal of Catalysis*, **1997**, 172, 178.
10. L.F. Liotta; G. Pantaleo; A. Macaluso; G. Di Carlo; G. Deganello *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 245, 167.
11. J. Y. Yan; M. C. Kung; W. M. H. Sachtler; H. H. Kung *Journal of Catalysis*, **1997**, 172, 178.

Efeito da Composição das Correntes do Conversor das Unidades de FCC no Desempenho Catalítico de Aditivos DESOX.

Carla Maria Salerno Polato¹, Cristiane Assumpção Henriques², José Luiz Fontes Montiero^{1*}

¹NUCAT/PEQ/COPE/UFRJ, Caixa Postal 68502 - CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - R.J. - Brasil

²Instituto de Química/UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524 - CEP 20559-900 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

*monteiro@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

Compostos tipo hidrotalcita (HTLC) com uma razão molar $Al/(M^{2+} + Al)$ igual a 0,50 em que o Mg foi parcialmente substituído por Cu ou Mn foram preparados e utilizados como precursores de dois óxidos mistos (OM): CuOM50 e MnOM50. O desempenho catalítico destes óxidos foi avaliado na remoção do SO_x na presença de O_2 , NO e CO, sob condições que visaram simular aquelas existentes na fase densa dos regeneradores das unidades de FCC. Na presença do sistema reacional $SO_2 + CO + O_2$ e na temperatura de 993K, a amostra MnOM50 mostrou maior capacidade de remoção de SO_x do que a amostra CuOM50. A adição de NO à carga do regenerador piorou o desempenho catalítico da amostra contendo cobre, pois reprimiu significativamente a etapa de oxidação do SO_2 a SO_3 , enquanto a atividade da amostra MnOM50 não foi praticamente afetada. Durante a etapa de regeneração do catalisador, a substituição do H_2 por propano levou a um decréscimo da capacidade de regeneração dos catalisadores estudados, porém este efeito foi menos significativo para a amostra contendo manganês, o que confirmou o seu bom desempenho como aditivo para a remoção de SO_x .

Hidrotalcites like compounds (HTLC) with an $Al/(M^{2+} + Al)$ molar ratio equal to 0.50 in which Mg was partially replaced by Cu or Mn were prepared and used as precursors for two mixed oxides (OM): CuOM50 and MnOM50. These materials were evaluated for SO_x removal in the presence of O_2 , NO and CO, under conditions similar to those found in the dense phase bed of fluid catalytic cracking (FCC) regenerator. Under $SO_2 + CO + O_2$ reaction system, at 993K, SO_x removal was higher over MnOM50 than that over CuOM50 catalyst. The addition of NO to the feed markedly inhibited the SO_2 oxidation over CuOM50 while no significant effect was observed for MnOM50 sample. During the regeneration step, the use of propane instead of H_2 leads to a poor regeneration of both sulfated samples. However, this effect was less important for sample MnOM50 confirming that it is a good additive for SO_x removal.

Introdução

As recentes preocupações com as questões ambientais, que se traduzem em legislações governamentais cada vez mais rigorosas, bem como a tendência mundial de processamento de frações de petróleo cada vez mais pesadas e ricas em compostos sulfurados e nitrogenados, têm direcionado as pesquisas para a redução nas emissões de monóxido de carbono, óxidos de enxofre e de óxidos nitrogenados resultantes da queima do coque no regenerador das unidades de FCC.

Uma alternativa para a redução das emissões de SO_x é o uso de substâncias cataliticamente ativas em reações de oxi-redução como aditivos dos catalisadores de FCC. O uso de aditivos requer pouco investimento de capital, exceto pelo custo da carga de aditivo no sistema e da disponibilidade de uma planta Claus para a recuperação do H_2S gerado no processo. Três etapas determinam a

performance do catalisador de remoção de SO_x : (i) oxidação do SO_2 a SO_3 nas condições de operação do regenerador (953 – 1003K); (ii) quimissorção do SO_3 na forma de sulfatos e (iii) regeneração do catalisador por redução dos sulfatos sob a forma de H_2S no riser (793 – 803K) (1).

No que se refere à formulação do catalisador, compostos com basicidade intermediária, tais como óxidos mistos e/ou espinélios ($MgAl_2O_4$) derivados das hidrotalcitas associados a um outro componente com propriedades redox, têm sido empregados de forma a encontrar um ponto ótimo entre a fixação de SO_3 como sulfato e a regeneração do catalisador (2-5). A literatura reporta a incorporação de diferentes metais (Ce, Cu, Co e Fe, por exemplo) em compostos tipo hidrotalcita (HTLC) como a maneira de gerar as propriedades redox necessárias ao seu bom desempenho na remoção do SO_x

(2-4,6,7). Dentre estes, os catalisadores que apresentam cobre como promotor na sua composição têm se destacado dentre os vários sistemas estudados. A introdução de Mn aparece, também, como potencialmente interessante, pelo fato deste elemento poder assumir diversos estados de oxidação (+2, +3, +4 e +7). Assim, óxidos mistos contendo Mn poderiam atuar de modo eficiente em diferentes processos de oxidação, dentre os quais o de remoção de SO_2 , como mostrado em trabalho recente (8).

No presente trabalho, óxidos mistos de Mg e Al com razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ igual a 0,50, obtidos a partir de HTLCs contendo cobre ou manganês incorporados na sua estrutura foram comparativamente avaliados como catalisadores para remoção de SO_x . Na etapa de adsorção oxidativa do SO_2 , os testes foram realizados na presença de O_2 , NO e CO, sob condições que visam simular aquelas existentes na fase densa dos regeneradores das unidades de FCC. Para a etapa de regeneração do catalisador, que ocorre no riser, foram empregadas comparativamente duas correntes distintas, uma contendo 30% H_2/He e outra contendo 30% C_3H_8/He .

Experimental

Os compostos tipo hidrotalcita nos quais o Mg foi parcialmente substituído por Cu ou Mn foram sintetizados por coprecipitação com relação molar $Al/(M^{2+}+Mg+Al)$ igual a 0,50 e Mg/M igual a 5, em que M refere-se ao cátion divalente que substitui o Mg. O gel de síntese, com pH igual a 13, foi envelhecido por 18h a 333K. Maiores detalhes sobre o procedimento de síntese empregado foram descritos por Noda Pérez (9). As amostras obtidas foram denominadas MHT50.

Os óxidos mistos (OM) derivados das amostras sintetizadas foram obtidos mediante tratamento térmico sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 1023K, com taxa de 10K/min, sendo as amostras mantidas nesta temperatura por 2h. Eles foram denominados MnOM50 e CuOM50.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, para identificação da(s) fase(s) presente(s) nos óxidos mistos antes da reação e após as etapas de sulfatação e de regeneração, em um difratômetro Miniflex-Rigaku, empregando-se radiação Cu K α em uma faixa de 2θ de 10 a 80°. A composição química global foi determinada por fluorescência de raios X, em espectrômetro Rigaku Rix 3100, e as áreas específicas (BET) foram medidas por adsorção/dessorção de N_2 a 77K (ASAP 2010 – Micromeritics).

A reação foi conduzida em um micro-reator de quartzo sob pressão atmosférica. Para a etapa de adsorção oxidativa a temperatura de reação foi fixada em 993K e o tempo em 10 min., tendo sido empregadas três correntes de composição distintas: (1) 1630 ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 e balanço de He; (2) 1630 ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 , 5% (v/v) de CO e balanço de He; (3) 1630

ppm de SO_2 , 1,6% (v/v) de O_2 , 5% (v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He. Para a etapa de redução do sulfato formado, foi utilizada uma corrente de (1) 30% de H_2 em He e uma segunda corrente, mais próxima das condições praticadas no riser composta por (2) 30% de C_3H_8 em He. A temperatura foi fixada em 803K por 30min, e após este tempo, a amostra foi aquecida, sob uma taxa de 10K/min até 1073K.

Os produtos de reação foram analisados em linha através de um espectrômetro de massas quadrupolo da Balzers, modelo PRISMA-QMS 200, monitorando-se H_2 ($m/z = 2$), H_2O ($m/z = 18$), O_2 ($m/z = 16, 32$), H_2S ($m/z = 32, 33, 34$), SO_2 ($m/z = 32, 48, 64$), CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$), NO ($m/z = 30$) e NO_2 ($m/z = 30, 46$). As análises quantitativas foram baseadas nas áreas dos picos dos diversos componentes e seus perfis de fragmentação, com o uso de fatores de calibração e de deconvolução numérica.

Resultados e Discussão

Caracterização Físico-Química

Os difratogramas de raios-X dos compostos tipo hidrotalcita sintetizados são apresentados na Figura 1. Para as duas amostras observa-se a presença dos picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonatada com estrutura lamelar (#) e alguns picos de difração correspondentes a uma outra fase, identificada como hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$ -bayerita (*). Nos compostos tipo hidrotalcita sintetizados com razão $Al/(Al+Mg)$ acima de 0,33 há um aumento no número de fons Al^{3+} vizinhos na camada de hidróxidos. Este efeito se sobrepõe à repulsão provocada pelas cargas positivas que determinaria seu afastamento e leva à segregação da fase $Al(OH)_3$ (10).

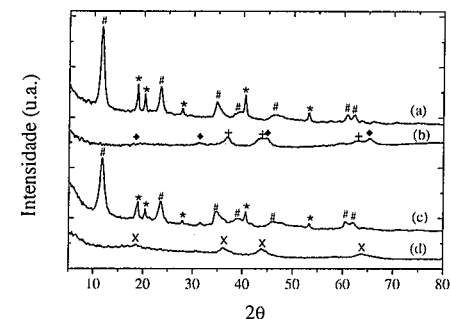


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas (a) CuHT50, (c) MnHT50 e após calcinação a 1023K (b) CuOM50, (d) MnOM50. (#) hidrotalcita, (*) bayerita, (+) MgO-periclásio, (x) espinélio de Mn,Mg, Al, (•) espinélio de Cu,Mg,Al.

O tratamento térmico da amostra CuHT50 sob fluxo de ar a 1023K ocasionou a destruição da estrutura lamelar da hidrotalcita e levou à formação de um óxido misto de baixa cristalinidade com estrutura tipo MgO-periclásio (+) (11), como mostrado no difratograma (b) da Figura 1. Além da fase MgO, observa-se também a formação de uma outra fase pouco cristalina, associada a um espinélio-Cu,Mg,Al (♦) (11).

Para a amostra MnHT50, o tratamento térmico levou apenas à formação de espinélios de Mn, Mg e Al com estrutura cúbica (x) (11) e baixa cristalinidade, como pode ser observado no difratograma (d) da Figura 1.

A Tabela 1 apresenta os principais resultados de caracterização química e as áreas específicas BET dos óxidos mistos obtidos a partir dos compostos tipo hidrotalcita.

Tabela 1. Caracterização físico-química dos óxidos mistos derivados de hidrotalcitas.

Amostra	Composição Molar (M / Mg / Al)	S BET (m ² /g)
OM50*	4,24/3,76	177
CuOM50	0,67/3,63/3,70	137
MnOM50	0,98/3,34/3,68	211

* óxido misto de Mg e Al; Al/(Al+Mg) = 0,50

Avaliação dos Aditivos para Remoção de SO_x

1ª etapa: Adsorção oxidativa do SO₂

Na etapa de adsorção oxidativa de SO₂ as amostras foram submetidas a três correntes de composições distintas, visando avaliar a influência da presença de NO e CO na eficiência de remoção de SO_x, durante a etapa de queima do coque que ocorre no regenerador das unidades de FCC.

As Figuras 2 e 3 mostram, respectivamente, os perfis de adsorção de SO₂ para as amostras CuOM50 e MnOM50.

Os resultados da etapa de adsorção oxidativa do SO_x, mostrados nas Tabelas 2 e 3, indicam que, em relação ao óxido misto de Mg e Al (OM50), a eficiência de remoção de SO_x foi incrementada pela incorporação de Mn e, principalmente, de Cu na estrutura do HTLC precursor, sendo este comportamento catalítico relacionado ao caráter redox diferenciado das amostras. A amostra OM50 foi capaz de capturar apenas 400 μmol/g de SO₂, enquanto as amostras CuOM50 e MnOM50 consumiram, respectivamente, 3530 μmol/g e 2890 μmol/g de SO₂. Os cálculos referentes à eficiência de remoção de SO_x indicaram que aproximadamente 34% dos sítios de quimissorção presentes na amostra MnOM50 foram utilizados, enquanto na CuOM50 este número correspondeu a 38% dos sítios, quando a corrente de sulfatação era composta apenas por SO₂ e O₂.

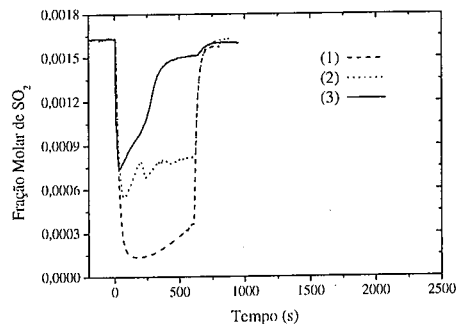


Figura 2. Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra CuOM50. Condições de reação: 993K, (1) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂; (2) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂, 5% de CO ou (3) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂, 5% de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

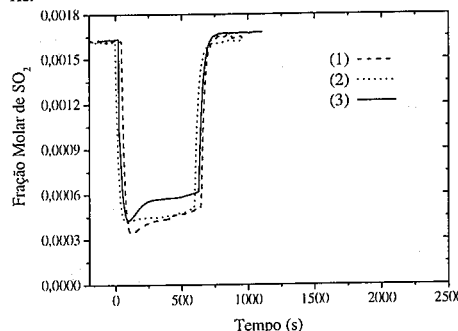


Figura 3. Perfil de adsorção de SO₂ para a amostra MnOM50. Condições de reação: 993K, (1) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂; (2) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂, 5% de CO ou (3) 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂, 5% de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

Estes valores de eficiência de remoção de SO_x foram calculados admitindo-se que apenas o magnésio presente no óxido misto participa da formação de sulfato (MgSO₄), durante a etapa de adsorção oxidativa do SO_x. O alumínio não foi incluído neste cálculo em função da instabilidade térmica do Al₂(SO₄)₃ nas condições de reação. Cu e Mn também não foram incluídos neste cálculo devido ao fato das fases MnSO₄ e CuSO₄ não terem sido identificadas nos estudos de difração de raios-X das amostras sulfatadas.

A comparação dos dados referentes ao consumo de SO₂ quando os catalisadores foram submetidos à corrente 1 (SO₂ + O₂) nos leva à suposição inicial de que o Cu promoveria a captura de SO₂, de modo mais eficiente que o Mn. Entretanto, quando a composição da corrente do regenerador tornou-se mais próxima da condição real, observou-se que a presença de CO e, principalmente, NO

na corrente de sulfatação, alterou de modo significativo a eficiência da amostra CuOM50 para a remoção de SO_x, como mostrado na Tabela 2. Ao simular as condições da fase densa do regenerador das unidades de FCC, onde a concentração de CO é muito maior do que a concentração de O₂ (13), observa-se que introduzindo-se apenas CO no sistema SO₂ + O₂, ocorreu uma redução no consumo de SO₂ e uma elevada conversão de CO. Dada a quantidade insuficiente de oxigênio para a oxidação completa de ambos os reagentes, propõe-se que a oxidação do CO tenha ocorrido preferencialmente sobre o catalisador estudado. O valor calculado da conversão de CO foi superior ao previsto pela estequiometria da reação, sugerindo que parte do consumo de CO e do SO₂ poderia estar associada à reação: 2CO + SO₂ → 2CO₂ + S, como evidenciado pela presença de enxofre condensado na saída do reator, ou ainda à redução das espécies de Cu²⁺ existentes no catalisador. Caracterizações adicionais estão em andamento visando confirmar esta última hipótese.

No caso da presença de NO, este competiria com o SO₂ pelos mesmos sítios ativos, Cu²⁺ [13-15]. Desta forma, poder-se-ia especular que, em presença de NO, a reação de oxidação do SO₂ tenha ocorrido em menor extensão pelo fato dos sítios ativos catalisarem preferencialmente as transformações do NO. Deve ser destacado, ainda, que nem todo NO foi convertido a N₂. Dos 70% de NO consumidos, 10% corresponderam à formação de NO₂ e 90% à formação de N₂.

Tabela 2. Efeito da composição da corrente de sulfatação na eficiência de remoção de SO_x em 10 min de reação para a amostra Cu-OM50. Corrente de regeneração: 30% H₂/He.

Corrente de sulfatação*	1	2	3	
Corrente do riser	1	1	1	
Consumo de SO ₂ (μmol/g)	3530	2180	936	
% regeneração	100	29	39	
S liberado (%)	como SO ₂	5	2	0
	como H ₂ S	95	27	39
X global SO ₂ (%)	86	57	25	
X global CO (%)	-	85	76	
X global NO (%)	-	-	70	

* (1) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂; (2) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂, 5% (v/v) de CO ou (3) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂, 5% (v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

Assim, óxidos mistos derivados de compostos tipo HTLCs contendo Cu, Mg e Al em sua composição parecem ser aditivos de NO_x eficientes para catalisar a

reação entre NO_x e CO ou coque (2NO + 2CO → N₂ + 2CO₂) na fase densa de regenerador, sem contudo, serem muito ativos para a remoção de SO_x.

Para a amostra MnOM50, as alterações na composição da corrente de sulfatação influenciaram de modo pouco significativo a remoção de SO₂, como mostrado na Tabela 3. Constata-se assim, que este catalisador caracteriza-se por ser ativo e altamente seletivo para a oxidação do SO₂, sendo, porém, muito pouco ativo para catalisar reações envolvendo o CO e o NO.

Tabela 3. Efeito da composição da corrente de sulfatação na eficiência de remoção de SO_x em 10 min de reação para a amostra Mn-OM50. Corrente de regeneração: 30% H₂/He.

Corrente de sulfatação*	1	2	3	
Corrente do riser	1	1	1	
Consumo de SO ₂ (μmol/g)	2890	2674	2642	
% regeneração	58	58	60	
S liberado (%)	como SO ₂	1	2	3
	como H ₂ S	57	56	57
X global SO ₂ (%)	74	72	70	
X global CO (%)	-	22	12	
X global NO (%)	-	-	7	

* (1) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂; (2) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂, 5% (v/v) de CO ou (3) 1630 ppm de SO₂, 1,6% (v/v) de O₂, 5% (v/v) de CO, 2630ppm de NO e balanço de He.

2ª etapa: Regeneração do catalisador

A regeneração dos catalisadores sulfatados a partir da corrente de sulfatação 1 (SO₂ + O₂) foi estudada, buscando-se avaliar, também, o efeito da composição da corrente de regeneração (30% H₂/He ou 30% C₃H₈/He).

Independentemente da composição da corrente de regeneração, quando foram empregadas condições experimentais similares às condições de operação do riser (803K/30min) não foi observada a regeneração dos catalisadores sulfatados. Em função disto, foram realizados testes de TPR/MS, com aquecimento contínuo até 1073K, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4 e 5, para a amostra CuOM50, e 6 e 7, para a amostra MnOM50. Os resultados quantitativos são apresentados na Tabela 4.

Os resultados obtidos para a amostra CuOM50 indicaram a completa regeneração da amostra em presença da corrente de H₂/He. O H₂S foi o principal produto da redução do sulfato, sendo pequena a fração reduzida parcialmente (associada à formação de SO₂). A avaliação do perfil de redução da amostra (Figura 4)

indica que a temperatura inicial para a liberação de H₂S foi superior a 850K e, portanto, maior do que a temperatura de reação praticada no riser da unidade de FCC. A liberação do SO₂ foi simultânea à do H₂S.

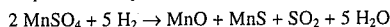
Tabela 4. Efeito da composição da corrente do riser na regeneração do aditivo de remoção de SO_x para uma composição da corrente de sulfatação fixa e igual a 1630 ppm de SO₂, 1,6% de O₂.

Amostra	Cu-OM50		Mn-OM50		
	1	2	1	2	
Corrente do riser*					
Consumo de SO ₂ (μmol/g)	3530	3275	2890	2757	
% regeneração	100	57	58	41	
S liberado (%)	SO ₂	5	14	1	12
	H ₂ S	95	43	57	29

* (1) 30% de H₂ em He ou (2) 30% de C₃H₈ em He.

A substituição do H₂ pelo C₃H₈ reduziu de modo significativo a regeneração do catalisador. Além disso, a análise da Figura 5 mostra um leve deslocamento do perfil de liberação do H₂S para temperatura mais elevada (T_{max} desloca-se de 950K para 960K) e um aumento da quantidade relativa de SO₂ (redução parcial do sulfato), que passou a ser liberado, em sua maior parte, a temperaturas superiores a 1000K. Estes resultados indicam ser a redução do sulfato fortemente influenciada pela composição da corrente do riser.

No caso da amostra MnOM50, na presença de H₂, a liberação de SO₂ foi relativamente menos importante do que na amostra contendo cobre e simultânea à de H₂S, que, também neste caso, foi liberado a temperatura superior àquela encontrada no riser da unidade de FCC (Figura 6). Para esta amostra, como não foi descartada a possibilidade de formação de MnSO₄, este poderia ser reduzido a sulfeto nas condições da reação, contribuindo também para a liberação de SO₂.



As análises por difração de raios-X confirmaram a formação da fase MnS (alabandita) no catalisador após a etapa de redução, sendo possível observar que a estrutura tipo espinélio Mn-Mg-Al não foi recuperada, ocorrendo alterações estruturais que levaram à formação da fase MgO, com estrutura do tipo periclásio, e do espinélio MgAl₂O₄.

A Figura 7 mostra que, em presença do C₃H₈, o perfil de liberação do H₂S é levemente deslocado para temperaturas maiores (T_{max} desloca-se de 916K para 933K). Observa-se também que o uso do C₃H₈ na corrente de regeneração aumentou a quantidade de

enxofre liberado como SO₂ e deslocou a faixa de temperatura na qual ocorre a liberação deste composto para valores muito maiores (> 1000K). Tendências semelhantes foram observadas para a amostra contendo cobre.

A substituição do H₂ pelo C₃H₈ reduziu de modo menos significativo a porcentagem de regeneração da amostra MnOM50 (de 58 para 41%) do que a da amostra CuOM50 (100 para 57%), o que indicaria ser o aditivo contendo manganês em sua composição menos susceptível a alterações na composição da corrente de redução no riser das unidades de FCC. Além disso, deve-se levar em conta que tanto a temperatura inicial quanto a temperatura máxima de liberação de H₂S foram menores do que aquelas observadas para a amostra CuOM50, independentemente da atmosfera de redução estudada.

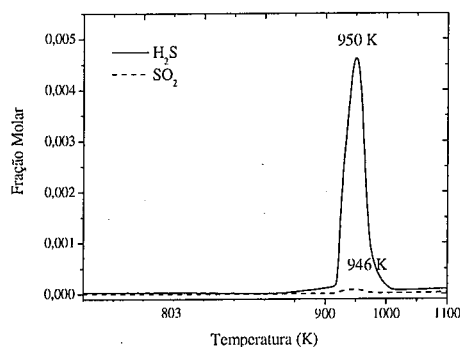


Figura 4. Perfil de redução da amostra CuOM50. 30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

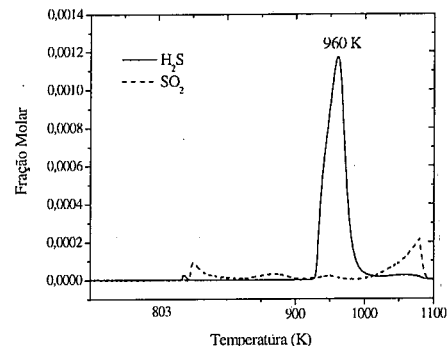


Figura 5. Perfil de redução da amostra CuOM50. 30% de C₃H₈ em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

A avaliação global dos resultados indica que o propano é um redutor menos eficiente que o hidrogênio, dados os menores níveis de redução observados para os dois

catalisadores e também a maior liberação de SO₂, indesejável nesta etapa do processo. Tendências similares foram observadas para o catalisador de CeO₂ impregnado em óxido misto de Mg e Al (Al/(Mg+Al) = 0,50) (16).

Além disso, a diferença observada entre os catalisadores com relação aos níveis de redução alcançados, concorda com a proposta de Kim e Juskelis (17) de que a regeneração do catalisador seria determinada não apenas pela natureza da corrente de redução, como também pela composição do mesmo.

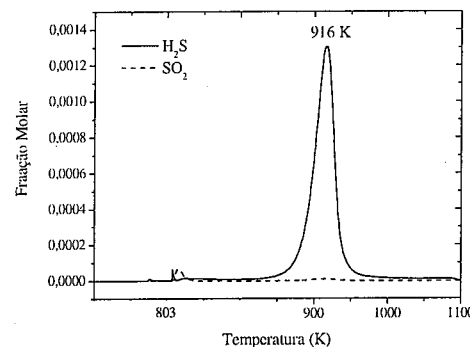


Figura 6. Perfil de redução da amostra MnOM50. 30% de H₂ em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

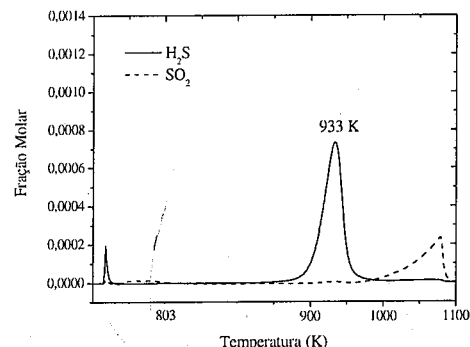


Figura 7. Perfil de redução da amostra MnOM50. 30% de C₃H₈ em He; taxa de aquecimento de 10K/min.

Conclusões

A amostra MnOM50 mostrou-se um catalisador ativo e altamente seletivo para a remoção do SO₂ da corrente de efluentes nas unidades de FCC, já que, diferentemente do observado para a amostra CuOM50, a capacidade de remoção de SO₂ da amostra contendo manganês não foi afetada pela presença de CO e, principalmente, de NO na corrente de sulfatação.

Com relação à etapa de regeneração dos catalisadores sulfatados, que foi avaliada na presença de diferentes agentes de redução (H₂ e C₃H₈), embora o aditivo contendo manganês em sua composição tenha apresentado um nível de regeneração menor, ele mostrou-se menos susceptível a alterações na corrente de redução. Além disso, deve ser considerado, ainda, que na amostra MnOM50 tanto a temperatura inicial quanto a temperatura máxima de liberação de H₂S foram menores do que aquelas observadas para a amostra CuOM50, independentemente da atmosfera de redução estudada.

O uso de um hidrocarboneto (C₃H₈) como agente redutor diminuiu a regeneração dos aditivos estudados e aumentou a fração de sulfato reduzida parcialmente, aumentando, conseqüentemente, a indesejável liberação de SO₂.

Referências Bibliográficas

- W.-C. Cheng; G. Kim; A. W. Peters; X. Zhao; K. Rajagopalan *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1998**, *40*, 39.
- A. E. Palomares; J. M. López-Nieto; F. J. Lázaro; A. López; A. Corma *Appl. Catal. B*, **1999**, *20*, 257.
- A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey *Appl. Catal. B*, **1994**, *4*, 29.
- A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey, F. Márques *J. Catal.*, **1997**, *170*, 140.
- J. A. Wang, L. F. Chen, R. Ballesteros, A. Montoya, J. M. Domínguez *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *194*, 181.
- G. Kim, M. V. Juskelis *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1996**, *137*.
- A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Borao, G. Dolcetti *Catal. Today*, **1999**, *50*, 353.
- C. M. S. Polato, A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro in *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, 2003, Vol. 2, 1044.
- C. Noda Pérez, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, 2001.
- F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari *Catal. Today*, **1991**, *11*, 173.
- ICDD PDF-2 Database (Release 1998) - International Centre for Diffraction Data (ICDD). 12 Campus Boulevard Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA
- S. Velu; N. Shah; T. M. Jyothi; S. Sivasanker *Microp. Mesop. Mater.*, **1999**, *33*, 61.
- B. Wen, M.-Y. He, E. Schrum, C. Li *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *180*, 187.
- B. Wen, M.-Y. He *Appl. Catal. B*, **2002**, *37*, 75.
- B. Wen, M.-Y. He, C. Costello *Energy & Fuels*, **2002**, *16*, 1048.
- C. M. S. Polato, C. A. Henriques, J. L. F. Monteiro submitted to *Appl. Catal. B*.
- G. Kim, M. V. Juskelis *Studies in Surface Science Catalysis*, **1996**, *101*, 137.



Efeito da Temperatura de Calcinação da Alumina no Desempenho da Epoxidação Catalítica do Cicloocteno com H₂O₂ Aquoso 70 %

Roberto Rinaldi, Leandro Gomes Moreira, Rafael Steffen, Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13084-971 Campinas-SP, Brasil
Fax: +55-19-37883023, E-mail: ulf@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Uma série de aluminas de transição foi sintetizada variando a temperatura de calcinação. As propriedades estruturais e texturais e a hidrofiliabilidade destes materiais foram determinadas e comparadas com o desempenho catalítico na epoxidação do *cis*-cicloocteno. Foi encontrado que a hidrofiliabilidade da superfície da alumina é o parâmetro chave para a correlação das propriedades estruturais e texturais com a atividade catalítica das aluminas. A eficiência da reação frente ao consumo de oxidante por epóxido formado foi determinada para as aluminas calcinadas. Observou-se que a temperatura de calcinação também altera significativamente a eficiência do catalisador frente ao consumo de H₂O₂.

A series of transition aluminas were synthesized at different calcination temperatures. The structural and textural properties as well as the hydrophilicity of these materials were determined and compared with their performance in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene. It was found that the hydrophilicity of the alumina surface is the key factor for correlating the structural and textural properties with the catalytic activity of the alumina. The calcination temperature can change the catalyst efficiency significantly concerning the H₂O₂ consumption.

Introdução

Alumina, em suas várias formas, é um dos produtos químicos inorgânicos de maior volume de produção. Embora a indústria de alumínio responda pelo consumo de cerca de 90 % de toda alumina produzida, uma crescente quantidade está sendo aplicada pela indústria química em adsorventes, catalisadores, carga para polímeros, cerâmicas, abrasivos e refratários (i,ii). As aplicações de aluminas em catálise vão desde suporte para outros metais até catalisador para uma variedade de reações, p.ex., desidratação de alcóois e o processo Claus (i,iii). Entretanto, o termo alumina não se refere propriamente a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio. Portanto, fatores como estequiometria, fase cristalográfica e cristalinidade devem ser considerados a fim de se obter as propriedades adequadas para o catalisador (iii).

Para aplicações catalíticas é necessário ativar a alumina, o que é feito pela desidratação de hidróxidos ou oxo-hidróxidos de alumínio em uma faixa de temperatura entre 200 a 1100 °C (i). No processo de desidratação uma variedade de aluminas, denominadas aluminas de transição, podem ser obtidas até que a fase mais estável e anidra, o corundum (α -Al₂O₃), seja obtida.

As estruturas das aluminas de transição podem ser identificadas pelos padrões de difração de raios-X e agrupadas em dois grupos distintos (i):

- Grupo- γ : incluem as formas ρ -, χ -, η - e γ -alumina e são obtidas entre 250 a 600 °C. As principais características destas aluminas são a baixa cristalinidade e a extensiva estrutura porosa que confere a estes materiais grande áreas superficiais.
- Grupo- δ : são obtidas entre 800 e 1000 °C e incluem as formas κ -, θ - e δ -alumina. Estas aluminas possuem uma estrutura melhor ordenada, resultando em um padrão de difração de raios-X melhor definido.

Na ativação da alumina fatores como o tipo de precursor, propriedades estruturais (cristalinidade, tamanho do cristalito e impurezas), modo de aquecimento e temperatura final, afetam as propriedades das aluminas de transição e modificam as suas reatividades em reações orgânicas (iii).

A alumina mostrou-se um eficiente catalisador para epoxidação de uma variedade de terpenos e outras olefinas lineares, cíclicas e substituídas utilizando H₂O₂ (iv,v). As vantagens desta metodologia para a

epoxidação de olefinas são: (i) a alumina é um catalisador heterogêneo barato e não poluente; (ii) a separação do catalisador do meio reacional é fácil; (iii) a alumina não é corrosiva às instalações industriais; (iv) pode ser reciclada sem perda significativa da atividade catalítica; (v) a modificação de sua superfície e do sistema poroso não é uma tarefa difícil; (vi) a reação é "ecologicamente amigável", uma vez que a utilização do H₂O₂ resulta na formação de água como subproduto principal (vi,vii).

A ativação do H₂O₂ pela superfície da alumina provavelmente ocorre através da reação dos sítios ácidos fracos (Al-OH) formando hidroperóxidos superficiais (Al-OOH), que são responsáveis pela transferência de oxigênio a olefina (4). Recentemente, Rinaldi e Schuchardt (8), estudando aluminas obtidas através de várias rotas de sol-gel, descobriram que um fator importante para a atividade catalítica da alumina na epoxidação catalítica de olefinas é a hidratação da sua superfície. A relação das propriedades ácidas (tais como a acidez Brønsted) com as propriedades texturais podem ser expressadas pela hidrofiliabilidade da superfície que é responsável pela hidratação (8). Por outro lado, as propriedades estruturais são menos importantes e influenciam pouco a atividade da alumina.

Neste trabalho, foi sintetizada através de uma rota de sol-gel uma pseudo-boemita, a qual foi calcinada a várias temperaturas. Foram avaliadas a influência das propriedades estruturais, texturais e hidratação da superfície na atividade catalítica e na decomposição do oxidante.

Experimental

Preparação e caracterização dos catalisadores

Em um balão de 500 mL acoplado a um agitador mecânico, foram adicionados 72,00 g de água ultra-pura (Milli-Q) a 240,00 g de solução 50 % (m/m) de tri(*sec*-butilato) de alumínio (99,8%, Merck) em *sec*-butanol (p.a., Merck). A massa formada foi agitada vigorosamente durante 5 min, a qual se tornou um fluido viscoso (CUIDADO! A REAÇÃO É EXOTÉRMICA). Este gel foi transferido para uma forma de vidro (17 × 28 cm) e seco em estufa a 120 °C durante 24 h. O xerogel foi calcinado sob atmosfera estática de ar a 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000 °C gerando, respectivamente, os materiais denominados, A-200, A-300, A-400, A-500, A-600, A-700, A-800 e A-1000. O aquecimento foi feito a 1 °C / min até se alcançar cada patamar intermediário de temperatura. A temperatura de cada patamar intermediário foi mantida por 3 h; o patamar final de temperatura teve duração de 24 h. As aluminas calcinadas, depois de ficarem por 24 h a 120 °C, foram estocadas em um dessecador com sílica-gel e peneira molecular 3 Å.

Os difratogramas de raios-X das aluminas foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um

difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, radiação da linha CuK α (λ =1,54060 Å), na escala de varredura (em 2 θ) de 5 – 100°, com tamanho de passo de 0,02° e tempo de aquisição para cada ponto de 3 s. As fases cristalinas das aluminas calcinadas foram identificadas utilizando o programa PCPDFWIN v. 2.0. As fichas utilizadas foram: boemita [21-1307]; γ -Al₂O₃ [47-1308]; δ -Al₂O₃ [04-0877] e θ -Al₂O₃ [35-0121]. Para o xerogel, o tamanho do cristalito foi estimado utilizando a equação de Scherrer para a reflexão 020. Foi utilizado corundum com tamanho de cristalito de 1 μ m como padrão interno.

A área superficial (A_{BET}) foi determinada através do método de BET utilizando a isoterma de adsorção de nitrogênio obtida em um equipamento Micrometrics ASAP 2010.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um TGA modelo Hi Res 2950, TA Instruments, utilizando taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e atmosfera oxidante.

A análise elementar das aluminas calcinadas foi executada utilizando um equipamento Perkin-Elmer series II CHN S/O modelo 2400. As amostras das aluminas calcinadas foram misturadas a uma mistura oxidante (Pb₃O₄/NaF, 1:7) e a análise elementar foi feita queimando a amostra a 925 °C. As análises foram feitas em triplicata.

Reações Catalíticas

A solução aquosa de H₂O₂ a 70 % (m/m) foi fornecida pela Peróxidos do Brasil (Solvay) e utilizada sem tratamento prévio. A solução reacional foi preparada em acetato de etila (p.a., QM) contendo 1,00 mol L⁻¹ de cicloocteno (95 %, Acros) e 0,500 mol L⁻¹ de di-*n*-butileter (padrão interno, + 99%, Acros) e foi mantida sob peneira molecular de 3 Å.

Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 20,00 mL da solução reacional (cicloocteno: 20 mmol; di-*n*-butileter: 10 mmol). Em seguida, foram adicionados 2,00 mL de solução aquosa a 70 % (m/m) de H₂O₂ (56 mmol). A massa da mistura reacional foi determinada para posterior cálculo da quantidade de H₂O₂ consumida. Ao balão foi acoplado um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida, sob agitação magnética, em banho de óleo a 80 °C. Com auxílio de seringa acoplada a uma canula de PTFE foi retirada uma alíquota da mistura reacional após 0,5 h (t = 0 h) para ser analisada por cromatografia a gás (CG). A seguir, a reação foi iniciada pela adição de 200,0 mg de alumina à mistura. Foram retiradas alíquotas depois de 1, 2, 4, 8, 12 e 24 h de reação. Todas as alíquotas coletadas foram tratadas com alguns miligramas de dióxido de manganês (p.a., Riedel), para a decomposição dos peróxidos, e então com sulfato de sódio anidro (p.a., Vetec) para a remoção da água residual. As amostras foram analisadas utilizando um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard HP 5890 Series II equipado com uma coluna capilar Alltech

AT-WAX (25 m × 0,25 mm × 0,25 µm espessura do filme) e detector de ionização em chama (FID). Para a quantificação dos produtos foi utilizada uma curva de calibração obtida com soluções padrão de óxido de cicloocteno (Fluka).

Determinação de H₂O₂

Em um erlenmeyer, foram adicionados 20 g de gelo seco a 50 mL de uma solução aquosa de ácido acético a 20 % (m/m), para deaeração da solução. Após cerca de 2 min, foram adicionados 2,0 g de iodeto de potássio (p.a., Synth) e, em seguida, 3 gotas de solução de molibdato de amônio 1 % (m/m). A esta solução adicionou-se uma alíquota de cerca de 200 mg da mistura reacional coletada a 0, 1, 2, 4, 8, 12 e 24 h. O iodo formado foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio 0,1000 mol L⁻¹. (ATENÇÃO! A TITULAÇÃO DEVE SER FEITA NA PRESENÇA DE GELO SECO). Próximo ao ponto de viragem da titulação foi adicionado 1 mL de solução aquosa de amido a 1 % (m/m). A viragem ocorreu quando a solução mudou da cor azul para incolor ou para levemente amarela. A quantidade de H₂O₂, em mmol, da alíquota *t* = 0 h foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional, e para as alíquotas coletadas subsequentemente foi determinada em relação à massa inicial da mistura reacional acrescida da massa de catalisador (*m*_{reacção}), através da equação:

$$n_{H_2O_2} = \frac{M_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{S_2O_3^{2-}} \cdot m_{reacção}}{2 \cdot m_{aliquota}} \cdot 10^3$$

Resultados e Discussão

A curva termogravimétrica da boemita obtida pelo método sol-gel (Figura I) indica quatro regiões de perda de massa: (i) 25 a 110 °C – devido à desorção de água e solvente residual fisicamente ligados à superfície; (ii) 110 a 300 °C – relacionado à desorção de água quimicamente ligada à superfície da boemita; (iii) 300 a 500 °C – referente à perda de água da estrutura, ocorrida devido à transição de fase de boemita para γ-Al₂O₃; (iv) acima de 500 °C – corresponde à desidratação da γ-Al₂O₃ e a perda de água envolvida nas posteriores transições de fase (γ → δ → θ-Al₂O₃) (viii,ix).

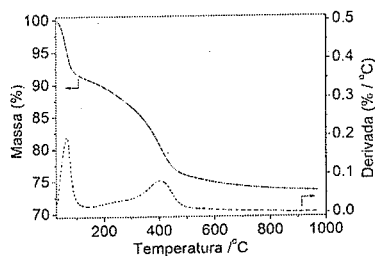


Figura I. Curva termogravimétrica do xerogel como preparado.

O xerogel apresentou um padrão de difração típico para uma estrutura de boemita, α-AlO(OH) (Figura II). O tamanho aparente do cristalito foi estimado em 5,0 nm pela equação de Scherrer, indicando que este material é nanocristalino (ix). A evolução da estrutura do xerogel com a temperatura de calcinação foi: A-200[α-AlO(OH)] → A-300[α-AlO(OH)] → A-400[γ-Al₂O₃+α-AlO(OH)] → A-500[γ-Al₂O₃] → A-600[(γ+δ)-Al₂O₃] → A-700[δ-Al₂O₃] → A-800[(δ+θ)-Al₂O₃] → A-1000 [θ-Al₂O₃]. Como podem ser observadas na Figura II, as diferenças entre as formas γ, δ e θ são bastante pequenas e é muito fácil confundir-las em misturas (ii). Em uma classificação mais geral as aluminas A-400, A-500 e A-600 pertencem ao grupo-γ e as A-700, A-800 e A-1000 ao grupo-δ (ii).

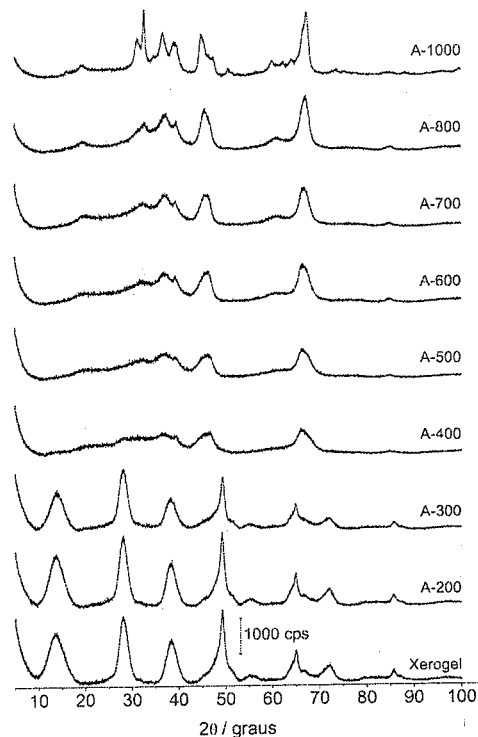


Figura II. Difratogramas de raios-X das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas.

As aluminas calcinadas possuem uma área superficial elevada (Tabela 1). A partir de 400 °C a A_{BET} diminui progressivamente. Para todas as aluminas calcinadas foram observadas isotermas de adsorção do tipo II e histerese do tipo H3 (Figura III), indicando que o empacotamento das nanopartículas formam mesoporos

não estruturais. Este tipo de histerese é encontrado para poros tipo fenda entre partículas na forma de placas, que por serem tão grandes fazem com que a condensação capilar aconteça somente a *P/P*₀ = 1 (x). Portanto, os volumes e diâmetros de poros determinados (Tabela 1) referem-se ao espaço vazio interparticular.

Tabela 1. Características texturais das aluminas calcinadas.

Alumina	A _{BET} (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
A-200	380	1,93	20,2
A-300	363	1,90	20,8
A-400	370	2,11	22,4
A-500	325	2,08	25,7
A-600	295	2,08	28,1
A-700	253	1,98	31,3
A-800	173	1,31	30,5
A-1000	139	1,18	33,2

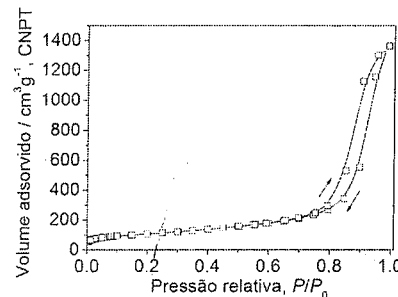


Figura III. Isoterma de adsorção e desorção de nitrogênio (77 K) para a alumina calcinada a 400°C.

Na epoxidação catalítica, as aluminas calcinadas de 200 a 1000 °C apresentaram rendimentos distintos de óxido de cicloocteno, com máximos ao redor de 400 e 700 °C (Figura IV). A alumina A-400 é a mais ativa, fornecendo um rendimento de óxido de cicloocteno de 85 % após 24 h. Interessantemente, a alumina A-600 não possui uma grande estabilidade, mostrando-se pouco ativa após 8 h de reação e resultando em rendimento de epóxido de 57 % após 24 h. Esta tendência não é confirmada para a alumina A-700, a qual apresenta um rendimento de 80 % após 24 h. As aluminas A-800 e

A-1000 possuíam rendimentos moderados, 59 e 66 %, respectivamente, em 24 h de reação. A reação sem a presença de alumina apresentou um rendimento de 13 % após 24 h de reação, mostrando que todas as aluminas calcinadas possuem atividade catalítica para epoxidação de olefinas com H₂O₂ aquoso a 70 % (m/m).

O desempenho catalítico das aluminas calcinadas a diferentes temperaturas possui uma relação difícil de ser explicada com as suas estruturas cristalinas. Embora, a alumina A-600 seja em grande parte γ-Al₂O₃ como as outras aluminas calcinadas a 400 e 500 °C, sua estabilidade é a menor. As propriedades texturais, também, não se correlacionam diretamente com as propriedades catalíticas das aluminas, uma vez que em temperaturas de calcinação mais altas que 400 °C, a área superficial diminui fortemente sem uma correspondente diminuição do rendimento de epóxido.

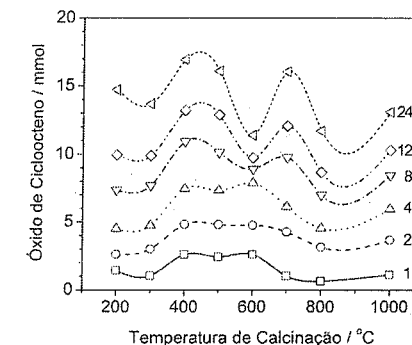


Figura IV. Perfil do rendimento de óxido de cicloocteno a diferentes tempos de reação, para as aluminas A-200 a A-1000. Condições de reação: 20 mmol de cicloocteno, 10 mmol de di-*n*-butileter, 56 mmol de H₂O₂ (70 %, m/m) e 200,0 mg de alumina; T = 80°C.

Um fator importante que pode restringir a reatividade da superfície da alumina é sua hidrofobicidade (viii). É conhecido que catalisadores utilizados industrialmente pela Shell para a produção de óxido de propileno (Ti(IV)/SiO₂) não podem ser utilizados com H₂O₂, porque este cria uma camada de água sobre a superfície do catalisador, tornando a aproximação da olefina difícil e envenenando os sítios ativos [Ti(IV)] (vi,xi). Por outro lado, a notável reatividade da TS-1 como catalisador para epoxidação de olefinas com H₂O₂ a 30 % (m/m), deve-se ao fato da hidrofobicidade da superfície desta peneira molecular, que permite a aproximação da olefina ao sítio ativo [Ti(IV)] mesmo na presença de água (vi). A superfície da alumina é facilmente reidratada quando exposta a água do ar atmosférico ou da mistura reacional. Nesse processo, a água pode ligar-se às vacâncias superficiais, sítios ácidos de Lewis (O-Al³⁺-O), gerando sítios ácidos de Brønsted ou simplesmente se acumular

sobre a monocamada de água já existente, formando multicamadas (xii). A extensão deste processo depende das propriedades estruturais e texturais da alumina (viii).

As análises termogravimétricas das aluminas calcinadas foram feitas para determinar a quantidade de água residual nas aluminas calcinadas (Figura V). O valor de perda de massa é aproximadamente igual à quantidade de água perdida; desvios podem acontecer devido à presença de traços de material orgânico na matriz, entretanto, o teor de carbono encontrado para todas as aluminas calcinadas foi menor ou muito próximo ao erro do equipamento de análise elementar (0,5 %).

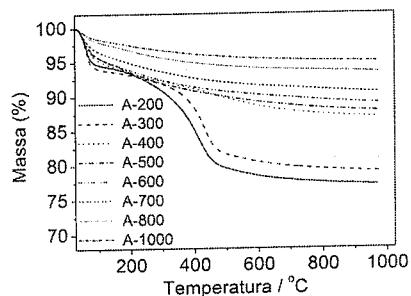


Figura V. Curvas termogravimétricas para as aluminas calcinadas.

A quantidade de água liberada pelo aquecimento da amostra não pode ser diretamente correlacionada com a hidrofilicidade da superfície da alumina, uma vez que as suas áreas superficiais variam consideravelmente (Tabela 1). A melhor forma de estimar a hidrofilicidade é considerando a quantidade de água liberada por área superficial da amostra, que foi calculada segundo a equação:

$$W = \frac{\Delta m}{M} \cdot \frac{1}{A_{\text{BET}} \cdot m_i} \cdot N_A$$

onde: W é o número de moléculas de água por nm^2 ($\text{H}_2\text{O}/\text{nm}^2$); Δm é a perda de massa no intervalo de 25 a 970 °C (g); m_i é a massa inicial da amostra de alumina (g); M é massa molar da água ($18,0153 \text{ g mol}^{-1}$); N_A a constante de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); A_{BET} é a área superficial determinada pelo método de BET ($\text{nm}^2 \text{ g}^{-1}$). A Figura VI apresenta a variação de W para as aluminas calcinadas a diferentes temperaturas. O valor de W para a A-400 ($11,6 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$) é próximo ao encontrado na literatura (xiii,xiv) para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13 e $8,25 \text{ H}_2\text{O}/\text{nm}^2$).

A correlação entre a hidrofilicidade das aluminas calcinadas e o rendimento obtido por cada uma das aluminas, principalmente quando se considera os tempos iniciais de reação (1 e 2 h) agrega as aluminas em três classes distintas (Figura VII), que correspondem aos grupos estruturais de alumina identificados pelos

difratogramas de raios-X, indicando claramente uma relação entre a estrutura cristalina e atividade catalítica das aluminas.

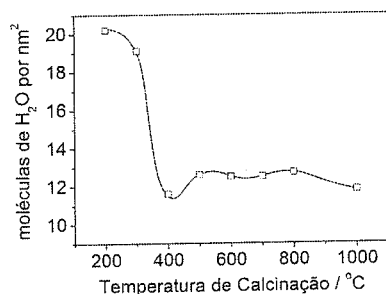


Figura VI. Variação da quantidade de moléculas de H_2O por nm^2 versus a temperatura de calcinação da alumina.

De maneira geral, para um mesmo grupo de alumina com estrutura semelhante, os materiais com superfícies menos hidratadas possuem uma atividade catalítica maior. Portanto, a aproximação da olefina à superfície da alumina é, possivelmente, a etapa limitante da epoxidação. Para tempos de reação entre 4 h a 24 h, a distribuição das aluminas entre as classes é modificada, provavelmente porque a superfície da alumina é continuamente modificada no decorrer da reação ou devido à ação do oxidante numa possível peptização do material (xv) e/ou por causa da adsorção da água formada durante a reação.

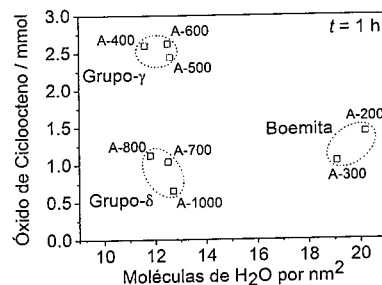


Figura VII. Correlação do rendimento para óxido de cicloocteno versus a hidratação da superfície das aluminas.

O monitoramento da quantidade de H_2O_2 durante a reação revelou que a razão entre o consumo de H_2O_2 e a quantidade de epóxido formada apresenta uma tendência crescente com o aumento da temperatura de calcinação da alumina, considerando 24 h de reação (Figura VIII). Entretanto, a alumina A-700 apresentou também um alto rendimento para epóxido (80 %, 24 h), com menor consumo de H_2O_2 ($1,9 \text{ mol de H}_2\text{O}_2/\text{mol de epóxido}$).

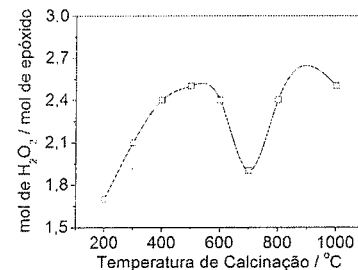


Figura VIII. Perfil da razão entre o consumo de H_2O_2 pela formação de epóxido (mol/mol), $t = 24\text{h}$.

A razão entre o consumo de H_2O_2 e a quantidade de epóxido varia substancialmente durante o tempo de reação, como indicado para A-400 e A-700 na Figura IX. O consumo de H_2O_2 é aproximadamente igual durante todo o tempo de reação para as aluminas A-200 a A-600. Por outro lado, para as aluminas A-700, A-800 e A-1000 o consumo de H_2O_2 é muito elevado no início da reação, porém diminui fortemente após 2 h de reação.

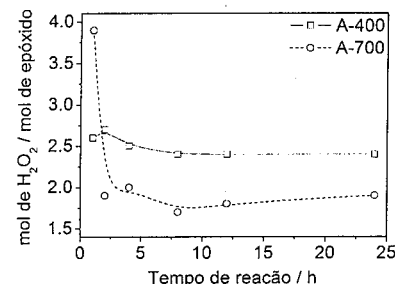


Figura IX. Perfil da razão entre o consumo de H_2O_2 pela quantidade de epóxido formada (mol/mol) durante a reação.

É conhecido na literatura que o aumento da temperatura de calcinação gera aluminas com uma maior acidez de Lewis (xii). Estes sítios possivelmente são mais eficientes na decomposição do H_2O_2 , fazendo com que as aluminas calcinadas a altas temperaturas (700 a 1000 °C) apresentem uma decomposição maior de H_2O_2 no início da reação (vii). Entretanto, a própria água da solução do oxidante ou aquela gerada devido à decomposição do oxidante é suficiente para neutralizar estes sítios ácidos de Lewis gerando sítios ácidos de Brønsted de força adequada para atuar como espécie ativa na epoxidação catalítica, e suprimindo a decomposição do H_2O_2 .

Conclusões

A temperatura de calcinação é uma variável de extrema importância na síntese de alumina com

propriedades adequadas para a epoxidação catalítica. As propriedades estruturais, texturais e químicas de superfície das aluminas calcinadas entre 200 a 1000 °C foram únicas para cada temperatura empregada. Entretanto, o grau de hidratação da superfície mostrou-se um fator importante na classificação das aluminas. Para os materiais com a mesma estrutura cristalina foi observado que quanto maior o grau de hidratação superficial menor a atividade catalítica. As aluminas mais ativas na epoxidação do *cis*-cicloocteno foram as calcinadas a 400 e 700 °C com rendimento de 85 e 80%, respectivamente, após 24 h de reação. Entretanto, a alumina calcinada a 700 °C apresentou uma maior eficiência frente ao consumo de H_2O_2 .

Agradecimentos

A Peróxidos do Brasil (Solvay) pela doação de H_2O_2 a 70 % (m/m). À FAPESP pelo auxílio financeiro e ao CNPq pela bolsa de produtividade científica.

Referências Bibliográficas

- L. K. Hudson, C. Misra, A. Perrotta, K. Wefers, F. S. Williams in *Aluminum Oxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, versão eletrônica, 6ª ed., Wiley-VCH, 2001.
- C. Misra *Industrial Alumina Chemicals*, American Chemical Society, Washington, 1986.
- G. W. Kabalka, R. M. Pagni *Tetrahedron*, 1997, 53, 7999.
- M. C. A. van Vliet, D. Mandelli, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, R. A. Sheldon *Green Chem.* 2001, 3, 243.
- R. G. Cesquini, J. M. S e Silva, C. B. Woitiski, D. Mandelli, R. Rinaldi, U. Schuchardt *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 911.
- I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon *Topics in Catalysis* 2002, 19, 133.
- R. Rinaldi, J. Sepulveda, U. Schuchardt *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 281.
- F. Vaudry, S. Khodabandeh, M. Davis *Chem. Mater.* 1996, 8, 1451.
- J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 299.
- A. J. Lecloux in *Catalysis: Science and Technology*, Anderson, J. R.; Boudart, M., Eds.; Springer-Verlag, Berlin, 1981, Vol. 2, 171-230.
- R. A. Sheldon *J. Mol. Catal.* 7, 1980, 107.
- K. Tanabe *Solid Acid and Bases Their Catalytic Properties*, Academic Press, New York, 1970.
- J. H. De Boer, J. M. H. Fortuin, B. C. Lippens, W. H. Meijers *J. Catal.* 1965, 2, 1.
- J. B. Peri *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 211.
- N. Uekawa, J. Kajiwara, N. Mochizuki, K. Kakegawa, Y. Sasaki *Chem. Lett.* 2001, 606.



Eliminación de hollín de motores diesel: desarrollo de catalizadores soportados en monolitos cerámicos

María J. Fernández, Carlos A. Querini*

*querini@fiqus.unl.edu.ar

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), (Universidad Nacional del Litoral - CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.

Resumo-Abstract

Las emisiones provenientes de los motores diesel constituyen una de las principales causas de contaminación ambiental. En este trabajo se estudian catalizadores soportados en el monolito cerámico en la reacción de oxidación de hollín. Se intenta reproducir el catalizador K/La_2O_3 que había mostrado buenos resultados al ser ensayado en polvo, con máximos en la velocidad de quemado entre 350 y 370°C, en análisis de TPO. Se analiza la preparación incorporando el lantano directamente como óxido, o bien como nitrato, seguido de calcinaciones. Se depositó en una o varias etapas, y se analizó el efecto de la concentración de hidróxido de potasio de la solución de impregnación, en la actividad. Los catalizadores preparados a partir de nitrato de lantano mostraron un comportamiento superior en adherencia, observándose mayores zonas de monolitos no cubiertas en el caso de usar directamente el óxido. Al aumentar la concentración de hidróxido de potasio durante la impregnación, se mejora la calidad del depósito. La actividad de los catalizadores así preparados es inferior a los catalizadores en polvo, lo cual se atribuye a un contacto mucho más íntimo en el caso de los catalizadores en polvo.

Emissions from diesel engines constitute one of the main causes of environmental pollution. In this work, catalyst supported on a ceramic monolith are studied in the soot oxidation reaction. The objective is to reproduce the K/La_2O_3 catalyst, which in its powder form mixed with soot gave maximum combustion rates between 350 and 370°C during TPO analysis. The preparation is studied, by loading the lanthanum as oxide from suspension in water, or by impregnation with lanthanum nitrate, followed by calcination. It was deposited in one or several steps. The effect of potassium hydroxide during impregnation was also addressed. Catalysts prepared from lanthanum nitrate displayed a better performance regarding adherence to the substrate, with larger areas of the monolith uncovered when using the oxide. Increasing the concentration of potassium hydroxide during impregnation leads to an improved quality of the deposit. Catalysts thus obtained showed a lower activity for soot oxidation, which is ascribed to a poorer contact between the soot and the catalyst.

Introducción

El desarrollo de materiales catalíticos activos para la eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel, ha sido motivo de un intenso trabajo de investigación en los últimos años. La combinación de trampas con catalizadores de oxidación es la opción que aparece como más adecuada para resolver el problema de la emisión de partículas de hollín.

En trabajos previos hemos reportado resultados obtenidos con catalizadores basados en potasio y cobalto, soportados en MgO , CeO_2 , and La_2O_3 (1-3). Se ha encontrado que el catalizador de K/La_2O_3 es una opción promisoría para la eliminación del hollín. Este catalizador en mezcla mecánica con el hollín presenta un máximo en el espectro de oxidación a temperatura programada entre 350 y 400°C.

La preparación del catalizador soportado en el filtro o monolito cerámico presenta inconvenientes adicionales. Se debe lograr un depósito con la composición previamente optimizada, que presente buena adherencia al soporte y que sea mecánica y térmicamente estable.

La importancia creciente del problema del control de emisiones de motores diesel, hace que el desarrollo de catalizadores soportados en filtros y monolitos haya recibido especial atención recientemente. Se ha estudiado la preparación y estabilidad de catalizadores soportados en espumas cerámicas, por ejemplo depositando Cs_2O ó MoO_3 (4), $Cu-V-K-Cl$ (5), y el comportamiento de las espumas en la filtración de hollín (6).

En este trabajo se estudia la preparación de catalizadores de K/La_2O_3 soportados en monolitos cerámicos. Se analiza la influencia del método de

preparación, usando óxido de lantano o impregnando con nitrato de lantano, variando el número de impregnaciones y la concentración del KOH. La actividad se determina por TPO. El catalizador se caracteriza con pulsos de CO_2 y se analiza la morfología del depósito por microscopía. El objetivo primario del trabajo es la búsqueda de condiciones de preparación que permitan obtener un depósito mecánicamente estable, para luego optimizar su composición y actividad catalítica.

Experimental

Preparación de catalizadores

Se parte de un monolito comercial, del cual se cortan secciones de aproximadamente 1 cm^3 , para realizar las impregnaciones y ensayos de actividad.

El lantano es depositado sobre el monolito utilizando dos procedimientos. En uno de ellos, se sumerge el monolito en una suspensión de partículas de La_2O_3 con fuerte agitación. En el otro método, se impregna el monolito con nitrato de lantano, también por inmersión del monolito en una solución de la sal. Se varió la cantidad de lantano cambiando el número de inmersiones, calcinándose luego de cada una de estas a 700°C. Posteriormente se procede a impregnar el monolito con K (solución KOH de normalidad variable), también por inmersión y posterior secado, calcinándose en este caso a 400°C. En el caso de las preparaciones directas con óxido de lantano, se coimpregna con hidróxido de potasio, siendo calcinado también en este caso a 400°C. La utilización de una sal soluble de lantano ($La(NH_4)_6(OH)_2$) responde a que se busca formar una capa más fina de óxido de lantano sobre el monolito.

No se ha determinado la cantidad de K que resulta en la película de catalizador luego estos procedimientos de preparación. Por este motivo, se indica la concentración de KOH usada en la solución en la cual se sumerge el monolito.

Ensayos de actividad

La actividad de las muestras de catalizador depositado sobre el monolito se determinó por ensayos de oxidación a temperatura programada. Para ello se impregna con el hollín. Este es finamente molido y disuelto en metanol con el fin de lograr el máximo contacto posible con el catalizador. El ensayo se realiza con una mezcla de 5% O_2/N_2 . El CO_2 producido se transforma totalmente en metano, en un reactor de metanación colocado a la salida de la celda, detectándose el metano con un detector de ionización de llama, tal como se describe en (7). La estabilidad térmica de los catalizadores se estudia a través de ciclos de reacción sucesivos, llegando hasta temperaturas superiores a los 700°C. Luego de cada experiencia de actividad, el monolito se impregna nuevamente siguiendo exactamente el mismo procedimiento, y usando la misma suspensión de hollín en metanol.

Caracterización

La interacción del CO_2 con el catalizador de óxido de lantano promovido con potasio, es bien notable a temperaturas relativamente altas, entre 400 y 500°C. Por este motivo, los catalizadores preparados sobre el monolito se caracterizaron utilizando ensayos de Pulsos de CO_2 previamente descriptos (1). Este ensayo consiste en enviar pulsos de CO_2 cada 10 segundos a temperaturas cercanas a las que ocurre la reacción de oxidación del hollín (400°C, 500°C). El CO_2 se analiza con un FID luego de su metanación.

Mediante la observación en el microscopio se analiza la morfología del material final, a fin de analizar si todo el monolito está cubierto por el lantano, y analizar la regularidad del espesor de la película. Puede caracterizarse la influencia del método de preparación en la fracción de superficie cubierta y espesor de la película. Se realizaron experiencias de difracción de rayos X para analizar la composición de la superficie del monolito. También se analizó la estabilidad mecánica de la película de catalizador mediante ensayos en los que se somete el monolito a vibraciones.

La estabilidad frente al azufre se analiza tratando al monolito haciendo circular un caudal de aire con 1000 ppm de SO_2 durante 5,5 horas a 400°C y luego con aire a la misma temperatura durante una hora.

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra los perfiles de TPO de corridas sucesivas correspondientes a un monolito que contiene una impregnación de La_2O_3 y KOH 0,6 N. Las curvas se muestran tal como se obtuvieron, sin realizar ningún tipo de normalización. Se observa que en los sucesivos ciclos de reacción se produce un desplazamiento del perfil a mayores valores de temperatura, lo que significa que el catalizador va perdiendo actividad. La temperatura final en cada uno de los análisis de TPO estuvo entre 650 y 720°C. Esto significa que estos tratamientos térmicos producen una pérdida gradual de la capacidad de quemar el hollín. El 7^o ciclo se realizó después de tratar al monolito con azufre, notándose que no hay una influencia importante en la actividad, obteniéndose prácticamente el mismo perfil que en el 6^o ciclo. El SO_2 forma sulfatos con los elementos activos del catalizador, que en este caso son, como se demostró en trabajos anteriores, tanto el lantano como el potasio, ambos interviniendo a través de mecanismos con intermediarios tipo carbonato.

Los perfiles de TPO obtenidos con los catalizadores en polvo, y habiéndolos mezclado con el hollín en un mortero, están desplazados a una temperatura considerablemente menor (1). Esto se debe, probablemente, a que el contacto entre las partículas de hollín y el catalizador es mucho más efectivo en el caso de los catalizadores en polvo, que han sido mezclados trabajándolos mecánicamente con el hollín.

La Figura 1 B muestra los perfiles de TPO obtenidos con el monolito impregnado con nitrato o con el depósito directo del óxido, en ambos casos usando la solución de KOH 0.6 N. Se observa que el catalizador preparado con el óxido presenta una mejor actividad. No obstante, como se mencionará más adelante, la estabilidad mecánica de este catalizador es muy pobre, por lo que se pone más énfasis en la preparación a partir de nitratos.

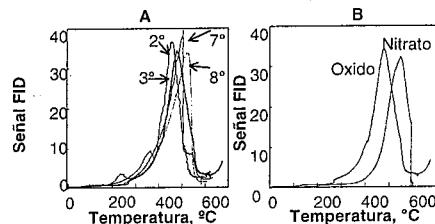


Figura 1: (A) TPO sucesivos a un monolito preparado con óxido de lantano y KOH, (B) TPO realizados con catalizadores preparados con óxido de lantano y con nitrato.

La Figura 2 muestra perfiles de TPO obtenidos con K(4%)/La₂O₃ y K(10%)/La₂O₃ en polvo. Se puede apreciar que a bajas temperaturas, el catalizador másico mezclado físicamente con el hollín en un mortero, presenta mayor velocidad de quemado, lo que muestra la importancia de mejorar el contacto efectivo entre el catalizador y el hollín. El catalizador que contiene 10% K, muestra picos de alta temperatura debido a que el efecto sinérgico entre el K y el soporte se da en un determinado rango de composiciones. El catalizador con 4% de K muestra el pico principal bien resuelto con

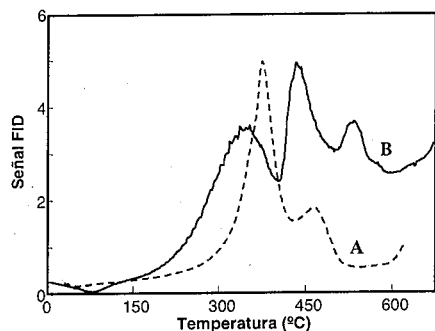


Figura 2: TPO catalizadores en polvo: (A) K (4%)/La₂O₃, (B) K(10%)/La₂O₃

máximo a 350-370°C, sin picos de alta temperatura (1). El procedimiento utilizado para contactar el hollín con el catalizador en el caso de los monolitos, corresponde a la peor situación, del tipo contacto 'flojo'. En primer

lugar grandes agregados de hollín pueden formarse y depositarse sobre la pared del monolito. Por otro lado el nivel de contacto entre estas partículas y el catalizador es muy pobre. Si bien los perfiles de TPO mostrados en la Figura 1 indican una menor actividad que en el caso de los catalizadores en polvo, no se puede aún determinar el motivo de dicha diferencia, es decir, si la composición lograda es de inferior actividad, o si simplemente el problema del contacto es la causa.

Los Pulsos mostrados en la Figura 3 corresponden a un monolito al que se le hicieron dos impregnaciones con nitrato de lantano, calcinando luego de cada una a 700°C.

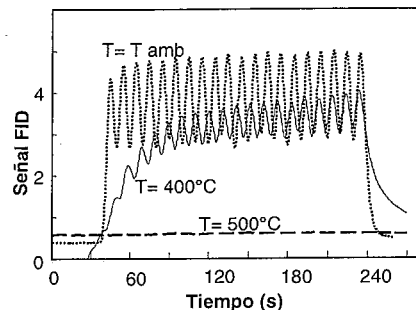


Figura 3: Pulsos de CO₂, monolito con 2 impregnaciones de nitrato de lantano.

Se observa que la interacción del catalizador con el CO₂ es buena, aumentando con la temperatura. A 500°C, el catalizador adsorbe todo el CO₂, produciendo una señal plana. A temperatura ambiente, la interacción es muy baja, obteniéndose una oscilación con una amplitud muy similar al blanco (sin catalizador), lo que indica que a esta temperatura la adsorción es muy pequeña. El hecho de que la adsorción crezca con la temperatura (menor amplitud de la oscilación a 400°C que a temperatura ambiente) indica claramente que la interacción entre el CO₂ y el catalizador es de tipo químico, formando un compuesto tipo carbonato. Estas experiencias muestran que el óxido de lantano ha sido efectivamente formado

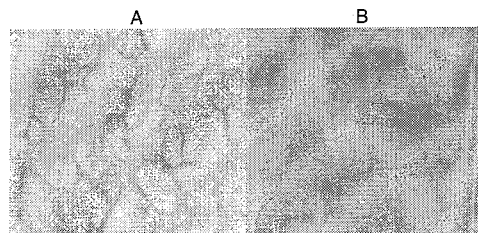


Figura 4: Foto de depósito de lantano sobre monolito cerámico, impregnación con nitrato de lantano. (A) OHK 0.6 N, Aumento: 5 x; (B) OHK 0.8 N, Aumento: 10 x.

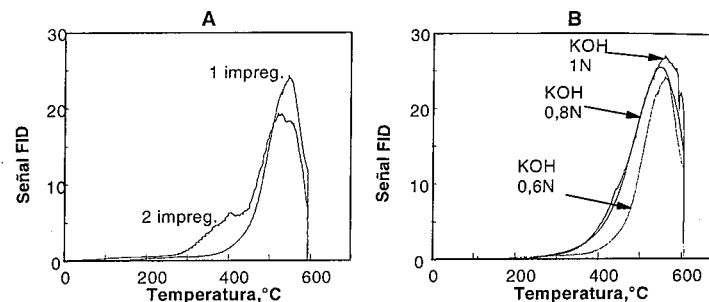


Figura 5: Perfiles de TPO de catalizadores preparados sobre monolitos cerámicos; (A) catalizador con 1 y con 2 impregnaciones con nitrato de La; (B) monolitos impregnados con nitrato de La, y luego con soluciones de KOH de diferentes concentraciones.

sobre el monolito. Se debe tener en cuenta adicionalmente, que el CO₂ puede pasar por los canales sin contactarse directamente con la pared de los mismos, por lo que el nivel de interacción indica la presencia de óxido de lantano.

La Figura 4 muestra una foto de microscopio del depósito de lantano en el monolito cerámico. La Figura 4 A corresponde al caso del depósito realizado impregnando con nitrato de lantano en una etapa, y luego de la calcinación impregnando el potasio. La morfología del depósito es típica de los depósitos realizados con nitrato de lantano. En el caso en que se realizó la impregnación 3 veces consecutivas, se aprecia un mayor

calcinationes, pero en forma similar a lo mostrado en la Figura 4, sin lograr cubrir absolutamente todo el soporte. En la Figura 4 B se muestra el depósito logrado al aumentar la concentración de KOH de 0.6 a 0.8 N en la solución de impregnación. Notar que la fotografía de la Fig. 4 B se tomó con el doble de aumento que en el caso de la Fig. 4 A. Se observa que el ancho de las grietas del depósito es menor en el caso de una mayor concentración de KOH, lo que probablemente se deba a que el potasio mejora el mojado de la superficie de monolito. La actividad obtenida con el catalizador correspondiente a la Figura 4 B es notablemente superior al de la Fig. 4 A, lo que se debe a una mayor concentración de potasio en el depósito final. La Figura 5 B muestra los perfiles de TPO de estos dos casos. Se observa la mejor actividad del catalizador preparado con mayor contenido de K. Un aumento posterior de concentración, de 0.8 a 1 N, no produce un aumento adicional de actividad. Similar observación se tenía con los catalizadores en polvo, en los cuales la actividad de materiales con 4.5 y 7% de K, era muy similar. La Figura 5 A muestra la diferencia en actividad de catalizadores preparados con una y con dos impregnaciones con nitrato de lantano. Se aprecia un leve aumento de la actividad al impregnar dos veces, lo que es consecuencia de una mejor cobertura del monolito con los precursores del lantano.

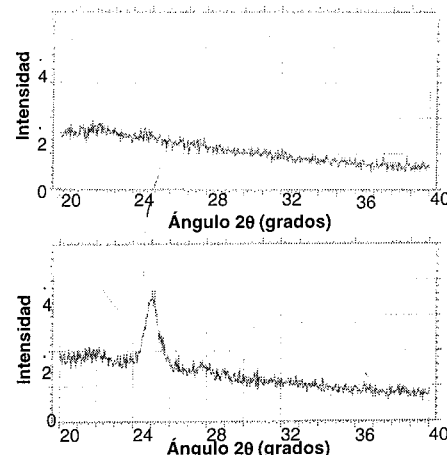


Figura 6: Difractogramas correspondientes a un monolito sin tratamientos y a un monolito impregnado con catalizador respectivamente.

espesor de la capa de óxido de lantano luego de las

Las curvas que se presentan en la Figura 6 pertenecen a ensayos de difracción de rayos X. La primera curva pertenece a un monolito sin catalizador depositado, en donde no se advierten picos que indicarían difracción en la superficie del mismo. En el segundo caso, la curva fue obtenida a partir de un monolito impregnado con óxido de lantano (calc. a 900°C) y posteriormente con KOH. El difractograma indica la presencia de fase cristalina de lantano. Similares espectros fueron obtenidos con catalizadores calcinados a 400°C con diferentes secuencias de preparación.

La gráfica que se muestra en la Figura 7 refleja los distintos ciclos de estabilidad a los que se sometió a los

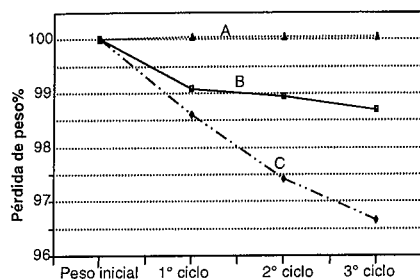


Figura 7: Ensayos de estabilidad mecánica- Monolitos preparados a partir de óxido, (A) calc. 900°C, luego impregnado con KOH, (B): coimpregnado con KOH, calc. 400°C, (C) calc. 700°C, luego impreg. KOH.

monolitos a través de vibraciones y el posterior registro de la masa. Como se observa, el monolito impregnado con óxido de lantano calcinado a 900°C presenta masa prácticamente invariable, lo que indica elevada estabilidad, esto no ocurre con la misma preparación pero cambiando la temperatura de calcinación a 700°C. En el caso del monolito coimpregnado vemos que su pérdida de masa no es tan importante pero sí significativa.

Conclusiones

Se ha encontrado que la impregnación de óxido de lantano directamente sobre el monolito condujo a catalizadores más activos que al impregnar el nitrato de lantano, ya que el quemado del hollín se produce a menores temperaturas. En ambos casos ocurre un corrimiento progresivo de las curvas de TPO al realizar sucesivos ciclos de reacción, obteniéndose el máximo en zonas de mayor temperatura, probablemente debido a pérdidas mecánicas de la capa de catalizador que recubre el monolito. La estabilidad mecánica del catalizador preparado a partir del óxido, y calcinado a 700°C fue muy pobre. Al ser tratado con SO₂ la actividad prácticamente no se ha modificado, pero se debe tener en cuenta que el tratamiento se realizó luego de varios ciclos, estando ya el sistema catalítico con baja actividad.

El aumento en el número de impregnaciones con nitrato de lantano conduce a películas de mayor espesor, y un aumento de actividad. La concentración de KOH en la solución de impregnación es definitoria de la actividad, habiéndose observado las mayores actividades con soluciones en el rango 0,8-1 N.

El contacto hollín-catalizador es definitoria del comportamiento catalítico de materiales depositados en monolitos cerámicos. Los diferentes ensayos de preparación presentados en este trabajo, condujeron a sistemas catalíticos de menor actividad que los

observados con los catalizadores en polvo, siendo la forma de contactar el hollín con el catalizador mucho más efectiva en este último caso.

Se está trabajando en la optimización de los métodos de preparación y composición del catalizador a fin de mejorar este contacto efectivo, y la estabilidad mecánica de la película de óxido de lantano.

Referencias Bibliográficas

1. M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, *Catalysis Today* **2002**, *75*, 465
2. C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró; *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *20* 165-177.
3. M.L. Pisarello, C. Saux, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró; *Proc. ENPROMER 2001* **2001**, *11*, 1087-1092.
4. B.van Setten, C.G.M. Spitters, J. Bremmer, A. Mulders, M.Makkee, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, *42*, 337.
5. P.Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today* **2002**, *75*, 471
6. P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catalysis Today* **2002**, *73*, 363.
7. S.C. Fung, C.A. Querini, *J. Catal.* **1992**, *138*, 240



Emprego de óxidos tipo perovskita LaBO₃ (B=Co, Mn) visando à oxidação total de etanol.

Ana Brígida Soares^{1*}, Paulo Roberto Nagipe da Silva²

¹Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Av. Vitória, 1729, Jucutuquara, Vitória, E. S. Cep. 29040780 ²Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alberto Lamego 2000, Parque Califórnia, Campos dos Goytacazes, R. J. Cep. 28013620. brigida@uenf.br

Resumo-Abstract

Os óxidos tipo perovskita, LaBO₃ (B=Co, Mn) foram preparados através da coprecipitação oxidante de um mistura equimolar de La (III) e o sal do metal de transição (II), fornecendo o hidróxido gel, que é convertido a LaBO₃ após a calcinação a até 600°C. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, área específica (BET), análise termogravimétrica (TGA-DTA), redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e teste catalítico. Os catalisadores com área específica entre 12 e 44 m²/g, foram lavados com água e posteriormente com um solvente orgânico. Na oxidação do etanol, foram observadas pequenas quantidades de butadieno, etileno e acetona. Os resultados do teste catalítico comprovaram que os óxidos em questão apresentam atividade catalítica para a oxidação do etanol, porém as temperaturas variam de acordo com a área específica e metal de transição empregado.

Perovskite-type oxides, LaBO₃ (B= Co, Mn), were prepared through simultaneous oxidation/co-precipitation of an equimolar mixture of La (III) and transition metal (II) salts afforded a hydroxide-containing gel, which was converted to LaBO₃ on calcination to 600°C. The catalysts have been analyzed by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), thermogravimetric analysis (TGA-DTA), temperature-programmed reduction (TPR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and catalytic test studies. The material with specific surface area 12-44 m²/g, has been produced, provided the hydroxide gel was washed with a nonaqueous solvent. In the ethanol oxidation, was observed small amounts of butadiene, ethylene and acetone. The results of catalytic test comprove that the oxides investigated in this work have a catalytic activity for total oxidation ethanol, even though the temperatures for total conversion variates for each transition metal and specific surface area.

Introdução

Os óxidos tipo perovskitas (OTPs) apresentam a fórmula geral ABO₃, sendo A um cátion grande tal como os metais alcalinos, os alcalinos terrosos e as terras raras, e B um cátion menor, tal como um metal de transição. Os mais comuns são aqueles em que A é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e B um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo a perovskita ideal a do tipo cúbico. Entretanto, essas estruturas aparecem frequentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e

romboédrica (1). É possível realizar substituições parciais dos cátions A e B sem alterar a estrutura fundamental da perovskita. O efeito da substituição parcial dos cátions A, geralmente um metal terra rara, por elementos que apresentam estados de valência diferente de +3, tem sido frequentemente estudado (2,3,4), enquanto que o efeito da substituição de cátions do tipo B, associado à aplicação na combustão catalítica tem despertado menos interesse dos pesquisadores (5,6). Muita atenção tem sido dada as perovskitas a base de lantânio (LaBO₃), B = Co, Fe, Ni ou Mn, devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de

oxidação de hidrocarbonetos (7). Essas perovskitas chegam a ter atividades comparáveis a dos metais nobres (8), principalmente os OTPs de manganês e o de cobalto (6).

O interesse inicial pelo estudo das perovskitas foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos (9). Na catálise, vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo metais de transição. Assim, as perovskitas têm sido aplicadas na redução seletiva de óxido nítrico com propano (10), na oxidação de CO e hidrocarbonetos (11,12), na redução de NO com CO ou hidrogênio para produzir CO₂ e N₂ (13). Outras aplicações tais como: combustão do metano (14,15), acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos (8) e oxidação da amônia (16) evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskita.

O objetivo deste trabalho é a síntese dos catalisadores LaBO₃ (B= Co, Mn) utilizando o método da coprecipitação-oxidante desenvolvido por Barnard e colaboradores (17) e avaliação dos catalisadores na oxidação total do etanol.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Inicialmente, foram preparadas as soluções de 100mL do sal do metal (nitrato de cobalto, Co(NO₃)₂ · 6H₂O para o preparo do LaCoO₃ e cloreto de manganês, MnCl₂·4H₂O no caso do LaMnO₃) e 100mL de nitrato de lantânio contendo 20 mmol de cada um desses sais.

Posteriormente, em um outro recipiente, preparou-se uma solução oxidante de hidróxido de sódio (7,2 g) em hipoclorito de sódio (3,5 M; 30 ml). Em seguida, sob atmosfera inerte de nitrogênio, adicionou-se gota a gota e sob constante agitação a solução dos sais na mistura oxidante. A agitação requerida foi obtida através da passagem de um fluxo elevado de nitrogênio pela solução. O gel obtido foi lavado três vezes com 100 mL de água deionizada. A cada lavagem, o gel foi separado da fase líquida por filtração. Procedeu-se, então, à lavagem com acetona, aproximadamente 300 mL, sendo cada etapa de 100 mL. O material preparado foi seco a temperatura de 60°C por 12h, calcinado a até 600°C por aproximadamente 2h, o tratamento para os catalisadores encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 1. Temperatura e tempo de calcinação para os respectivos OTPs.

Catalisador	Temperatura (°C)
LaCoO ₃ -A	600°C- 2hs
LaCoO ₃ -B	400°C (30min.) e 600°C (1,5h)
LaCoO ₃ -C e LaMnO ₃	400°C (1h) e 600°C (1h)

Os catalisadores foram analisados por ATD (análise térmica diferencial) e ATG (Análise termogravimétrica)

nos equipamentos TGA-50 da SCHIMADZU e TA Instruments, variando-se da temperatura ambiente (15 minutos) até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 1,2 L/h.

As análises de difração de raios-X foram feitas no difratômetro do tipo URD 65- Rich Seifert & Co. e as condições usadas são : radiação CuKα, filtro Ni, 30 kv, 40 mA, varredura 0,05 (2θ)/5s compreendido de 20-65°.

As medidas de área específicas foram conduzidas em um equipamento de Fisissorção/ Quimissorção marca Quantachrome Instruments, modelo Autosorb - 1-C.

Para as análises de XPS, foi utilizado um analisador de elétrons modelo VGESCALAB MKII, com uma resolução de aproximadamente 1,0eV na linha 3d_{5/2} da Ag, montado em uma câmara de ultra alto vácuo mantida à pressão de aproximadamente 3x10⁻⁸ Torr. Nessa câmara também foi instalado um canhão de raios-X com anodo duplo de Mg e Al. Para as medidas apresentadas foi utilizado raios-X proveniente do anodo de Mg. As medidas foram tomadas com um ângulo de saída perpendicular à superfície da amostra utilizando como referência o C1s.

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas em um microreator de leito fixo feito de vidro. A temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar associado a um programador linear de temperatura. O aquecimento foi feito a uma taxa de 10°C/min até 600°C, na qual permanece por mais 1h e 30min, sendo alimentado por uma mistura redutora com a seguinte composição: 3% de H₂ (v/v) e N₂ (balanço). O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h.

Os catalisadores preparados e caracterizados foram testados na reação de oxidação do etanol. A avaliação catalítica foi realizada em um microreator de leito fixo de vidro, com 6mm de diâmetro interno operando a pressão atmosférica. O microreator é colocado em um forno elétrico também vertical com altura de 250 mm, e a temperatura do catalisador foi monitorada por um termopar de chromel - alumel associado a um programador linear de temperatura. O catalisador é pré-tratado por 1h e 20min a 400°C, sendo alimentado por uma mistura padrão com a seguinte composição: O₂ (20±0,5)% e N₂ (80±0,5)%. O fluxo da mistura reacional foi de 1,8 L/h. Os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa (Finnigam 9001) com detector de ionização de chama para análise dos compostos orgânicos e coluna empacotada do tipo Carbowax 20M de 3 m de comprimento e 1/8" de diâmetro, utilizando nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 1,5 L/h. O fluxo do hidrogênio e ar sintético foi de 0,9 L/h e 10,5 L/h, respectivamente. Mediu-se aproximadamente 10mg do catalisador na forma de pó, juntamente com 100mg de vidro moído. Depois do pré-tratamento, verificou-se a combustão do etanol, na presença de uma mistura de O₂ (20±0,5)% e N₂ (80±0,5)%.

Resultados e Discussão

No preparo dos OTPs, LaCoO₃, LaMnO₃ empregou-se um método de coprecipitação-oxidante, desenvolvido anteriormente por Barnard e colaboradores (17) para preparação de catalisadores LaCoO₃.

Na preparação das amostras em meio alcalino, devido à presença de hidróxido de sódio e hipoclorito de sódio como agente oxidante, obteve-se provavelmente LaBOH (B= Co, Mn) conforme descrito por Vydiasagar et al (18) como sendo o hidróxi-gel que posteriormente é desidratado, a vantagem deste método em relação a outros, é que a desidratação do gel formado é realizada a baixas temperaturas (60°C), devido à desidratação inicial em presença de acetona. Tal desidratação controlada de hidrogéis, usando água e um solvente miscível, já mostrou resultados positivos na obtenção de sólidos com elevadas áreas específicas. O deslocamento da água pela acetona em tal gel, permite uma diminuição da tensão superficial e origina uma menor força capilar, produzindo aglomerações mais fracas e mantendo a estrutura das partículas do hidróxido sob aquecimento, mais aberta. O resultado é um menor colapso durante a calcinação (19).

Foram preparadas três cobalitas de lantânio, com áreas específicas de 12, 27 e 44 m²/g e o LaMnO₃, com área específica de 38 m²/g. Estas diferentes áreas específicas para as cobalitas de lantânio, se devem a variações na temperatura e tempo de calcinação, sendo que os melhores resultados de área específica foram encontrados quando se calcinou a 400°C por 1h e a 600°C por mais 1h.

A figura 1 representa as análises térmicas das respectivas amostras. Pode-se observar que as amostras apresentaram picos endotérmicos a baixas temperaturas, que correspondem à eliminação de água fisissorvida.

Os picos existentes entre 300 e 400°C endotérmicos ocorrem pela possível decomposição de carbonato na superfície das amostras. Os picos exotérmicos a 550°C e 720°C para o LaCoO₃ e LaMnO₃, correspondem à decomposição do hidróxido e a conseqüente formação da estrutura cristalina.

Os OTPs a baixas temperaturas apresentam estrutura típica da perovskita, que pôde ser confirmada, comparando-se com os arquivos padrões JCPDS e com a literatura (20,21) sendo a estrutura do LaCoO₃ romboédrica de acordo com cartão 25-1060 e o LaMnO₃ ortorrômbica com excesso de oxigênio conforme o cartão 50-0297. No catalisador LaCoO₃, percebe-se um pico aqui representado por (*), referente ao óxido de lantânio (La₂O₃), o que pode indicar um excesso catiônico. A manganita de lantânio (LaMnO₃) não apresentou o pico de La₂O₃, possivelmente este óxido apresenta vacâncias catiônicas acompanhada por um excesso de espécies negativas de oxigênio. Este fato pode originar uma transição espontânea de 15-30% de Mn³⁺ a Mn⁴⁺ para reestabelecer a eletroneutralidade do sistema (7).

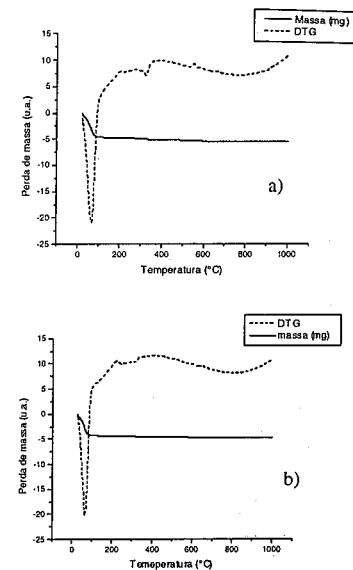


Figura 1. Termograma ATG-DTG dos catalisadores (a) LaCo₃ e (b) LaMnO₃.

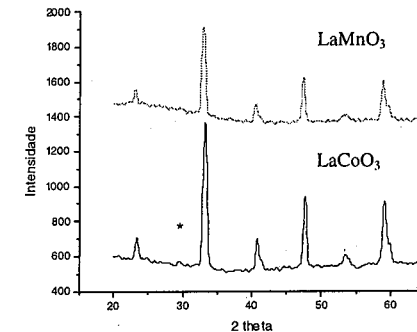


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores.

A caracterização da superfície dos catalisadores foi realizada por análise XPS com a utilização de C1s como referência. A Tabela 2 lista os valores das energias de ligação correspondentes para: O 1s, La 3d, Co 2p, Mn 2p. Vários trabalhos têm demonstrado que a maioria dos cátions está presente na forma trivalente (22,23).

Tabela 2. Resultados de XPS dos óxidos tipo perovskita.

Nível	LaCoO ₃ (eV)	LaMnO ₃ (eV)
O(1s)	529,8	536,5
	532,4	538,0
La(3d)	835,3	841,1
	838,8	845,0
B(2p)	779,9	649,1
	795,5	660,1
O/La	5,2	5,7
La/B	1,8	0,8
O/(La + B)	3,4	2,5

Sendo B o respectivo metal de transição

A análise dos dados para LaCoO₃-C referentes ao La 3d_{5/2} são registrados em 835,3 e 838,8 eV. Estes sendo muito semelhantes aos valores apresentados na literatura (24) para o óxido de lantânio puro (La₂O₃) em 834,4 e 837,8 eV, indicando que o lantânio provavelmente está presente na forma trivalente.

Os sinais em 779,9 e 795,5 eV correspondem ao Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2} respectivamente, típicos da presença de Co³⁺. De outro lado, a ausência de picos na região de 785 - 788 eV, é prova da inexistência de Co²⁺. Isto comprova a existência dos cátions em suas formas trivalentes.

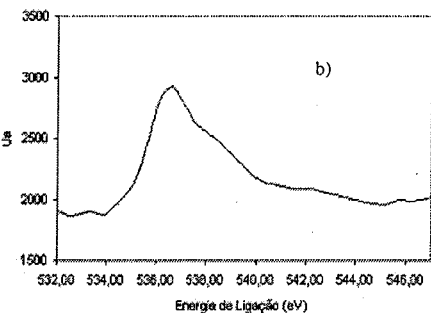
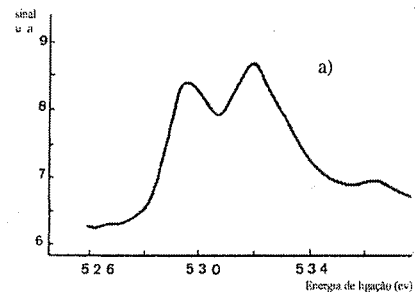


Figura 2. Espectro de XPS para o nível O 1s dos catalisadores (a) LaCoO₃ e (b) LaMnO₃.

O espectro XPS do catalisador LaCoO₃ (Figura 2a)

apresenta a deconvolução do pico O 1s em dois picos que correspondem a duas espécies de oxigênio. O pico de menor energia, 529,8 eV, pode ser associado com o oxigênio da rede, enquanto o de maior energia, 532,5 eV, pode ser associado a espécies de oxigênio adsorvido, embora esta fração contenha também oxigênio adsorvido. A fração do oxigênio adsorvido - adsorvido podendo ser representado pelas espécies O⁻ e OH⁻ (22).

Na literatura (22), os valores de energias correspondentes espécie de oxigênio O⁻ aparecem em 528,3 e 531,9 eV. O primeiro representando o oxigênio da rede e o segundo a parte adsorvida. Já no caso da espécie OH⁻, esses valores passam a 529,7 e 532,2 eV. Convém ressaltar a semelhança dos resultados de energia de ligação para a espécie OH⁻, com os apresentados nesse trabalho, indicando uma maior probabilidade da existência do mesmo.

No caso do catalisador LaMnO₃ (Figura 2b) a ausência do pico na região de maior energia indica apenas o envolvimento do oxigênio da rede. Alterações na estrutura cristalina do composto e também na sua estrutura eletrônica podem ser as responsáveis pelo deslocamento do pico de oxigênio para regiões de energias mais elevadas.

O Mn 2p apresenta três sinais correspondendo a Mn³⁺ (647,40 eV), Mn²⁺ (658,7 eV) e a presença de um pico, indicando a ausência de Mn²⁺.

É também conveniente comparar as informações da estequiometria obtida pelas medidas de XPS (Tabela 2). A razão atômica La /Co na superfície é de 1,8. Isto sugere a presença de excesso de lantânio ou deficiência de Co na superfície da cobaltita LaCoO₃. Alguns autores têm observado a presença de excesso de lantânio nas estruturas das perovskitas (La/Co >1). Tejuca e colaboradores (4) mencionaram a razão La/Co como sendo 1,2 no caso de catalisadores LaCoO₃, obtidos pela síntese com acetato. O caso mais pronunciado foi observado por O'Connell e colaboradores (22), que preparou a cobaltita através da precipitação das soluções de nitrato de cobalto e lantânio, com hidróxido de tetraetilamônio. Para este caso a razão La/Co foi de 4,26, evidenciando a presença de um grande excesso de lantânio na superfície. Este excesso de lantânio na superfície foi atribuído à formação de duas fases; uma correspondendo a perovskita pura e a outra formada por La/perovskita. Na primeira as vacâncias catiônicas são compensadas pela presença das vacâncias elevadas de cobalto e oxigênio. Na segunda as vacâncias catiônicas são compensadas pela presença de vacâncias aniônicas. Esta última sendo, cataliticamente, muito mais interessante.

De uma maneira geral, muitos autores têm considerado o sistema LaCoO₃ como estequiométrico. Por outro lado, o sistema é apontado como não-estequiométrico como é o caso do trabalho de Spinicci e colaboradores (25). Nos sistemas não-estequiométricos geralmente existe uma grande deficiência de lantânio na rede, que pode ser compensada pelo aumento na valência do metal do tipo B ou do oxigênio ou ainda pela criação

de vacâncias aniônicas.

Em nosso caso, pode se observar que a quantidade de íons lantânio é quase o dobro dos íons cobalto. Assim, poder-se-ia supor primeiramente a formação de uma cobaltita de lantânio estequiométrica juntamente com outros compostos a base de lantânio como, por exemplo, óxido de lantânio. Isto pôde ser comprovado pela difração de raios-x, na qual existe um pico referente ao óxido de lantânio.

Por outro lado, a razão La/Mn é de 0,79, sugerindo que a fase da manganita de lantânio não é estequiométrica e sim com deficiência em lantânio. Para manter o equilíbrio de cargas, a seguinte conversão pode ser considerada; Mn³⁺ → Mn⁴⁺. Esta transição é acompanhada pela geração de vacâncias catiônicas e pela presença de excesso de oxigênio. Taguchi e colaboradores (26) encontraram para o catalisador LaMnO₃, dependendo do método de preparação, razões La/Mn que variavam de 1,5 - 2.

A razão oxigênio-íon metálico total [O/(La + B)] no catalisador LaCoO₃ é aproximadamente igual a 3,4, em acordo com o resultado encontrado por O'Connell e colaboradores (22). Já no catalisador LaMnO₃ esta razão é de aproximadamente 2,5, ambas superiores a razão de 1,5 esperada caso a estequiometria fosse obedecida. Isto comprova que esses materiais possuem excesso de oxigênio. Este resultado comprova que o excesso de oxigênio no caso da cobaltita e da manganita caracteriza a formação de vacâncias catiônicas. Logo, estamos diante uma cobaltita com deficiência em cobalto e de uma manganita com deficiência em manganês. Entretanto a supremacia da quantidade de oxigênio não estequiométrico da cobaltita em relação a manganita pode indicar a presença de uma maior quantidade de vacâncias catiônicas no primeiro caso. Além disso, no caso da manganita, parte dessas vacâncias é minimizada pela transição Mn³⁺ → Mn⁴⁺.

Para obter informações sobre a redutibilidade das espécies em estudo e identificar a faixa de temperatura de redução dos catalisadores, foram realizadas análises de termoredução com programação de temperatura (TPR). O perfil dessas amostras é apresentado na figura 3.

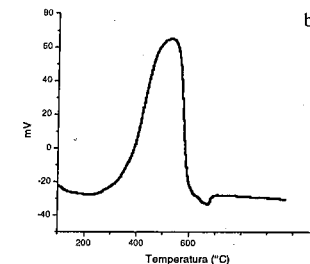
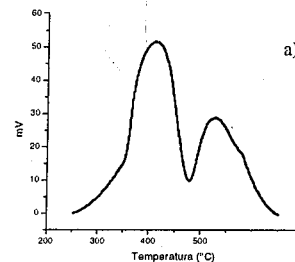
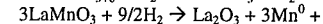
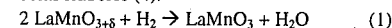


Figura 3. TPR dos catalisadores (a) LaCoO₃ e (b) LaMnO₃.

Na figura 3a referente a cobaltita de lantânio C, verifica-se que a redução deste catalisador ocorre em dois passos, sendo um de redução do Co³⁺ a Co²⁺ e outro de Co²⁺ a Co⁰.

No caso da manganita de lantânio, mostrado na figura 3b, observa-se a formação de um único pico e um considerável consumo de hidrogênio, talvez devido à um mecanismo de redução relativamente eficiente, já que nesta faixa de temperatura (aproximadamente 400 a 580°C) houve, aparentemente, uma completa redução do catalisador. A grandeza deste pico é devido à redução do oxigênio δ, não - estequiométrico, e uma posterior a redução do Mn³⁺, como foi averiguado por Tejuca e colaboradores (4).



As medidas de conversão do etanol a CO₂ para os catalisadores foram determinadas através da seguinte reação:

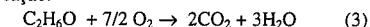


Tabela 3. Conversão de etanol a CO₂ para os catalisadores LaCoO₃ e LaMnO₃ de acordo com o aumento da temperatura.

Temperatura (°C)	Conversão (%)			
	Catalisador [área (m ² /g)]			
	LaCoO ₃ -A [12]	LaCoO ₃ -B [27]	LaCoO ₃ -C [44]	LaMnO ₃ [38]
200	1,2	0,9	0,9	3,5
220	1,3	1,7	4,7	6,0
230	2,5	2,9	9,2	14,8
240	3,9	6,0	94,0	26,7
250	13,8	13,4	97,3	100
260	90,0	92,0	97,3	100
270	92,0	94,6	97,3	100
300	100,0	100,0	100,0	100
310	100,0	100,0	100,0	100

Os resultados da oxidação do etanol a CO₂ relativa a

cada catalisador podem ser acompanhados na tabela 3. Constatou-se que a baixas temperaturas foram formadas pequenas quantidades de subprodutos, tais como: etileno, butadieno e acetona.

A baixas temperaturas como 200°C os catalisadores apresentam pouca conversão, sendo necessária uma temperatura mais elevada para que a oxidação seja iniciada. Entre 230° e 260°C há um brusco aumento da conversão total dos catalisadores LaCo₃ e LaMnO₃, que pode ser atribuído, sobretudo ao aumento da produção de CO₂, oriundo da oxidação total.

O catalisador LaMnO₃ apresenta-se como o mais eficiente para esta reação, visto que apresenta uma conversão de 97% em 250°C, enquanto os outros catalisadores apresentaram conversão próxima em temperaturas superiores a 300°C. Esta particularidade do catalisador LaMnO₃ pode ser atribuída a sua afinidade por espécies oxigenadas, conforme determinado por XPS.

Existem várias discussões sobre as atividades das perovskitas. Dentre as mais comuns destacam-se: estados de oxidação de íons de metais de transição, a quantidade de oxigênio não estequiométrico, a estrutura de defeitos da rede.

Na manganita de lantânio a transição de Mn³⁺ → Mn⁴⁺ é acompanhada pela geração de vacâncias catiônicas e pela presença de um conhecido excesso de oxigênio em relação à estequiometria necessária. O não aparecimento do pico exotérmico nas proximidades de 550 °C pode indicar que o mecanismo de oxidação e o processo de cristalização do LaMnO₃ são diferentes dos apresentados para o catalisador LaCoO₃.

Conclusões

Através do método de coprecipitação oxidante, conseguiu-se preparar óxidos do tipo perovskita, tais como: LaMnO₃ e LaCoO₃. Com pequenas variações no tempo e temperatura de calcinação das perovskitas, consegue-se obter amostras de diferentes áreas específicas, como é o caso das cobaltitas que apresentaram as seguintes medidas de áreas específicas: 12, 27 e 44m²/g. Desta forma, através das reações de oxidação do etanol, pode-se constatar que com o aumento da área específica das cobaltitas ocorre o aumento da conversão a CO₂. Observou-se alguns produtos derivados de uma combustão parcial do etanol, como o CO, etileno, o butadieno e a acetona, em pequenas quantidades, principalmente em regiões de temperaturas mais baixas.

A manganita de lantânio se apresentou mais eficiente que a cobaltita de lantânio, este comportamento pode ser devido à afinidade por compostos oxigenados, visto que se trata de uma perovskita não-estequiométrica com excesso de oxigênio.

Agradecimentos

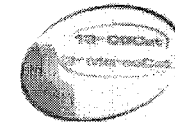
Ao apoio financeiro UENF e FAPERJ. As alunas R. C. A. de Oliveira e J. S. Ramos pela ajuda na realização dos testes catalíticos.

Referências Bibliográficas

1. L.G. Tejuca; J.L.G. Fierro *Catal. Rev.* 1992, vol. 34, n° 04, 431.
2. S. Douvartzides; P. Tsiakaras *Solid State Ion.* 2000, 136-137, 849.
3. J. Mizusaki; M. Mori; H. Takai; Y. Yonemura; H. Minamiue; H. Tagawa; M. Dokiya; H. Inaba; K. Naraya; T. Sasamoto; T. Hashimoto *Solid state ion.* 2000, 129, 163.
4. D. Kivana; J. Delval; J. Kirchnerova; J. Chaouki *Appl. Catal. A Gen.* 1997, 165, 171.
5. L.A. Isupova; S.V. Tsybuliya; G.N. Kryukoya; G.M. Alikina; N.N. Boldyreva; I.S. Yakovleva; V.P. Ivanov; V.A. Sadykov *Solid State Ion.* 2001, 141-142, 417.
6. H. Inaba; H. Hayasashi; M. Suzuki *Solid State Ion.* 2001, 144, 99.
7. J. Kremenec; J.M.L. Nieto; M.B. Tascón; L.G.J. Tejuca *Chem. Soc., Faraday Trans.* 1985 L, 81, 939.
8. L.G. Tejuca; J. L Fierro; J.M.D. Tascón *Adv. Catal.* 1989, 36, 237.
9. H. K. Lee; *Mat. Chem phys.* 2004, 77, 639.
10. K.K. Hansen; E.M. Skou; H. Christensen; T. Turek *J. Catal.* 2001, 199, 132.
11. S. Cimino; S. Colonna; S. Rossi; S. De; M. Faticanti; L. Lisi; J. Pettiti; P. Porta *J. Catal.* 2002, 205, 309.
12. K. S. Song; H. C. Cui; S.D. Kim; S.K. Kang *Catal. Today* 1999, 47, 155.
13. T.R. Ward; P. Alemany; R. Hoffman *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 7691.
14. S.V. Nguyen; V. Szabo; D. Trong On; S. Kaliaguine *Microp. Mesop. Mat.* 2002, 54, 51.
15. G. Saracco; F. Geobaldo; G. Baldi *Appl. Catal. B Environ.* 1999, 20, 277-288p.
16. Y. Wu; T. Yu; B.S. Dou; C.X. Wang; X.F. Xie; L.Z. Yu; S.R. Fan; Z.R. Fan; L. Wang *Catal. today* 1989, 120, 88-107p.
17. K.R. Barnard; K. Foger; T.W. Turney; R.D. Williams *J. Catal.* 1990, 265.
18. K. Vidyasagar; J. Gopalakrishnan; C.N.R. Rao *Solid State Chem.* 1985, 58, 29.
19. R.A. Dombro; W. Kirch *Eur. Pat. Application*, 1984, 110, 78.
20. S. Kaliaguine; S. Van Neste; A.V. Szabo; J.E. Gallot, Bassir; M.R. Muzychuk *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 209, 345.
21. S. Varma; B.N. Wani; N.M. Gupta *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 205, 295.
22. M. O'Connell; A.K. Norman; C.F. Hüttermann; M.A. Morris *Catal. Today* 1999, 47, 123-132p.
23. K. Tabata; Y. Hirano; E. Suzuki *Appl. Catal. A Gen.* 1998, 170, 245.
24. G. Sinquin; C. Petiti; J.P. Hindermann; A. Kiennemann *Catal. Today* 2001, 70, 183.
25. R. Spinicci; M. Faticanti; P. Marini; S. De Rossi; P. Porta *J. Mol. Catal.A: Chem.* 2003, 197, 147.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Epoxidação de *cis*-cicloocteno com *terc*-butilidroperóxido, usando Nb-MCM-41 silanizada como catalisador

Jean Marcel R. Gallo, Heloise de O. Pastore e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP – Brasil

jpgallo@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

Um novo, eficiente e simples método para preparar Nb-MCM-41 foi desenvolvido. A síntese foi feita à temperatura ambiente usando tetrametilortossilicato (TMOS), hidróxido de amônio (NH₄OH), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como agente direcionador, e niobato de potássio (K₈Nb₆O₁₉) como fonte de nióbio. Depois de calcinação, a Nb-MCM-41 foi silanizada usando hexametildisilazano (HMDS). Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica na região do UV-vis usando reflectância difusa. A Nb-MCM-41 calcinada e a silanizada foram testadas na epoxidação de *cis*-cicloocteno usando *terc*-butilidroperóxido como agente oxidante, à 353 K, dispensando o uso de solventes. O material silanizado conduziu a uma maior conversão e seletividade para o epóxido.

A new, efficient and simple method was developed for the synthesis of Nb-MCM-41. The synthesis was carried out at room temperature using tetramethylortossilicate (TMOS), ammonium hydroxide (NH₄OH), cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template and potassium niobate (K₈Nb₆O₁₉) as niobium source. After calcination, Nb-MCM-41 was silylated using hexamethyldisilazane (HMDS). The materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and diffuse reflectance UV-vis. The calcined and silylated Nb-MCM-41 were tested in the epoxidation of *cis*-cyclooctene using tert-butylhydroperoxide as oxidant at 353 K in a solvent-free reaction. The silylated material allowed higher conversion and better selectivity for cyclooctene oxide.

Introdução

Industrialmente há apenas dois métodos amplamente utilizados para a epoxidação de propeno e olefinas maiores. Eles diferem entre si no hidrocarboneto precursor do hidroperóxido (isobutano ou etilbenzeno) e, portanto, no álcool/que será o co-produto gerado pela redução do hidroperóxido. A ARCO opera com os dois processos, usando um catalisador homogêneo de molibdênio. A Shell opera apenas com o etilbenzeno, usando catalisador de titânio suportado em sílica. Mais recentemente, a ENICHEM desenvolveu a titânio silicilata (TS-1), que ao contrário da Ti/SiO₂ da Shell, tem uma superfície hidrofóbica o que permite a utilização de peróxido de hidrogênio 30% em água como oxidante (i). Deste modo, o interesse na pesquisa da atividade catalítica do nióbio na epoxidação de olefinas é gerar uma alternativa viável para os processos industriais que utilizam apenas titânio e molibdênio.

A MCM-41 contendo nióbio vem sendo pesquisada nos últimos 10 anos, mas poucas referências são encontradas na literatura (ii-v). Recentemente a atividade

da Nb-MCM-41 foi testada em reações de epoxidação de cicloexeno (vi,vii) e cicloocteno (v) levando a conversões moderadas. Neste último, as conversões foram comparadas com as da Ti-MCM-41, que mostrou ter atividades superiores.

Modificações na estrutura da Nb-MCM-41 podem ser feitas a fim de melhorar seu desempenho na epoxidação catalítica. Corma *et al.* (viii) mostraram que a Ti-MCM-41 silanizada com hexametildisilazano (HMDS) apresentou maior atividade catalítica em relação à calcinação. Portanto, neste trabalho, verificamos o efeito da silanização na atividade da Nb-MCM-41.

Experimental

Síntese da Nb-MCM-41

As peneiras moleculares Nb-MCM-41 foram sintetizadas baseadas em um procedimento de síntese desenvolvido em nosso grupo (ix).

Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, agente direcionador) foi dissolvido em uma mistura de hidróxido de amônio concentrado (NH₄OH 30% em

água) e água destilada juntamente com niobato de potássio ($K_8Nb_6O_{19}$). Após a solubilização, foi adicionada a fonte de sílica: tetrametilortossilicato (TMOS). A composição molar final da mistura foi: 1 Si : 0,12 CTMABr : 69 NH_4OH : 450 H_2O : 0,015 Nb. A mistura foi mantida sob constante agitação mecânica à 298 K por um período de 20 h. O pH da reação foi mantido em 11,5. O sólido formado foi filtrado, lavado exaustivamente com água até que o pH da água de lavagem fosse aproximadamente 7 e então submetido ao processo de calcinação sob fluxo de nitrogênio até atingir 813 K e subsequentemente por 12 h sob fluxo de ar sintético.

A silanização foi feita secando a Nb-MCM-41 calcinada sob vácuo à 523 K por 8 h, dispersando em tolueno e adicionando 3,5 mmol do agente silanizador hexametildisilazano (HMDS) por grama de Nb-MCM-41. A mistura foi agitada por 7 h sob refluxo (viii). Em seguida, o sólido foi filtrado e lavado com tolueno, acetona e álcool etílico para retirar o agente silanizador que não reagiu. O sólido foi seco ao ar durante uma noite.

A Nb-MCM-41 foi caracterizada através de difração de raios-X (difratômetro Shimadzu XD-3A radiação Cu $K\alpha$, velocidade de varredura de 2° min^{-1} , usando corrente de 30 mA e voltagem de 35 kV); espectroscopia eletrônica na região do UV-visível com reflectância difusa (espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645, usando $BaSO_4$ como branco); espectroscopia na região do infravermelho (espectrômetro Perkin Elmer 1600M-80, utilizando pastilhas de KBr, na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1}); análise elementar (Perkin Elmer modelo 2401).

Epoxidação do *cis*-cicloocteno sem solvente

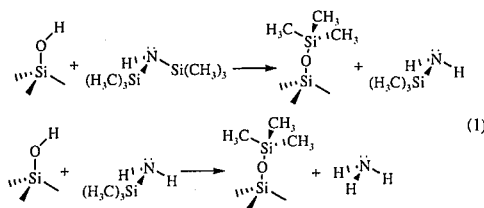
O procedimento usado foi baseado no descrito por Arnold *et al.* (x). A reação foi conduzida sob refluxo em banho de óleo usando um balão de vidro de duas bocas. Adicionou-se 10 mmol de *cis*-cicloocteno, 2,5 mmol de éter butílico (padrão interno), 15 mmol de terc-butilidropéroxido (TBHP 69,4% em ciclohexano) e 100 mg da Nb-MCM-41. Foi realizado também um experimento sem catalisador, o qual chamamos de branco. Foram tiradas alíquotas nas 10 primeiras horas da reação e depois em 24 e 48 h. As alíquotas foram analisadas em um cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890 Series II equipado com uma coluna capilar Ultra 2 (50 m x 0,2 mm, 0,33 μm de espessura do filme; reticulada com 5% de fenilmetilsilicone) e detector de ionização em chama. Os produtos foram quantificados usando uma curva de calibração obtida com soluções padrão. A conversão representa a porcentagem do cicloocteno convertido. A seletividade se refere a porcentagem do epóxido obtido em relação ao *cis*-cicloocteno convertido.

Resultados e Discussão

Síntese da Nb-MCM-41

O método de síntese realizado neste trabalho foi baseado em um desenvolvido anteriormente em nosso grupo de pesquisa (ix). Variamos, neste experimento, a fonte de sílica, usando agora TMOS ao invés de TEOS (tetraetilortossilicato), niobato de potássio em vez de oxalato amoniacal de nióbio e o hidróxido de amônio ao invés de TMAOH (hidróxido de tetrametilamônio).

A Nb-MCM-41 sintetizada foi calcinada. Parte dessa amostra foi silanizada usando HMDS, conforme a Equação 1.



A silanização torna a superfície da Nb-MCM-41 mais hidrofóbica, pois substitui grupos Si-OH por Si-O-Si(CH₃)₃. A análise elementar (CHN) mostrou que após a silanização 6,7% da Nb-MCM-41 era composta por carbono (referentes ao grupo Si(CH₃)₃), o que significa que para cada grama de Nb-MCM-41, há cerca de 0,084 g referentes a grupos CH₃.

Difração de Raios-X

As peneiras moleculares da família M41S, como a MCM-41, apresentam difratogramas de raios-X contendo um pico principal em baixo ângulo (em torno de $2\theta = 2^\circ$) e 3 outras reflexões de intensidade muito menor e que ocorrem abaixo de $2\theta = 10^\circ$. Esses quatro picos são referentes a ângulos de Bragg indexados aos planos de Miller 100, 110, 200 e 210 e a uma simetria P6 (xi,xii). De acordo com Sayari *et al.* (xiii), os canais do material assumem uma conformação hexagonal, de modo a manter constante a espessura das paredes e maximizar a superfície de interação surfactante:silicato. Os difratogramas de raios-X da Nb-MCM-41 como sintetizada, calcinada e silanizada são apresentados na Figura 1.

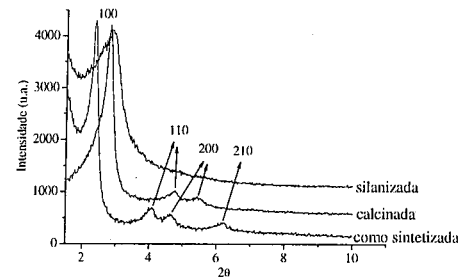


Figura 1. Difratogramas de raios-X das Nb-MCM-41: como sintetizada, calcinada e silanizada

Como pode ser observado na Figura 1, o difratograma de raios-X da Nb-MCM-41 como sintetizada apresenta os 4 picos referentes aos ângulos de Bragg. Após a calcinação, o pico referente ao ângulo de Bragg indexado ao plano de Miller 210 desaparece; isso é devido à perda de paralelismo dos canais da MCM-41 durante a calcinação. Além disso, o primeiro pico (mais intenso) se desloca para um valor de 2θ maior, o que significa uma redução no diâmetro do poro. No difratograma de raios-X da Nb-MCM-41 silanizada, observamos que apenas o primeiro e mais intenso pico se manteve; isso significa que embora a mesoporosidade se mantenha, há uma perda de ordenamento na estrutura hexagonal e no paralelismo dos canais.

Espectroscopia eletrônica na região do UV-visível com reflectância difusa

Para verificar se houve incorporação do nióbio na estrutura da peneira molecular ou formação de óxido, utilizou-se a análise de espectroscopia eletrônica na região do UV-vis com reflectância difusa.

Segundo Gallo *et al.* (v), o espectro de reflectância difusa na região do UV-vis de átomos isolados de nióbio, ou seja, coordenados à rede da peneira molecular, apresenta uma banda com máximo de absorção em 235 nm. O espectro de reflectância difusa do nióbio na forma de Nb_2O_5 apresenta uma banda com máximo de absorção 290 nm (xiv).

Na Figura 2 podemos observar que para todas as amostras observa-se a banda de nióbio isolado, embora nas amostras calcinada e silanizada observamos um alargamento da banda em 235 nm, o que significa a perda da simetria de coordenação do nióbio.

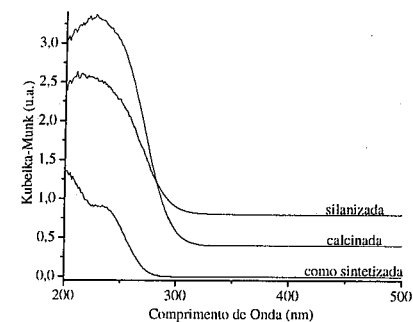


Figura 2. Espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das Nb-MCM-41: como sintetizada calcinada e silanizada

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros da Nb-MCM-41 não calcinada, calcinada e silanizada são mostrados na Figura 3. Todos os espectros possuem bandas em aproximadamente 3400 e 1630 cm^{-1} , região onde ocorrem, respectivamente, as absorções relativas ao estiramento e deformação da ligação O-H em silício (xv). No espectro da amostra não calcinada, observamos as bandas em 2921 e 2852 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H de grupos CH_3 e CH_2 do agente direcionador. Em 1488 cm^{-1} há picos sobrepostos que devem ser atribuídos à deformação CH_2 e N-H do íon amônio.

Na amostra silanizada, a banda em 2962 cm^{-1} é devido aos grupos CH_3 ligados ao silício, além das bandas em 1406 , 846 e 757 cm^{-1} , que são referentes ao grupo Si-(CH_3)₃ (xvi).

Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} há bandas referentes às vibrações fundamentais da rede da MCM-41, que tem como principais bandas os estiramentos das ligações Si-O-Si em 1050 cm^{-1} e Si-OH em 950 cm^{-1} (xvii). A banda em 457 cm^{-1} é característica de estruturas que contêm silício. Uma banda de baixa intensidade em 574 cm^{-1} é referente à estruturas organizadas e, como observado na Figura 3, é mais intensa para a amostra não calcinada, um pouco menos intensa para a amostra calcinada e quase desaparece na amostra silanizada, observação que concorda com os resultados dos difratogramas de raios-X.

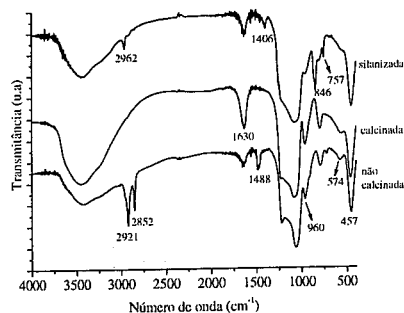


Figura 3. Espectros na região do infravermelho das Nb-MCM-41 não calcificada, calcificada e silanizada

Epoxidação do *cis*-cicloocteno

Recentemente estudamos o efeito da temperatura na epoxidação sem solvente de *cis*-cicloocteno usando Nb-MCM-41 como catalisador e *tert*-butilidropéroxido como oxidante, o que nos levou a escolher a temperatura de 353 K para realizar as reações nesse trabalho (xviii). A Figura 4 mostra a conversão na formação do óxido de cicloocteno em função do tempo de reação.

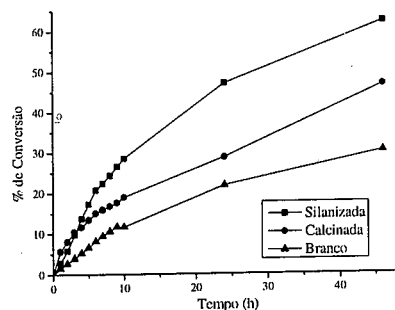


Figura 4. Gráfico de conversão em função do tempo para as reações de epoxidação de cicloocteno

Utilizando a Nb-MCM-41 silanizada, a conversão de cicloocteno é maior do que quando se usa a Nb-MCM-41 calcificada (após 48 h, as conversões foram de 63% e 45%, respectivamente).

A maior atividade da Nb-MCM-41 silanizada pode ser explicada pelo fato de que o produto da reação (óxido do cicloocteno) é polar, tendo uma afinidade maior pela superfície da Nb-MCM-41 calcificada (que tem um maior número de grupos -OH que a superfície da Nb-MCM-41 silanizada). Assim, o produto demora mais

para sair dos poros da Nb-MCM-41 calcificada, bloqueando os canais e favorecendo reações paralelas, como a abertura de epóxido ou a isomerização para cetona. Assim, a Nb-MCM-41 calcificada é praticamente desativada após 10 h de reação.

A seletividade das reações para o epóxido foi de 85% para o branco, 77% para a Nb-MCM-41 calcificada e 94% para a Nb-MCM-41 silanizada. Esses dados reiteram a afirmação anterior, de que na Nb-MCM-41 sem silanização o epóxido fica preferencialmente dentro dos canais do catalisador, facilitando reações posteriores. A seletividade de 94% para a Nb-MCM-41 silanizada pode ser considerada boa.

Conclusões

A Nb-MCM-41 foi obtida com bom ordenamento estrutural, o qual é diminuído após a silanização. Tanto na amostra calcificada quanto silanizada o nióbio está inserido na cadeia da MCM-41. A amostra silanizada se mostrou mais ativa que a calcificada na epoxidação do *cis*-cicloocteno, formando epóxido com maior seletividade.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro e à FAPESP (processo 03/09794-8) e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

- i. R.A. Sheldon in *Aspects of Homogeneous Catalysis* B. Cornils; W.A. Herrmann, Ed.; VCH, Weinheim, 1996, Vol. 1, 411-423.
- ii. M. Ziolk; I. Nowak *Zeolites* 1997, 18, 356.
- iii. M. Ziolk; I. Nowak *Catal. Lett.* 1997, 45, 259.
- iv. X. Gao; I.E. Wachs; M.S. Wong; J.Y. Ying *J. Catal.* 2001, 203, 18.
- v. J.M.R. Gallo; I.S. Paulino; U. Schuchardt *Appl. Catal. A: Gen.* 2004, 266, 223.
- vi. J. Xin; J.S. Suo; X.M. Zhang; Z.R. Zhang *New J. Chem.* 2000, 24, 569.
- vii. I. Nowak; B. Kilos; M. Ziolk; A. Lewandowska *Catal. Today* 2003, 78, 487.
- viii. A. Corma; M. Domine; J.A. Gaona; J.L. Jorda; M.T. Navarro; F. Rey; J. Perez-Pariente; J. Tsuji; B. McCulloch; L.T. Nemeth *Chem. Commun.* 1998, 2211.
- ix. J.M.R. Gallo; H.O. Pastore; U. Schuchardt *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise*, submetido.
- x. U. Arnold; R.S. da Cruz; D. Mandelli; U. Schuchardt *J. Mol. Catal.* 2001, 165, 149.
- xi. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leoniwicz, C.T. Higgins e J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- xii. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli e J.S. Beck; *Nature* 1992, 359, 710.

- xiii. A. Sayari; A. Chenite; Y. Le Page *Chem. Mater.* 1995, 7, 1015.
- xiv. T. Tanaka; H. Nojima; H. Yoshida; H. Nakagawa; T. Funabik; S. Yoshida *Catal. Today* 1993, 16, 297.
- xv. M.D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski; *J. Phys. Chem. Commun.* 1994, 100, 2178.
- xvi. B.C. Trasferetti, C.U. Davanzo, M.A. Bica de Moraes *Macromolecules* 2004, 37, 459.
- xvii. G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, A. Aboukais, C.F. Aissi, M. Guelton; *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2617.
- xviii. J.M.R. Gallo; I.S. Paulino; U. Schuchardt *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004, 154, 2945.



Estabilidad de catalizadores Ba,K/CeO₂, durante la combustión de hollín de diesel.

María Ariela Peralta*, Viviana Guadalupe Miit, María Alicia Ulla, Carlos Alberto Querini*

*aperalta@fiqus.unl.edu.ar

*querini@fiqus.unl.edu.ar

Instituto de Investigaciones en Catalisis y Petroquímica (INCAPE). Santiago del Estero 2654. Santa Fe. Argentina

Resumo-Abstract

El catalizador Ba,K/CeO₂ tiene buena actividad para la combustión del hollín de diesel. Se estudian los efectos de la alta temperatura, la presencia de agua y de SO₂, sobre las propiedades catalíticas para la combustión del hollín. Los catalizadores fresco y desactivado, son caracterizados mediante XPS, FTIR, XRD y pulsos de CO₂, y la actividad se mide mediante TPO. El Ba(22)K(7)/CeO₂ presenta la mejor actividad, con un máximo en el perfil de TPO de 380°C. La técnica de pulsos de CO₂ de alta frecuencia indica que hay una buena interacción entre este catalizador y el CO₂ a altas temperaturas. Este catalizador tiene buena estabilidad térmica y muy buena tolerancia al agua. Sin embargo, la presencia de altas concentraciones de SO₂ conduce a una rápida desactivación. La correlación encontrada entre el nivel de interacción de CO₂ con el catalizador y la actividad bajo diferentes estados del catalizador (temperatura, azufre, agua) sugiere que la oxidación del hollín podría ocurrir a través de un mecanismo que involucra la formación de intermediarios tipo carbonato.

Ba,K/CeO₂ catalysts have good activity for diesel soot combustion. The effects of high-temperature treatments, and the presence of water or sulfur dioxide on the catalytic properties for soot oxidation are studied. Fresh and deactivated catalysts are characterized by XPS, FTIR, XRD and High-Frequency CO₂ pulses, and the activity is measured by TPO. The catalyst with 22%wt barium and 7%wt potassium has the best activity, with a maximum in the TPO profile at 380°C, approximately. The high-frequency CO₂ technique indicates that there is a good interaction between this catalyst and the CO₂ at high temperatures. This type of catalysts have a good thermal stability and a very good tolerance to water. However, the presence of high concentrations of SO₂ leads to a fast deactivation. The correlation found between the level of interaction of CO₂ with the catalyst and the activity under different catalyst states (temperatures, sulfur, water) suggests that the soot oxidation could occur along a path that involves the formation of a carbonate-type intermediate.

Introducción

La eliminación de hollín proveniente de escapes de motores diesel, es un problema para el cual aún no se ha encontrado una solución completamente satisfactoria. Se debe lograr un sistema de filtrado eficiente, que retenga las partículas de muy pequeño tamaño generadas en el motor, evitando aumentos en la pérdida de carga del sistema de exhaustión por taponamiento del filtro. Para esto, una de las opciones más adecuadas es que se autorregeneren por combustión catalítica del hollín (1). Para esto, el catalizador debe tener actividad suficiente a la temperatura de los gases de escape. Por otro lado, el catalizador debe ser estable frente a aumentos de temperatura, presencia de vapor de agua, y presencia de SO₂. Hay muy pocas publicaciones acerca de la tolerancia al agua y al SO₂ de catalizadores para la combustión de hollín (2). Por otra parte, hay muchos

estudios acerca del efecto del SO₂ en la performance catalítica de catalizadores de tres vías. Se ha observado que el envenenamiento por SO₂ de catalizadores de tres vías ocurre principalmente a través de la formación de especies sulfato, afectando la capacidad de almacenamiento de oxígeno. Aunque las especies sulfato pueden oxidarse y reducirse en el mismo rango de temperaturas que el óxido de cerio, la velocidad de transferencia de oxígeno es menor (3). La formación de sulfatos ocurre principalmente cuando el óxido de cerio es expuesto a SO₂ a temperaturas superiores a 473 K en presencia de O₂ (4).

En trabajos previos se mostró que los catalizadores de K/CeO₂ presentan buena actividad para el quemado del hollín (5), funcionando mediante un mecanismo en el cual tanto el K como el soporte son necesarios (6). El K mejora el contacto efectivo entre el catalizador y el hollín,

al presentar alta movilidad. Es capaz de interactuar con el CO₂, producto de la combustión, a la temperatura de reacción. Por esto interviene en un mecanismo en el cual se forman intermediarios de tipo carbonato, que descomponen a la misma temperatura. El CeO₂ aporta con su capacidad redox, el oxígeno activado necesario para la oxidación.

La adición de Ba a estos materiales con el objetivo de funcionar adicionalmente como trampa de NO₂ ha sido estudiada (7). En este caso se analizó también el efecto de incluir Co en la formulación. Los nitratos formados en el catalizador Ba,K/CeO₂ son estables en He hasta 490°C, sin embargo, al incluir el Co en la formulación, la descomposición ocurre a temperaturas menores, del orden de 370°C.

En este trabajo se presentan resultados de la estabilidad de estos catalizadores a tratamientos térmicos, en presencia de vapor de agua, y en presencia de SO₂. Se estudia el efecto sobre la actividad para el quemado del hollín y sobre la capacidad de retención de NO₂. La actividad de los catalizadores se sigue por oxidación a temperatura programada, y se caracterizan por ensayos de pulsos de CO₂, DRX, XPS y FTIR.

Experimental

El catalizador se preparó por impregnación húmeda de Ba (22 %wt) y K(4%wt). Una fracción del catalizador es calcinada en flujo de aire a 400°C, otra a 700°C y otra a 800°C. Fracciones de estos catalizadores calcinados, se mezclaron mecánicamente con hollín en proporción catalizador-hollín igual a 20:1. Esta proporción ha sido usada típicamente para el ensayo de estos catalizadores.

Ensayos de Oxidación a Temperatura Programada (TPO). Esta experiencia se realiza para evaluar la actividad de los catalizadores, analizando el CO₂ desprendido, producto de la reacción de quemado del hollín con el catalizador. Aproximadamente 10 mg de la mezcla mecánica de catalizador con hollín se utilizan en los ensayos de TPO. Se usa una técnica modificada, en la cual los gases de salida se transforman cuantitativamente en CH₄ y éste se analiza con un FID (detector de ionización de llama). Detalles adicionales pueden verse en (8).

A los fines de analizar la estabilidad frente al agua y al azufre, los catalizadores se calcinaron en atmósferas de aire saturado en agua y de aire con SO₂ respectivamente. Posteriormente se mezclaron con el hollín y se realizó TPO. En las experiencias que aquí se reportan, se utilizó una concentración de 1000 ppm de SO₂.

Ensayos de Pulsos de CO₂. La experiencia consiste en enviar pulsos de CO₂ cada 10 segundos a temperaturas cercanas a las que ocurre la reacción de oxidación del hollín, por ejemplo 500°C, 400°C, 300°C, y realizar calentamientos in situ de la muestra a temperaturas altas,

por ejemplo 700°C, seguidamente de pulsos de CO₂. El tipo de señal obtenida da información acerca de la fuerza de interacción del CO₂ con el catalizador y de la dinámica de adsorción-desorción. Si el CO₂ no interacciona con el catalizador, la señal de salida es igual a la de entrada. A medida que la interacción aumenta, la amplitud de la señal de salida es menor. No obstante, si el CO₂ se adsorbe y desorbe en las condiciones del análisis, se obtiene una señal con menor amplitud que la entrada, pero con el mismo valor medio (9). Se ha propuesto que la reacción de oxidación de hollín procede a través de intermediarios tipo carbonato, para lo cual el catalizador tiene que tener la capacidad de adsorber-desorber el CO₂ en las condiciones de reacción (7).

Estudios en microbalanza. Fueron realizados en un equipo Cahn 2000 con el objetivo de estudiar la interacción del catalizador con NO + O₂. La muestra fue estabilizada a 70°C, punto en el cual se determinó el peso de la muestra (w). Luego, se alimentó una mezcla NO (4%) + O₂ (18%) (balance He), y la muestra fue estabilizada a 70°C en este flujo. Cuando se alcanzó un peso constante, la muestra se calentó hasta 490°C a 5°C/min, luego se mantuvo a esta temperatura por 10 minutos, y posteriormente se enfrió a 70°C. A esta temperatura la mezcla se cambió a He y se repitió el tratamiento térmico que se realizó con NO. Durante toda la experiencia se monitoreó el peso.

Ensayos de IR, XPS y DRX. Los catalizadores frescos y tratados con agua, SO₂ o tratados térmicamente, se caracterizaron por IR (espectroscopía infrarrojo), XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) y DRX (difracción de rayos X).

Resultados y Discusión

La Figura 1 resume resultados de actividad del catalizador Ba(22),K(7)/CeO₂ sometido a distintos ensayos de estabilidad. Se muestran los perfiles de TPO de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas (Fig. 1 A). Se puede ver que no hay cambio de actividad al calentar la muestra a 700°C comparada con la calcinada a 400°C, pero sí se observa una disminución de actividad al calentar a 800°C. En la Fig. 1 B se muestran los perfiles de TPO obtenidos con muestras de catalizador tratado en aire saturado en agua a temperatura ambiente. El tratamiento se realiza a 400°C. Se observa principalmente un ensanchamiento del perfil, pero no hay un corrimiento significativo ni sistemático hacia mayores temperaturas. El efecto del agua en este caso es de poca importancia. En la Fig. 1 C, se muestra el efecto del tratamiento en aire con SO₂, observándose un corrimiento muy importante del perfil a mayores temperaturas, lo que indica una desactivación casi total del catalizador.

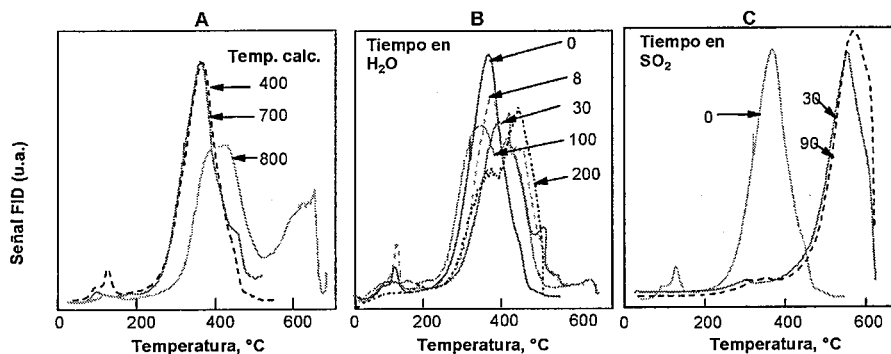


Figura 1: Perfiles de TPO de Ba(22)K(7)/CeO₂, mezclado con hollín, (A) efecto de la temperatura de calcinación; (B) efecto del tiempo de tratamiento en aire + H₂O; (C) efecto del tiempo de tratamiento en aire + SO₂

La Tabla 1 muestra los resultados de los análisis de XPS, del catalizador Ba(22)K(7)/CeO₂ sometido a diferentes tratamientos. Puede observarse que la relación

K/Ce disminuye de 2.2 a 0.6 al incrementar la temperatura de calcinación de 400 a 800°C, mientras que la relación Ba/Ce no se modifica. Dado que el K cumple un rol promotor indispensable para la buena actividad en

Tabla 1: Análisis XPS de B(22)K(7)/CeO₂ -

Temperatura Calcificación	Tratamiento	Ba/Ce	K/Ce	S/Ce	O/Ce	Energía Enlace			
						Ba	K	S	O
400°C		0.6	2.2	-	8.8				
400°C	8 hs air + H ₂ O	0.58	1.6	-	-				
400°C	100 h air + H ₂ O	0.6	1.9	-	-				
400°C	30 hs air + SO ₂	1	2.27	3.86	9.4				
400°C	90 hs air + SO ₂	0.8	2.2	3	11.2	780.3	292.1	168	531.2
						2.6	2.5	2.7	2.5
800°C		0.7	0.6	-	5.5	779.6	292.5	-	530.7
						2.4	2.4	-	4.2 ⁽¹⁾
800°C	32 hs air + H ₂ O	0.8	1.3	-	8.9	779.4	292.4	-	530.6
						2.3	2.2	-	4.1 ⁽¹⁾
800°C	90 hs air + H ₂ O	1.2	5	-	18.8	779.5	292.6	-	530.7
						2.3	2.3	-	3.7
K(7)/CeO ₂	14 hs air + SO ₂	-	1.6	2.3	9.2	-	292.4	168.5	531.5
700°C							2.1	2.5	2.4
CeO ₂	8 hs air + SO ₂	-	-	0.5	4.1	-	-	168.1	529.3
								2.9	4.6 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ dos picos superpuestos

la combustión de hollín, esta disminución en la composición superficial de K podría ser una de las causas de la desactivación mostrada en la Fig. 1 A.

La Figura 2 muestra el perfil de rayos X de la muestra calcinada a 800°C. En el gráfico puede observarse una fase que no estaba presente en el catalizador calcinado a 400°C. Esta fase es una perovskita BaCeO₃, de menor capacidad redox que el CeO₂. Dado que el K y el CeO₂ funcionan en forma sinérgica para la eliminación del

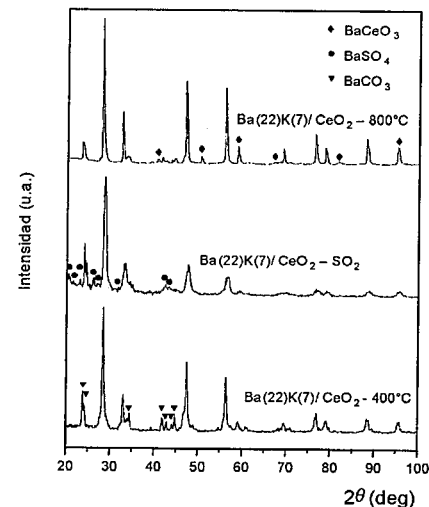


Figura 2: Espectros de DRX

hollín, la calcinación a 800°C que disminuye tanto la concentración superficial del K como la del CeO₂, conduce a una desactivación del catalizador. El tratamiento en aire húmedo produce una muy leve desactivación en el catalizador calcinado a 400°C, como se mostró en la Fig. 1 B, ensanchando el perfil de TPO. Los datos de XPS muestran que hay cambios muy pequeños en la relación K/Ce al aumentar el tiempo de tratamiento, por lo que esta leve disminución del K disponible en la superficie, puede conducir a una leve desactivación. El catalizador calcinado a 800°C, y luego tratado en agua a 800°C, presenta una desactivación significativamente mayor que la mostrada en la Fig. 1 A para el catalizador calcinado a 400°C (resultado no mostrado). Los datos de la Tabla 1, indican que para este catalizador, se produce un aumento significativo en la relación K/Ce al aumentar el tiempo de tratamiento en agua, y simultáneamente un aumento de la relación O/Ce, pasando de 5.5 a 18.8 a las 90 hs de tratamiento. Se remarca que esta muestra fue tratada a 800°C, por lo que en este caso se tiene un efecto combinado del agua y de la

temperatura. La hidroxilación de la superficie del CeO₂ causa el aumento de la relación O/Ce. Por lo tanto, se dispone de menor cantidad de CeO₂ para la reacción, y a pesar de aumentarse la relación K/Ce, como consecuencia o bien de la migración de K del interior a la superficie, o simplemente por un cambio aparente como consecuencia de la disminución de Ce, se observa una disminución de la actividad. Este resultado, muestra la importancia de mantener las dos funciones del catalizador en un balance adecuado, y el efecto sinérgico en esta reacción de las dos funciones: la alcalina formadora de intermediarios tipo carbonato, y la del soporte con propiedad redox aportando oxígeno reactivo. Iguales resultados se esperarían para el catalizador calcinado y tratado a 400°C, aunque con una cinética menor, consistente con el leve cambio de actividad.

El tratamiento en SO₂ produce un efecto muy negativo en la estabilidad. Los análisis de XPS indican que el azufre está presente en todas las muestras estudiadas: K/CeO₂, CeO₂, y Ba,K/CeO₂. La señal del azufre corresponde a sulfatos, siendo la relación S/Ce de aproximadamente 3 para el catalizador Ba,K/CeO₂. La señal del Ba en éste, a una energía de enlace de 780 eV, corresponde a sulfato de bario. El espectro de FTIR del K/CeO₂ tratado con SO₂ (no mostrado) indica presencia de K₂SO₄, y pequeños picos que corresponderían a Ce(SO₄)₂ (banda principal en la región 1000-1200 cm⁻¹).

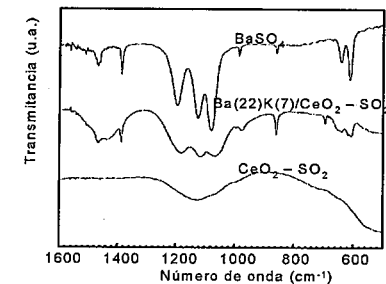


Figura 3: Espectros de FTIR

La Figura 3 muestra los espectros de BaSO₄, y de Ba,K/CeO₂ y CeO₂ tratados con SO₂. El espectro obtenido con el catalizador indica claramente la presencia del sulfato de bario, y en el caso del CeO₂ se muestra la banda generada por el Ce(SO₄)₂ en la región 1000 - 1200 cm⁻¹. Por lo tanto, todos los componentes presentes en la formulación del catalizador interactúan con el SO₂ a 400°C. La Figura 4 muestra las experiencias realizadas en la microbalanza, adsorbiendo NO₂ en catalizadores frescos, y en catalizadores tratados con SO₂. El catalizador fresco conteniendo potasio, adsorbe más NO₂ a temperatura ambiente que el catalizador sin K. El catalizador tratado con SO₂ pierde capacidad de adsorción

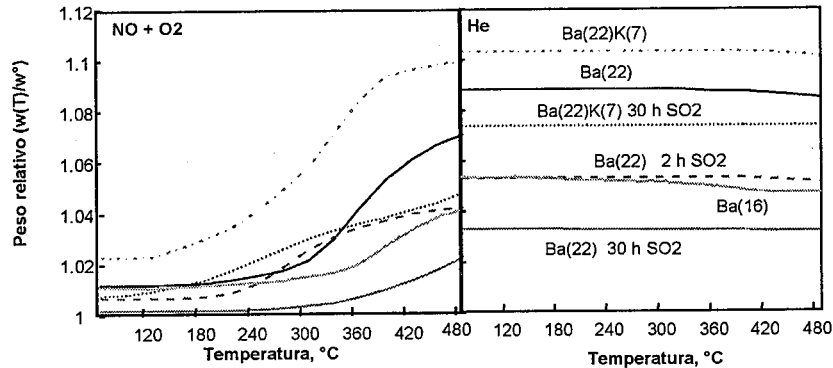


Figura 4: Efecto del SO₂ en la adsorción de NO_x en experimentos en microbalanza.

de NO₂, siendo el efecto mas notable en el catalizador sin promover. La caída en la capacidad de adsorción es aproximadamente del 2% para Ba(22)K(7)/CeO₂ y del 5% para Ba(22)/CeO₂, luego de las 30 h en presencia de SO₂. Esto sugiere que el K inhibe el efecto de desactivación del SO₂ respecto de la capacidad de retención del óxido de nitrógeno. La Figura 4 muestra también que la mayor pérdida en la capacidad de trampa de NO₂ ocurre en las primeras horas de tratamiento.

Conclusiones

El catalizador Ba(22),K(7)/CeO₂ presenta buena actividad para la eliminación de hollín de motores diesel. Su estabilidad térmica es buena hasta 700°C, pero presenta pérdida de actividad al tratárselo por encima de esta temperatura. Las posibles causas son la formación de una fase perovskita tipo BaCeO₃, y la disminución en la concentración superficial de K.

La estabilidad del catalizador calcinado a 400°C, en presencia de vapor de agua a 400°C es muy buena, aún en tratamientos de 200 h. En cambio, la presencia de SO₂ en la fase gas, produce una fuerte desactivación, debido a la formación de sulfatos de Ba, K, y Ce. No obstante, esta no es una desventaja significativa, dada la continua disminución en los niveles máximos de azufre permitidos en los combustibles diesel.

Referencias Bibliográficas

(1). P.Ciambelli, V. Palma, P.Russo, S.Vaccaro, *Catal. Today*, 2002, 75, 471

(2). R. Flouty, E. Abi Aad, S. Siffert, A. Aboukais, *Apply Catal. B: Environmental*, 2003, 46, 145

(3). S. Hilaric, S.Sharma, R.J.Gorte, J.M.Vohs, H.W.Jen, *Catal. Letter*, 2000, 70, 131

(4). T.Luo, J.M.Vohs, R.J.Gorte, *J.Catal.*, 2002, 210, 397

(5). E.E.Miró, F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catal. Today*, 1999, 53, 631-638

(6). M.L. Pisarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró *Catal. Today*, 2002, 75, 465-470

(7). V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.*, 2003, 220, 424-432

(8). S. C. Fung, C.A. Querini, *J. of Catal.*, 1992, 138, 240-254

(9). V.G. Milt, M.L. Pisarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Applied Catal. B: Environmental*, 2003, 41, 397-414

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO DE PALMA UTILIZANDO CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Bianca W. Rodrigues¹, Alex M. Constantino¹, Leonard G. Carvalho¹, Patrícia P. Britto¹, Fátima M. Z. Zotin², Donato G. Aranda¹ (*)

[1] Greentec, Laboratório de Tecnologias Verdes, Escola de Química, UFRJ, Cx. Postal 68542 CEP :21945970 - e-mail: donato@eq.ufrj.br

[2] Instituto de Química, UERJ

Resumo-Abstract

Biodiesel foi obtido pela esterificação de ácido graxo de palma com metanol utilizando catalisadores heterogêneos. Os maiores rendimentos foram encontrados para os catalisadores ácido polinaftaleno sulfônico e óxido de nióbio. Foi observada perda de atividade quando o ácido polinaftaleno sulfônico foi reutilizado. Para o óxido de nióbio, a conversão aumentou com a diminuição do diâmetro da partícula, indicando possíveis limitações difusionais. A substituição do metanol por etanol reduz a atividade para todos os catalisadores estudados.

Biodiesel was produced by esterification of palm oil fatty acid with methanol using heterogeneous catalysts. The best yields were obtained to polynaphthalene sulfonic acid and niobium oxide catalysts. The sulfonic naphthalene acid was reused and it was observed loss of activity. Niobium oxide catalysts showed higher conversions increased with smaller particle diameter probably due to diffusional effects. The changing of methanol by ethanol decreased the activity for all studied catalysts.

Introdução

A expectativa de diminuição das reservas de petróleo e os problemas ambientais relacionados às emissões de gases pelos motores movidos a combustíveis fósseis, têm incentivado a busca por combustíveis alternativos, visando principalmente à substituição do uso do óleo diesel em motores de combustão interna, com o intuito de diminuir as emissões de CO₂, entre outros aspectos.

Os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos, além de ácidos graxos, glicerol, fosfolipídios, água e outras impurezas. Mesmo os óleos refinados contêm quantidades pequenas de ácidos graxos livres e água. A alta viscosidade, a baixa volatilidade, a fraca capacidade de lubrificação, a formação de goma devido à oxidação e polimerização durante a estocagem, e a grande quantidade de resíduos de carbono após a combustão são os principais problemas para o uso direto destes óleos como combustível (1-3). Por essa razão, o desenvolvimento de derivados de óleos vegetais e de gorduras animais, que se aproximem das propriedades e desempenho dos combustíveis derivados do petróleo, tem sido amplamente estimulado (4).

Dentre as principais vantagens do uso do biodiesel como combustível alternativo, destaca-se o fato de ele ser biodegradável e não tóxico, assegurando manuseio e transporte seguros; possuir boa lubrificidade e poder aumentar a vida útil do motor; não conter sulfetos ou compostos sulfurados, contribuindo para a redução dos níveis de emissões de gases pelo motor; não conter aromáticos, reduzindo a emissão de particulados e problemas associados ao manuseio; poder ser produzido utilizando recursos locais, reduzindo a dependência em termos de importação de combustíveis e contribuindo para a geração de empregos no setor primário; poder ser utilizado em motores a diesel sem alteração no motor, e poder ser usado puro ou em misturas diesel/biodiesel. Além disso, a glicerina, sub-produto do processo de transesterificação de óleos vegetais, pode ser aproveitada na indústria farmacêutica e de cosméticos, e os rejeitos sólidos da extração de óleos vegetais podem ser utilizados como ração animal ou fertilizante;

Enfatiza-se que a queima de combustíveis obtidos a partir de fontes vegetais ou animais, não representa emissões líquidas de CO₂, estando de acordo com o

protocolo de Quioto. As emissões de dióxido de carbono, decorrentes destas fontes, são reabsorvidas pelas plantas no processo de fotossíntese, durante o crescimento das culturas. No caso do biodiesel metílico, no mínimo 78% do CO₂ é reabsorvido, enquanto para o biodiesel etílico esse percentual é de 100% (5).

Um dos processos mais utilizados para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis renováveis, é o processo de transesterificação. Este processo consiste na obtenção de ésteres (biodiesel) a partir de um óleo vegetal e um álcool em excesso (razão molar de, no mínimo, 1:3 óleo/álcool) na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (6). Outro processo de obtenção do biodiesel é a esterificação de ácidos graxos com um álcool na presença de catalisadores ácidos (7).

O mecanismo de reação de esterificação considera a reação de um ácido graxo com um álcool, produzindo éster e água. Por ser uma reação reversível, normalmente são utilizadas temperaturas acima de 200°C. A Figura 1 apresenta o mecanismo de reação de esterificação.

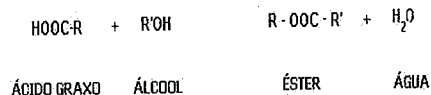


Figura 1: Reação de Esterificação

Em geral, a esterificação é utilizada para aumentar o rendimento da produção de biodiesel, quando o óleo vegetal ou gordura possuem acidez elevada. A esterificação pode estar associada, por exemplo, a uma etapa de refinação do óleo vegetal, ou seja, um processo de pré-esterificação para remoção de ácidos graxos livres e impurezas como fosfolipídios e polipeptídios.

Ácido sulfúrico foi utilizado como catalisador por Kawahara et al. (8) na etapa de pré-esterificação para redução da acidez do óleo de coco. O óleo refinado, contendo menos do que 0,5% de ácido graxo livre, foi posteriormente transesterificado com hidróxido de sódio para produção de biodiesel. Os ácidos graxos livres no óleo reagem com NaOH e água formando sabão e com isso diminuindo o rendimento da reação de transesterificação.

Apesar da catálise homogênea fornecer altos rendimentos de produção de biodiesel, esta possui uma série de complicações, tais como: grande gasto energético; dificuldade de separação do glicerol; geração de efluentes, tendo em vista a necessidade de remoção do catalisador ácido ou básico do produto final e a impossibilidade de reaproveitamento dos mesmos; e redução no rendimento, quando em presença de ácidos graxos livres e água, no caso específico da catálise básica.

Para aplicações industriais, o uso de catalisadores heterogêneos oferece uma série de vantagens sobre os catalisadores homogêneos, como por exemplo a possibilidade de viabilizar um processo contínuo de produção de biodiesel, minimizando custos de separação e purificação, pois não necessitam de uma etapa de neutralização e ainda podem permitir a reutilização do catalisador, aumentando a atratividade desse processo. Outra vantagem é que estes catalisadores não favorecem nem a saponificação e nem a corrosão. Contudo, em geral, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, em especial para álcoois de cadeias longas.

Furuta et al. (9) utilizaram catalisadores com características superácidas, como tungstênio suportado em zircônio-alumina (WZA), óxido de titânio sulfatado e zircônio-alumina sulfatado, na transesterificação de óleo de soja não refinado com metanol. A maior conversão foi encontrada para o WZA, que também catalisa reações de esterificação dos ácidos graxos livres no óleo, sendo o resultado encontrado acima de 40% a 200°C e 90% a 250°C após 20h de reação.

No Brasil já se encontra em operação uma fábrica de biodiesel com capacidade de 30 milhões de litros/ano usando catálise heterogênea (10,11).

No presente trabalho foi estudada a aplicação de catalisadores heterogêneos para a esterificação do rejeito da produção do óleo de palma, com o enfoque em um processo de produção de biodiesel.

Foi realizada uma comparação preliminar de catalisadores ácidos heterogêneos, tais como o óxido de níbio, ácido polinaftaleno sulfônico e zeólitas Beta, avaliando os efeitos do tipo de álcool; e do teor, forma e tamanho do catalisador na conversão, visando obter as condições mais apropriadas desta reação com catalisadores heterogêneos. Também se estudou a reutilização do ácido polinaftaleno sulfônico.

Experimental

Materiais

Para a produção do biodiesel foi utilizado um rejeito da produção do óleo de palma, rico em ácido graxo, aqui denominado ácido graxo de palma, composto por 1,2% de ácido láurico, 0,1% de ácido mirístico, 45,4% de ácido palmítico, 40,5% de ácido oleico e 11,1% de ácido linoleico (cedido pela Agropalma S.A.), metanol anidro e etanol anidro (Tedia). Os catalisadores heterogêneos comerciais estudados foram: duas zeólitas Beta comerciais (Zeolyst) com relação sílica/alumina (SAR) de 40 (A) e de 150 (B), dois óxidos de níbio nos formatos de lentilha, denominado PP, e pastilha, denominado PG (cedidos pela CBMM), e ácido polinaftaleno sulfônico sintetizado no laboratório.

Caracterização

A caracterização dos adsorventes estudados envolveu a determinação da área específica BET, a área de

microporos, o volume e o diâmetro de poros. As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de nitrogênio à temperatura do N₂ líquido (-193°C), em equipamento ASAP 2400 da MICROMERITICS. As amostras foram submetidas à degasagem sob vácuo (50 mtorr), a temperatura de 300°C por 1h.

Procedimento Experimental

Na síntese do ácido polinaftaleno sulfônico misturou-se polinaftaleno e H₂SO₄ e aqueceu-se em mufla sob atmosfera de nitrogênio, a 450°C por 12h. Em seguida, o ácido polinaftaleno sulfônico foi lavado com H₂O destilada, filtrado e seco a 150°C.

As zeólitas Beta e o óxido de níbio foram previamente calcinados a 300°C por 2h para remoção de água e outras impurezas, de acordo com as instruções do fabricante. Todos os catalisadores heterogêneos foram colocados em dessecador após a calcinação.

O processo foi realizado em um reator tipo autoclave de aço inoxidável (Parr 4842) com 600 mL de capacidade e equipado com um agitador mecânico, um controlador indicador de temperatura e um indicador de pressão. Para as reações de esterificação foram adicionados ao reator 307g do rejeito da produção do óleo de palma rico em ácidos-graxos e 149 mL de metanol. Antes do início do experimento, o catalisador (1 ou 2%) era adicionado ao álcool. Essa mistura era, então, aquecida com o reator fechado, sob agitação de 500 rpm, até a temperatura de 130°C (cerca de 40 min até a sua estabilização). O tempo de reação para todas as corridas foi de 60 minutos contados após a temperatura ter estabilizado. Foram retiradas alíquotas de 1,0 mL nos tempos de reação: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min.

Para as reações de esterificação com etanol foram adicionados ao reator 307g do rejeito e 215 mL de álcool. As demais etapas do procedimento foram idênticas às descritas acima.

Como comparação, foram apresentados os resultados obtidos usando catálise homogênea (ácido metano sulfônico). O procedimento para as reações de esterificação seguindo essa rota foi anteriormente descrito por Silva et al. (12).

No estudo do efeito da reutilização do catalisador no processo, após a primeira utilização, a mistura resultante foi decantada para separar as fases líquida e sólida. O sólido foi seco em estufa por 40 min, pesado na quantidade equivalente a 2% do rejeito e em seguida foi submetido a nova etapa de esterificação, mantendo a proporção inicial de 1:3 de ácido graxo: metanol. As condições operacionais foram as mesmas citadas anteriormente. O catalisador foi reutilizado por três vezes consecutivas.

Para a determinação da acidez, 0,5 g de cada alíquota foi dissolvida em 50 mL de etanol e titulada utilizando uma solução de 0,25 mol/L de NaOH e fenolftaleína como indicador, segundo prescrito pela norma americana ASTM D664.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 encontram-se os resultados relativos às propriedades texturais dos catalisadores estudados.

Tabela 1. Resultados de caracterização dos catalisadores.

Catalisador	S _{bet} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho de poro (Å)	SAR
Óxido de níbio (PP)	115	0,14	50,1	-
Óxido de níbio (PG)	80	0,12	60,1	-
Zeólita Beta A	453	0,25	-	40*
Zeólita Beta B	650*	-	-	150*

* fornecido pelo fabricante

Observa-se que os catalisadores possuem propriedades texturais bem distintas, com as zeólitas apresentando valores de área específica e volume de poros mais elevados, mas com diâmetro de poros menores (entre 7 e 8 Å). O óxido de níbio PP apresenta maior área específica que o PG que, por sua vez, apresenta o maior diâmetro de poros. O ácido polinaftaleno sulfônico não pode ser submetido a análise de área específica devido a problemas de degradação.

As conversões de ácido graxo em éster após 1h de reação encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado de conversão do ácido graxo

Catalisador	Forma	Conversão após 1 h (%)
Sem Catalisador		49
Ácido polinaftaleno sulfônico	Granulado fino (1 x 0,5 mm)	82
Óxido de Níbio PP	Lentilha (lascas finas) (1 x 0,1 mm)	82
Óxido de Níbio PG	Pastilha (5 x 3 mm)	75
Zeólita Beta A	pó	58
Zeólita Beta B	pó	52

Como se observa, o ácido polinaftaleno sulfônico e óxido de níbio em lentilhas (PP) apresentaram as maiores taxas de conversão para o intervalo de 1h. Por outro lado, as zeólitas Beta não tiveram um bom desempenho. Este comportamento pode estar associado ao tamanho dos poros dessas zeólitas, que pode ser um fator limitante (13). Além disso, água é um dos

subprodutos da reação e a zeólita é hidrofílica, o que interfere de forma negativa no processo (14).

Na Figura 2 apresenta-se o resultado de conversão do ácido graxo em função do tempo, para os catalisadores estudados e, como comparação, a curva obtida utilizando o ácido metano sulfônico (reação em fase homogênea, concentração de 0,1%), um dos mais promissores em sua categoria. Observa-se que para o tempo zero já existe uma conversão associada para todos os catalisadores. Isso ocorre pois a cronometragem do tempo inicia-se a partir do momento de estabilização da temperatura no interior do reator e, portanto, é razoável que uma certa conversão possa ocorrer durante o processo de aquecimento até a temperatura de reação.

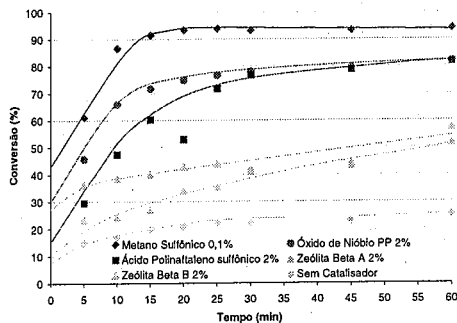


Figura 2: Conversão em função do tempo para catalisadores heterogêneos.

Nota-se que os melhores rendimentos obtidos com catalisadores heterogêneos não foram superiores ao observado com o catalisador homogêneo anteriormente estudado (12,15). Como já é reconhecido na literatura (12-16), os resultados obtidos usando catalise homogênea são normalmente melhores que os obtidos pela via heterogênea em termos de atividade catalítica. Apesar disso, os valores de conversão referentes ao óxido de níbio PP e ao ácido polinaftaleno sulfônico mostram-se interessantes uma vez que a catalise heterogênea apresenta uma série de vantagens em relação à homogênea como a maior facilidade na remoção e reutilização do catalisador, o que minimiza custos bem como a contaminação do produto.

Tendo em conta a diversidade de tamanho e forma dos catalisadores heterogêneos estudados, houve o cuidado de garantir que limitações difusionais externas não estivessem contribuindo. Segundo a literatura (13 e 17), a velocidade de agitação na faixa entre 300 – 1500 rpm não altera o percentual de conversão de forma significativa quando se trabalha com pó. Baseados nessa informação, optou-se por uma agitação intermediária, de 500 rpm, na realização dos experimentos, garantindo boa homogeneidade do sistema para os catalisadores em destaque na Figura 2.

A utilização de catalisadores de maiores dimensões é interessante do ponto de vista industrial. Testes preliminares nas mesmas condições anteriores foram realizados com o óxido de níbio apresentado em forma de pastilhas, denominado óxido de níbio PG. A Figura 3 apresenta os resultados de conversão utilizando ambos os Nb_2O_5 , PP e PG.

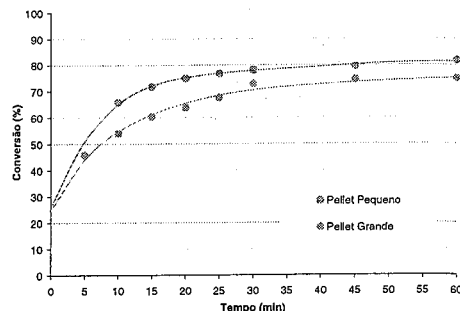


Figura 3: Influência do tamanho da partícula do catalisador na conversão.

Observa-se uma diferença razoável de desempenho, com o catalisador PP responsável pelas maiores conversões. Esse comportamento pode estar relacionado a problemas difusionais tanto externos, uma vez que, mantendo-se a agitação do meio, não se garantia as mesmas características hidrodinâmicas no interior do reator, e internos uma vez que a difusão interna pode ser limitante, como sugerido anteriormente para a zeólita Beta.

A conversão de ácidos graxos em ésteres aumenta com o aumento da concentração de catalisador até um limite, onde qualquer acréscimo não representa ganhos significativos no rendimento e, por outro lado, significa aumento de custos (18).

A Figura 4 apresenta uma avaliação inicial da influência do percentual de catalisador no meio reacional realizada com o ácido polinaftaleno sulfônico em dois teores, 1 e 2%, confirmando o relatado, ou seja, um aumento de concentração de catalisador promoveu um aumento da conversão ao longo do experimento. Outros experimentos serão realizados visando identificar o percentual mais favorável de catalisador para o sistema em estudo.

Outro aspecto abordado neste trabalho tratou da influência do tipo de álcool utilizado na reação. Os resultados apresentados nas Figuras 2 a 4 foram obtidos usando metanol, também o mais utilizado na literatura. Entretanto, com o Pró-Álcool sendo novamente incentivado e sendo o Brasil o maior produtor mundial de etanol, tendo ainda como vantagem o fato desse biocombustível ser 100% renovável, surge o interesse em desenvolver processos de obtenção de biodiesel a partir

do mesmo. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos usando o catalisador óxido de níbio PP, um dos mais promissores deste estudo.

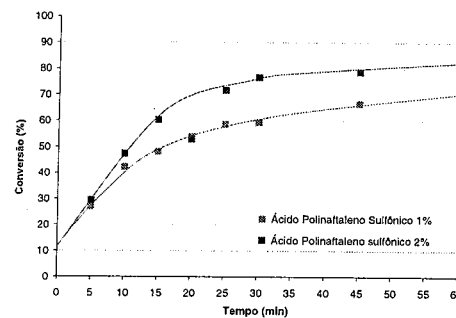


Figura 4: Efeito da concentração do catalisador.

Na Tabela 3 encontram-se os valores de conversão obtidos ao final de 1 h de reação, aqui também incluindo os resultados obtidos usando o ácido polinaftaleno sulfônico (1%) e o ácido metano sulfônico (0,1%, fase homogênea) como catalisadores.

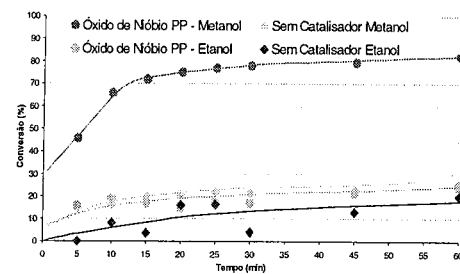


Figura 5: O efeito do álcool na reação de esterificação.

Tabela 3. Resultado da Conversão do Ácido Graxo com Metanol e Etanol

Catalisador	Metanol	Etanol
Sem Catalisador	49	20
Ácido polinaftaleno sulfônico 1%	68	44
Óxido de Níbio PP 2%	82	24
Óxido de Níbio PG 2%	75	18
Ácido Metano Sulfônico 0,1% (Homogêneo)	93	85

Segundo a literatura (13), em geral, as reações com etanol possuem velocidades mais baixas que as reações utilizando metanol e os resultados obtidos confirmaram esse aspecto para os catalisadores aqui estudados. Também se observa que essa queda é mais drástica quando se usa catalise heterogênea. Mesmo os catalisadores heterogêneos mais promissores para a esterificação com metanol apresentaram rendimentos muito inferiores ao catalisador heterogêneo na esterificação com etanol.

Assim, a atividade dos catalisadores heterogêneos é muito dependente do tipo do álcool: para cadeias lineares a atividade diminui com o aumento da cadeia, devido à diminuição da polaridade, o que reduz a ativação da molécula e a produção de biodiesel (19).

A manutenção da atividade do catalisador também é de extrema importância para as aplicações industriais. Assim, é fundamental avaliar a possibilidade de reutilização de um catalisador na reação de esterificação em estudo. Para tanto, foram realizados testes preliminares visando avaliar o desempenho de um catalisador usado sequencialmente no processo, sem um procedimento de regeneração intercalado. Os resultados deste estudo que utilizou o ácido polinaftaleno sulfônico como catalisador é apresentado na Figura 6.

Conforme esperado, houve uma desativação importante do catalisador após sucessivas utilizações. Isso ocorreu em função do envenenamento dos sítios ativos possivelmente pelos próprios produtos da reação preferencialmente adsorvidos nos mesmos, que podem retardar a adsorção do reagente (20), inclusive pela água, subproduto da reação, que inibe o sistema. Esses sítios, que não se auto-regeneraram durante o processo, acarretam a queda de atividade observada.

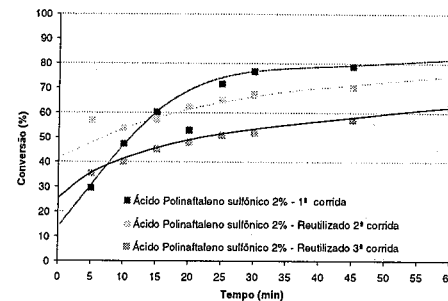


Figura 6: Efeito da reutilização do catalisador.

Nota-se que a primeira desativação reduz o rendimento de, aproximadamente, 82% para 74% (queda de 10%). A segunda reutilização atingiu apenas 62% de conversão (queda de 16% em relação à primeira reutilização e de

24% em relação ao catalisador virgem). Etapas posteriores envolverão o estudo de técnicas de regeneração, no caso, aquecimento e lavagem com vários tipos de solvente, acompanhados de novo estudo de reutilização.

A realização deste trabalho proporcionou uma avaliação preliminar de diferentes aspectos da reação de esterificação de ácido de graxo de palma com catalisadores heterogêneos. Foi realizada uma seleção de catalisadores potenciais para esta reação e destacados aspectos importantes de processo como os efeitos da concentração do catalisador e da natureza do álcool, bem como evidenciadas dificuldades associadas à difusão interna e desativação dos catalisadores.

Para finalizar, as diferenças de conversões observadas (Figura 2), estão associadas principalmente às características estruturais e físico-químicas inerentes aos catalisadores estudados. Nesse aspecto, uma avaliação química da superfície dos mesmos, com ênfase nas propriedades ácidas, poderia contribuir de forma significativa na compreensão desses resultados. Essa seria uma proposta de continuidade deste trabalho.

Conclusões

No presente estudo foram utilizados diversos catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel a partir de ácido graxo de palma e metanol.

Foi observado que problemas difusionais podem ter um efeito significativo no processo e devem ser analisados com cautela inclusive para orientar a seleção do catalisador que deverá apresentar diâmetros de poros suficientemente grandes para evitar limitações difusionais.

Também foi verificado que o aumento da concentração do catalisador eleva o rendimento, sendo necessário um estudo mais aprofundado no tocante a determinação da concentração ótima, considerando a relação rendimento e custo.

O tipo de álcool usado no processo também se mostrou determinante para se alcançar bons rendimentos. Nas mesmas condições operacionais, a produção de ésteres etílicos é inferior à produção de ésteres metílicos, tendo em vista a menor ativação do etanol. Assim, o metanol foi o mais indicado quando catalise heterogênea é utilizada, confirmando o observado na literatura.

Finalmente, foi realizado um estudo de reutilização do catalisador usando o ácido polinaftaleno sulfônico (virgem) que apresentou rendimentos de 82%. Observou-se que o procedimento de reutilização acarretou problemas de desativação ao longo das corridas. Nesse caso, nenhum procedimento de regeneração foi adotado, o que sugere uma avaliação futura nesse sentido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CBMM e a Zeolyst pela doação dos catalisadores utilizados neste estudo.

Referências Bibliográficas

- H. Basu; M. Norris, US patent 5 525 126, 1996; *Chem. Abstr.* 1996, 554, 167.
- T. Foglia; L. Nelson, US patent 5 713 965, 1998; *Chem. Abstr.* 1998, 508, 463.
- F. Ma; M. Hannab *Bioresource Technology*, 1999, 70, 1-15.
- H. Fukuda; A. Kondo; H. Noda, *J. of Biosc. and Bioeng.* 2001, 92 (5), 405-416.
- F. RIBEIRO; *Biodiesel: Será o Combustível do Futuro?*, Conjuntura e Planejamento - SEI BA, 2003, 122, 26-31
- M. Diasakou; A. Louloudi; N. Papayannakos, *Fuel*, 1998, 77 (12), 1297-1302.
- L. Jeromin; E. Peukert; US patent 4 698 186, 1987; *Chem. Abstr.* 1987, 554, 174.
- Y. Kawahara; T. Ono; US patent 4.164.506, 1979; *Chem. Abstr.* 1978, 554, 167
- S. Furuta; H. Matsuhashi; e K. Arata; *Catalysis Communications*, 2004, 5, 721 - 723.
- D. A. G. Aranda, O. A. C. Antunes; WO2004096962, 2004.
- D. A. G. Aranda, O. A. C. Antunes; PI0301103-8, 2003.
- T. M. Silva; P. P. Britto; L. G. Carvalho in Anais do XV COBEQ - A engenharia química e o crescimento sustentável, 2004
- I. K. Mbaraka; D. R. Radu; V. S. Lin, *J. Catal.* 2003, 219, 329-336.
- J. Stelzer; M. Paulus; M. Hunger; *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 22, 1-8
- W. L. Faria; L. M. Carvalho; N. M. Júnior in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catalise, 2003, Vol 2, 943-946.
- I. Díaz; C. Márquez-Alvarez; F. Mohino; *Journal of Catalysis*, 2000, 193, 295-302.
- H. Kim; B. Kang; M. Kim, *Catalyst Today*, 2004, 93, 315-320.
- H. T. R. Teo; B. Saha; *Journal of Catalysis*; 2004, 228, 174-182.
- F. R. Abreu; D. G. Lima; E. H. Hamú; *Journal of Molecular Catalysis - A: Chemical*, 2004, 209 (1-2), 29-33.
- L.D. Câmara, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro/CT/EQ, 2001.



13º Congresso Brasileiro de Catalise
3º Congresso de Catalise do Mercosul



Estudio de la desactivación de Co- y Pt,Co-Mordenita en la RCS de NO_x con CH₄.

Laura Gutierrez^a, María A. Ulla^a, Eduardo A. Lombardo^a, Juan Pablo Bortolozzi^a, Andrea Feser^a, Anita Kovács^b, Ferenc Lónyi^b, József Valyon^b

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2829,(3000) Santa Fe, Argentina.

^b Institute of Surface Chemistry and Catalysis, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Science, Hungary 1055.

e-mail: lgutier@fiqus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

La actividad catalítica de Co- y Pt,Co-mordenita para la RCS de NO_x con metano decrece cerca de 50% luego de un período prolongado en reacción con 10% de agua. Los resultados de adsorción de N₂, DRX y espectroscopia Raman sugieren que la pérdida de actividad no estaría asociada a la desaluminización de la zeolita ni a la formación de grandes cantidades de Co₃O₄. Los espectros de adsorción de piridina revelaron una significativa concentración de sitios ácidos Brønsted y Lewis en los sólidos frescos. La acidez Brønsted se asoció a los grupos OH de la mordenita formados a partir de la disociación heterolítica del agua debido al campo eléctrico alrededor de los iones Co²⁺. Durante la reacción ambas especies ácidas decrecen fuertemente. Esta caída de acidez se debería a la migración de los iones Co²⁺ hacia posiciones más ocultas de la estructura zeolítica, no accesibles para la piridina y coordinados a los átomos de oxígeno de la red. Los espectros DRIFT de adsorción de N₂ a alta presión y los resultados de TPR de H₂ brindaron más evidencias sobre la asociación de la desactivación con el proceso de migración de los cationes activos.

Co- and Pt,Co-mordenite catalysts were found to lose about 50% of their initial NO-reduction and CH₄-oxidation activity during a long catalytic NO_x-SCR test. Adsorption capacities for N₂, X-ray diffraction, and Raman spectroscopic results suggest that the activity loss cannot be explained by either mordenite dealumination or extensive Co₃O₄ formation. Infrared spectra of the adsorbed pyridine showed that fresh catalysts have strong Brønsted and Lewis acidity. The Brønsted acidity was attributed to bridging OH groups of the mordenite, formed from H₂O by heterolytic dissociation in the electric field around the Co²⁺ ions. During the catalytic reaction, a large fraction of both kinds of acid sites was lost. The drop of acidity and catalytic activity was explained by migration of the Co²⁺ ions to lattice positions where the ion is not accessible by pyridine and is co-coordinated by framework oxygen atoms only. High-pressure DRIFTS spectra of adsorbed N₂ and H₂-TPR results provided additional evidence of the connection between the deactivation and cation migration processes.

Introducción

El agregado de un segundo metal a Co-zeolitas promueve la conversión de NO a N₂ en la RCS con metano y disminuye el efecto del agua sobre la desactivación de los catalizadores (1-4). En esta reacción el agua es un producto abundante de la combustión y a elevadas temperaturas (mayores a 500°C) su rol en la desactivación de los sólidos es importante. Esto limita el uso de estos materiales zeolíticos.

La necesidad de resolver este problema, llevó a muchos investigadores a estudiar el origen (naturaleza) y

mecanismos que llevan a estos catalizadores a perder actividad (5-8).

Budi y Howe (5) propusieron que la desaluminización es la causa principal de la desactivación irreversible de Co-Mor. Mientras que Pieterse y colaboradores (6-7) reportaron que las causas de pérdida de la actividad de Co,Pd-zeolitas (MOR, FER, BEA, ZSM5), además de la desaluminización de la zeolita, son la formación de óxidos metálicos y pérdida de la dispersión.

Boix et al. (8) caracterizaron Co- y Pt,Co-ZSM5 luego de exponer los catalizadores 16 h en corriente húmeda de reacción. Concluyen que durante este período en el

catalizador monometálico (Co-ZSM5) se forman Co_3O_4 y Co_2O_3 , siendo el primero un buen combustor del metano (9), reduciendo la formación de N_2 . En Pt,Co-ZSM5, sin embargo, una fracción de Co^{2+} en posiciones de intercambio migra hacia sitios altamente coordinados en la matriz, mientras que otra fracción forma especies Co_3O_4 dispersas.

Recientemente, estudiamos la localización del cobalto y su interacción con el Pt en Pt,Co-MOR empleando técnicas como TPD-NO, TPR y adsorción de N_2 variando la presión (10). Con el objetivo de estudiar la desactivación de estos catalizadores, en este trabajo se profundiza la caracterización de los sólidos frescos y usados sumando las técnicas de adsorción de piridina y determinación de volumen de poros con N_2 a -197°C .

Experimental

Preparación de catalizadores

La zeolita base Na-MOR (Zeolyst Si/Al=6,5) se intercambió con Co ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), siguiendo el procedimiento descrito en (11) y se obtuvo Co-MOR. Luego sobre una alícuota de este sólido monometálico se intercambió Pt con una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, para producir Pt,Co-MOR. En la Tabla 1 se informa el contenido de Pt, Co y Na de cada muestra determinada por AA. El sólido monometálico se pretrató en O_2 8 h, a 400°C con rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. El bimetalico se calentó en O_2 hasta 350°C a $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, con isoterma de 2 h, y luego se redujo en H_2 a 350°C por 1 h.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Las experiencias se llevaron a cabo en un equipo Okhura TP-2002 S con TCD y gas reductor 5% H_2 en Ar y velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los sólidos (0,1g) se pretrataron en Ar puro hasta 500°C con velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Evaluación catalítica

Se usó un equipo de flujo con un reactor de cuarzo de 6 mm de DI y los gases se cuantificaron mediante un espectrómetro FTIR Mathson Genesis II con celda de gases con ventana de BrK en serie con el reactor. La composición de la corriente reaccionante fue $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000\text{ppm}$, $[\text{O}_2] = 2\%$, $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, el balance se completó con He, GHSV=6500 h^{-1} .

Volumen de poros

Los catalizadores se trataron en O_2 8 h, a 450°C y luego se determinaron las isotermas de adsorción de N_2 a -196°C con un equipo BET convencional.

Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas se obtuvieron con un equipo XD-D1 Shimadzu operando a 35 kV y 40 mA. La velocidad de barrido fue $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ en el rango 2θ de 5 a 50° .

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtuvieron con un instrumento TRS-600-SZ-P Jasco Laser Raman equipado con CCD con detector refrigerado con N_2 líquido a $-$

120°C . La fuente de excitación fue la línea 514.5 nm de un Spectra 9000 Photometrics Ar laser. La potencia del laser se estableció en 30 mW.

Adsorción de piridina

Las especies formadas en la superficie de los catalizadores luego de la adsorción de piridina se monitorearon con un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 5PC y una celda de gases con ventanas de BrK y una manta calefactora para tratamiento in situ. Las pastillas ($7-11\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) se calentaron en vacío hasta 400°C a $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ con una isoterma de 1 h. Se enfrió hasta temperatura ambiente y se tomó el espectro de esta muestra activada. Luego se calentó hasta 150°C y se puso en contacto con 5 Torr de vapor de piridina durante 5 min., se enfrió hasta 100°C y se evacuó a esta temperatura durante 30 min. Se repitió la experiencia con etapas de evacuación a 200, 300 y 400°C . Los espectros obtenidos luego de cada etapa se tomaron con 256 scans y una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron por diferencia con el de la muestra activada.

Adsorción de N_2 - DRIFT

Se usó el mismo espectrómetro Nicolet 5PC equipado con un sistema de espejos para reflectancia difusa COLLECTOR™ II y una celda DRIFT de alta presión y temperatura Spectra-Tech, Inc. Los sólidos se calentaron in situ en flujo de He ($50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 400°C y se mantuvo esta temperatura durante 1 h, se enfrió en el mismo flujo hasta temperatura ambiente y se tomó el espectro. Las muestras bimetalicas se redujeron a 350°C en flujo de H_2 y se enfrió con He hasta temperatura ambiente antes de obtener el espectro correspondiente. Luego las muestras se pusieron en contacto con 9 bar de N_2 y se tomaron los espectros. Los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron por diferencia de ambos espectros.

Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra los datos catalíticos obtenidos luego de 10 h de reacción a 500°C y con agregado de 10% de agua. La conversión de NO a N_2 con Co-MOR disminuyó un 54% y 40% con Pt,Co-MOR, mientras que para ambas muestras la caída de conversión de CH_4 a CO_2 resultó un 42%. La selectividad ($S = (\text{C}_{\text{NO}_x} / 2\text{C}_{\text{CH}_4}) \times 100$, C_{NO_x} y C_{CH_4} corresponde a la conversión de NO_x y CH_4 respectivamente), y de la muestra bimetalica se mantuvo en 22% pero la de la monometálica disminuyó 25%.

Se obtuvieron los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) de los sólidos frescos y usados de ambos catalizadores. Los consumos se detallan en la Tabla 2.

El catalizador Co-MOR fresco presentó tres zonas de reducción: (I) un pico a 321°C asociado con la reducción de Co_3O_4 ($\text{H}_2/\text{Co}=0.01$); (II) un máximo a 695°C atribuido a Co^{2+} en posiciones de intercambio (10-12); y

(III) zona de reducción que comienza a 800°C atribuido a la reducción de Co^{2+} intercambiado en sitios más internos de la estructura. El catalizador usado presentó un aumento en la reducción de la zona (I) ($\text{H}_2/\text{Co}=0.03$) con disminución de la temperatura máxima, esto sugiere que durante la reacción se formó una pequeña cantidad de Co_3O_4 . La zona (II) sufrió un corrimiento hacia mayor temperatura, conservando el consumo de H_2 .

El perfil obtenido sobre el catalizador bimetalico fresco presentó un máximo a 262°C correspondiente a la reducción completa del Pt^{2+} , descartándose la presencia de especies de cobalto en esta zona de baja temperatura. El segundo pico, con máximo en 558°C corresponde al Co^{2+} intercambiado en la zeolita, el corrimiento hacia menor temperatura se debe al efecto promotor del Pt sobre la reducibilidad del cobalto. La muestra bimetalica usada presentó un pequeño pico de reducción a 245°C , sugiriendo la formación de Co_3O_4 durante la reacción. El consumo del segundo pico, con máximo en 635°C , resultó similar al correspondiente a la muestra fresca.

Tabla 1. Composición y actividad catalítica

Catalizador ^b	Co (%)	Pt (%)	Na (%)	Tratamiento	C_{NO_x} (%)	C_{CH_4} (%)	S^c (%)
Co-MOR (O_2 , 400°C)	2.74	-	2.45	Fresco	24	100	12
				Usado	11	61	9
Pt,Co-MOR (H_2 , 350°C)	2.70	0.54	1.75	Fresco	42	97	22
				Usado	25	57	22

^a Condiciones de reacción: $[\text{NO}] = [\text{CH}_4] = 1000\text{ ppm}$, $[\text{O}_2] = 2\%$, $[\text{H}_2\text{O}] = 10\%$, balance He. GHSV: 6500 h^{-1} , $T = 500^\circ\text{C}$. Tiempo en reacción: 10 h.

^b Entre paréntesis se detallan los pretratamientos.

^c Selectividad (%): $(\text{C}_{\text{NO}_x} / 2\text{C}_{\text{CH}_4}) \cdot 100$.

Tabla 2. Consumo de H_2 y volumen de poros de los catalizadores frescos y usados.

Catalizador	Tratamiento	H_2/Co , ($T_{\text{máx}}$, $^\circ\text{C}$) ^a		Vol. Poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
		Pico 1	Pico 2	
Co-MOR	Fresco	0.01 (321)	0.21 (695)	0.155
	Usado	0.03 (300)	0.23 (705)	0.127
Pt,Co-MOR	Fresco	0 (262) ^b	0.37 (558)	0.155
	Usado	0.009 (245) ^b	0.39 (635)	0.143

^a (μmol de H_2 / μmol de Co), entre paréntesis temperatura máxima del pico.

^b Se descontó el consumo de H_2 correspondiente a la reducción del Pt^{2+} .

En los difractogramas de RX no se observó diferencia entre los catalizadores frescos y usados.

El volumen de poros resultante en cada muestra se informa en la Tabla 2, y se observa que su disminución fue mayor en Co-MOR que en Pt,Co-MOR, es decir 18% y 8% respectivamente. Esta podría deberse a cierto nivel de desaluminización que produciría un leve bloqueo de los canales zeolíticos.

Los espectros Raman (Fig. 1) indican la formación de Co_3O_4 en la Co-MOR usada (señal en 690 cm^{-1}), mientras que en el espectro de Pt,Co-MOR se observa la presencia de un halo, sugiriendo la formación de nanocristales de óxidos de cobalto (14). Los espectros de las muestras frescas no presentaron esta señal.

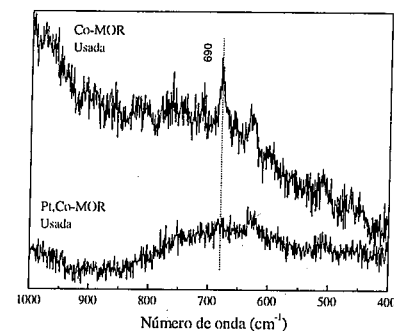


Figura 1. Espectros Laser Raman de Co-MOR y Pt,Co-MOR usados.

Boix et al. (8) observaron que sobre la matriz ZSM-5 la caída de conversión de NO se debe a la presencia de Co_3O_4 como especie mayoritaria en la Co-ZSM-5 y a la migración de Co^{2+} hacia sitios más ocultos dentro de la matriz en la Pt,Co-ZSM5. Sin embargo, en nuestros catalizadores la formación de Co_3O_4 luego de la reacción, cuantificado por TPR (Tabla 2) y detectado por Raman (Fig. 1), es muy baja. De esta manera, podríamos decir que la estabilidad de las especies de cobalto depende de la estructura del soporte zeolítico y que en nuestras muestras la pérdida de actividad no está totalmente asociada a la formación de estas especies.

La adsorción de piridina resultó de interés para analizar la acidez de estos catalizadores y los cambios que se produjeron luego de la reacción húmeda prolongada. La banda a 1544 cm^{-1} se asignó al ion piridinio asociado a los sitios Bronsted (Br) y la banda a 1450 cm^{-1} a la piridina coordinada con los sitios Lewis (Le). La intensidad de las bandas, Br y Le, disminuyen a medida que aumenta la temperatura de evacuación en las cuatro muestras (Co-MOR y Pt,CoMOR frescas y usadas). En la Figura 2 se muestran los espectros correspondientes y se indican las áreas integradas de ambas bandas medidas a 200°C . La intensidad de estas

bandas es mucho menor en los sólidos usados. En el caso de Co-MOR la caída de sitios Br y Le corresponde a un 45%, mientras que en la Pt,Co-MOR al 80%. Debe notarse que la caída significativa de sitios ácidos, tanto Br como Le, en ambos catalizadores usados es indicativo de la movilidad de los iones Co^{2+} hacia sitios no accesibles para la piridina.

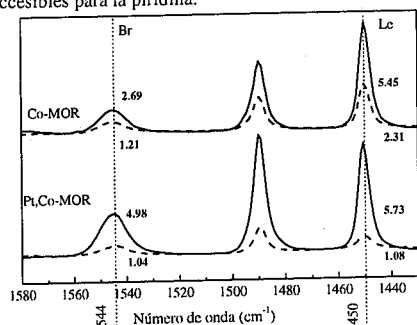


Figura 2. Espectros de adsorción de piridina obtenidos a 200°C sobre Co-MOR y Pt,Co-MOR. Temperatura de adsorción: 150°C.— frescos, ---- usados.

El espectro de IR de adsorción de N_2 obtenidos a 9 bar, se muestran en la Figura 3. En esta se marcan las bandas que componen la envolvente ν_{NN} . Las frecuencias de adsorción de nitrógeno son las mismas en todos los casos, lo que sugiere que tanto el agregado de Pt como el tratamiento con agua no modifican los sitios catiónicos de adsorción de la molécula de N_2 . El hombro en la banda 2337 cm^{-1} corresponde al N_2 adsorbido en Co^{2+} en los sitios de intercambio de la zeolita. El pico a 2331 cm^{-1} se atribuye a la adsorción sobre Na^+ en el canal principal de la mordenita, y el hombro a 2335 cm^{-1} al Na^+ cercano a los "side pockets" (10).

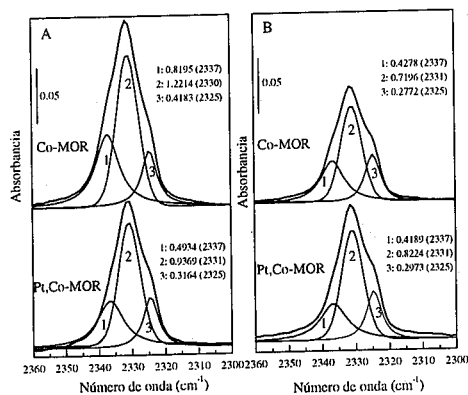


Figura 3. Área integrada de los espectros DRIFT de adsorción de N_2 (9 bar). Entre paréntesis banda característica. (A)

Catalizadores frescos. (B) Catalizadores usados.

De la comparación de la banda a 2331 cm^{-1} en las muestras frescas surge que en el catalizador Pt,Co-MOR, la interacción $\text{N}_2\text{---Na}^+$ es menos intensa que en la Co-MOR por lo tanto la concentración de Na^+ en esta última sería mayor que en la primera (Pt,Co-MOR), y esto es coincidente con el análisis químico (Tabla 1). Teniendo en cuenta que ambos sólidos contienen cantidades similares de Co y que la contribución de sitios Pt es pequeña, se espera que el defecto en Na^+ en al muestra bimetalica se compense con protones provocando un aumento en los sitios ácidos Br. Efecto que se confirma con las medidas de adsorción de piridina, la señal a 1544 cm^{-1} para la muestra Pt,Co-MOR es mas intensa (Fig. 2).

La pérdida de sitios Br en ambos catalizadores luego del test catalítico sugiere que el catión en su nueva posición pierde sus ligandos O^{2-} u OH^- y se coordina con la red zeolítica, generándose nuevos sitios Le a los que la piridina no puede asociarse pero sí la molécula de N_2 (Fig. 3). La intensidad de las bandas de las muestras usadas decrecen, indicando que los sitios de adsorción disminuyeron o que los cationes se han movido hacia sitios donde el campo eléctrico es más débil para la adsorción del nitrógeno. La caída más significativa se presentó en la intensidad de la banda correspondiente a las especies $\text{N}_2\text{---Co}^{2+}$ (2337 cm^{-1}), y esta fue más importante en Co-MOR que en Pt,Co-MOR (Fig. 3). Este último resultado es consistente con los datos catalíticos (Tabla 1), es decir, la desactivación es mayor en la Co-MOR que en la Pt,Co-MOR.

Conclusiones

La desactivación de estos catalizadores sometidos durante 10 h. a 500°C en corriente reaccionante con 10% de agua, no estaría principalmente asociada a la formación de especies óxidos de cobalto que favorecen la combustión del metano. La disminución en el volumen de poro nos sugiere que el bloqueo de los canales por desaluminización no es importante. La pérdida significativa de acidez Br y Le indicaría que la principal causa de desactivación de los catalizadores estudiados es la migración de Co^{2+} hacia posiciones de intercambio más ocultas, esto también lo confirman las medidas de adsorción de N_2 . La disminución de sitios activos accesibles sería entonces la principal causa de pérdida de actividad.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al programa Húngaro-Argentino que hizo posible este proyecto conjunto. Los participantes argentinos agradecen a la UNL, CONICET y ANPCyT por el soporte financiero otorgado. Los autores húngaros agradecen a la Hungarian Research

Fund (OTKA Nos.: M 36939 y T 043552) por el apoyo económico brindado.

Referencias

1. M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashi, E. Kikuchi, *Catal. Lett.* **1996**, *42*, 185.
2. L. Gutierrez, A. Boix, J.O. Petunchi, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *194/195*, 169.
3. M. Ogura, S. Koge, M. Hayashi, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, *L213*.
4. F. Bustamante, F. Córdoba, M. Yates, C. Montes, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *234*, 127.
5. P. Budi, R.F. Howe, *Catal. Today* **38** (1997) 1075.
6. J.A.Z. Pieterse, R.W. Van den Brink, S. Booneveld, F.A. De Bruijin, *Appl. Catal. B: Env.* **2002**, *39*, 167.
7. J.A.Z. Pieterse, R.W. Van den Brink, S. Booneveld, F. A. De Bruijin, *Appl. Catal. B: Env.* **2003**, *46*, 239.
8. A. Boix, E.E. Miró, E.A. Lombardo, M.A. Bañares, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* **2003**, *217*, 186.
9. A. Boix, E.A. Lombardo, *resultados no publicados*.
10. P. Praserthdam, N. Mongkolsiri, P. Kanchanawanchkun, *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 191.
11. M. A. Ulla, L. Gutierrez, E. A. Lombardo, F. Lónyi, J. Valyon, *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *277*, 227.
12. L. Gutierrez, A. Boix, J.O. Petunchi, *J. Catal.* **1998**, *179*, 179.
13. L. Gutierrez, A. Boix, J. O. Petunchi, *Cat. Today* **1999**, *54*, 451.
14. X. Wang, H. Chen, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. B: Env.* **2000**, *26* L227.
15. M. Fernández García, A. Martínez Arias, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4063.



Estudo cinético da degradação de BTX pelo processo de Fenton.

Elaine Regina Lopes Tiburtius*, Patricio Peralta-Zamora e Alexandre Emmel

Tecnotrater (Grupo de desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de resíduos), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná - Caixa Postal 19081 - CEP: 81531 - Brasil - Tel: 3613176
eltibur1@química.ufpr.br.*

Resumo-Abstract

No presente trabalho descrevem-se os principais resultados obtidos em um estudo de degradação fotoquímica de BTXs, espécies freqüentemente associadas a episódios de contaminação envolvendo petróleo e derivados. Utilizando-se os sistemas Fenton, foto-Fenton UV e UV-A excelentes resultados foram alcançados. Dentre estes, destaque deve ser dado ao sistema Fenton assistido por radiação UV-A, que permitiu completa degradação de BTXs em tempos de reação de 5 min. Espécies transientes de caráter fenólico são geradas no decorrer do processo e que podem ser eliminadas em maiores tempos de tratamento. Nas condições experimentais utilizadas uma capacidade de mineralização média foi observada (30%), o que implica o acúmulo de subprodutos alifáticos.

In this work the main results of a photochemical degradation study of BTXs are described, species that are frequently associated to environmental pollution derived from petroleum and combustible spills. Using Fenton and UV and UV-A photo-Fenton processes very promissory results were achieved. Especially remarkable the high efficiency of the UV-A assisted Fenton process, which reached total degradation of BTX in reaction times of 5 min. Transient phenolic species are generated during the process, which are eliminated at high reaction times. At the assayed experimental conditions the observed mineralization was 30%, fact that imply the accumulation of aliphatic subproducts.

Introdução

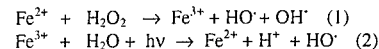
A contaminação de aquíferos por compostos orgânicos tem sido um problema mundial. O vazamento em tanques subterrâneos de estocagem de combustíveis, disposições inadequadas de resíduos, e acidentes durante transportes e refino de petróleo, são as maiores fontes da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo (1).

Uma vez ocorrido um derramamento, uma pequena fração dos hidrocarbonetos vai se dissolvendo na água subterrânea, formando uma pluma de contaminação. Benzeno, tolueno e xilenos (BTX), hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina, têm solubilidade relativamente alta na água ($\approx 150-1800 \text{mgL}^{-1}$) (2). Dentre estes, o benzeno representa a maior ameaça a saúde da população, uma vez que ele é altamente tóxico e pode causar câncer (3). Além disso, a gasolina comercializada em nosso país pode conter até 25% de etanol. O etanol presente na gasolina aumenta a solubilidade dos BTX em água por efeito de cosolvente, fato que agrava ainda mais o problema da contaminação. A presença do etanol

também provoca efeitos negativos em processos convencionais de tratamento (por exemplo, bioremediação). A preferencial degradação do etanol por microorganismos e o consumo dos aceptores de elétrons são os principais problemas apontados em sistemas de atenuação natural (4).

Na busca de processos alternativos que possam destruir completamente compostos orgânicos, surgem várias tecnologias e dentre estas podemos destacar os processos oxidativos avançados. Os processos oxidativos avançados têm grande potencial de destruição de compostos orgânicos, alcançando a completa mineralização em CO_2 e H_2O . A degradação do poluente orgânico ocorre de forma não seletiva e principalmente pela reação com radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$). Dentre as várias formas de produção de radicais hidroxilas, destacam-se os sistemas Fenton, fundamentados na reação entre íons ferrosos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os íons ferrosos catalisam a

decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando na geração de radicais hidroxilas (equação 1)



A combinação de peróxido de hidrogênio, Ferro(II) e radiação ultravioleta ou UV-A proporciona o chamado sistema foto-Fenton (equação 2). Este sistema produz duas vezes mais radicais hidroxilas para cada H_2O_2 inicialmente decomposto, quando comparado ao processo Fenton convencional (5). A grande vantagem de sistemas como estes é a possibilidade do uso da luz solar, viabilizando a aplicação comercial para o tratamento de poluentes (6).

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a capacidade do sistema de Fenton e foto-Fenton na degradação de soluções aquosas contendo BTX.

Experimental

Materiais

Benzeno (Biotec), tolueno (Merck) e xilenos (Merse) foram usados sem tratamento prévio em solução aquosa de 20mgL^{-1} . As soluções aquosas de H_2O_2 (10%*m/v*), foram preparadas a partir de uma solução estoque a 50%, gentilmente fornecida pela Peróxidos do Brasil Ltda. Soluções de Fe^{2+} foram preparadas a partir de uma solução de 1000mgL^{-1} de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Tratamento Fotoquímico

Os estudos de degradação foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (300mL de capacidade) (Figura 1), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125W, inserida dentro da solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação UV) ou vidro pyrex (radiação UV-A). O processo de Fenton foi conduzido no escuro. Em todos os casos alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e submetidas à análise.

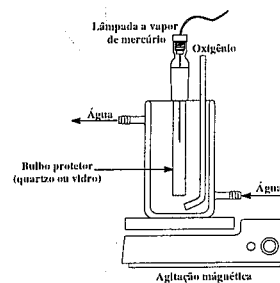


Figura 1. Reator fotoquímico convencional.

Controle Analítico

As concentrações de benzeno, tolueno e xilenos, foram determinadas por cromatografia gasosa (sistema headspace), utilizando um cromatógrafo da Varian, modelo CP 3800 equipado com detector de ionização de chama e coluna DB 624 (6% cianopropilfenil, 94% dimetilsiloxano). Determinações de fenóis totais foram realizados via método colorimétrico, fundamentado na reação de Folin-Ciouceau.

O carbono orgânico presente na amostra foi determinado por um analisador de carbono orgânico total (COT) da Shimadzu modelo VCPH. A curva de calibração foi feita a partir de uma solução padrão de bifalato de potássio.

Resultados e Discussão

Estudos preliminares de otimização de cada um dos sistemas em estudo foram realizados por meio de planejamento fatorial, utilizando-se a degradação do benzeno como resposta analítica. As variáveis estudadas foram: concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 .

Uma vez encontradas as melhores condições de degradação, foram realizados estudos de degradação envolvendo soluções aquosas contendo BTX. Para avaliar diferenças entre estes processos, utilizou-se a determinação de fenóis totais como ferramenta de análise. Este controle analítico é bastante conveniente, uma vez que dados da literatura revelam que durante a degradação do benzeno radicais hidroxilas adicionam-se ao anel aromático formando intermediários fenólicos (5,7,8). Tendo em vista que a aeração resulta em aumentos significativos na velocidade de degradação durante o processo de Fenton (9), o fluxo de oxigênio durante o processo de degradação também foi investigado neste trabalho.

Os resultados obtidos durante a degradação dos BTX pelo processo Fenton com e sem oxigenação são apresentados na Figura 2.

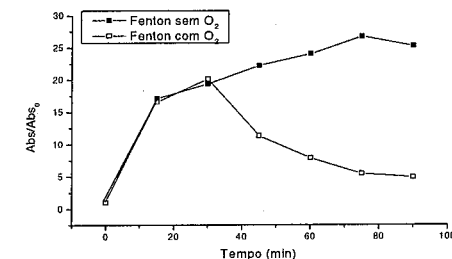


Figura 2. Variação da concentração (Abs/Abs₀) de fenóis totais durante a cinética de degradação dos BTX pelo processo de Fenton. $\text{BTX}=20 \text{mgL}^{-1}$; volume=250mL; Fe^{2+} : 10mgL^{-1} ; H_2O_2 : 100mgL^{-1} ; pH:3

* eltibur1@química.ufpr.br

É possível observar que na ausência de oxigenação, o sistema Fenton leva à geração de intermediários fenólicos, os quais permanecem em tratamentos de até 90 min. Na presença de oxigênio, os derivados fenólicos são degradados com elevada eficiência, em função da formação de radicais superóxido (ROO[•]) que decompõem facilmente (10).

A degradação de BTXs por processos foto-Fenton pode ser avaliada a partir dos resultados apresentados na Figura 3. Observa-se que os processos assistidos por radiação ocorrem de maneira significativamente mais rápida, com pouca influência da oxigenação. Esta melhora pode ser explicada pela rápida evolução de Fe³⁺, o qual, nas condições experimentais, encontra-se em uma forma que absorve fortemente radiação UV e UV-A (Fe(OH)²⁺) (11). As discretas diferenças observadas entre os sistemas UV e UV-A representam uma clara vantagem do processo, uma vez que permite prever elevada eficiência de sistemas operados com luz solar.

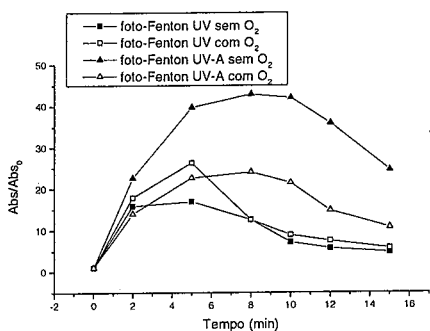


Figura 3. Variação da concentração (Abs/Abs₀) de BTXs durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo de Fenton. BTX=20mgL⁻¹; volume=250mL; Fe²⁺: 10mgL⁻¹; H₂O₂:100mgL⁻¹; pH:3

Monitorando o processo de degradação por cromatografia gasosa (Figura 4), foi possível verificar degradação praticamente completa dos BTXs, em tratamentos de 5 min. Nestas condições, as formas fenólicas e o peróxido de hidrogênio são também eliminados em uma grande extensão.

A capacidade de mineralização do sistema foto-Fenton UV-A foi monitorada por determinações de carbono orgânico total, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 5. Observa-se que, mesmo que os BTXs sejam removidos com elevada eficiência, a mineralização não supera o valor de 30%. Este comportamento pode ser devido ao acúmulo de subprodutos de caráter alifático (ácidos carboxílicos de cadeia curta, como: oxálico e acético), típicos produtos da degradação de grandes moléculas (12). A mineralização dos BTXs via processo

foto-Fenton UV-A mostra uma cinética de pseudo primeira ordem, com uma constante de velocidade (K) de $4,83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

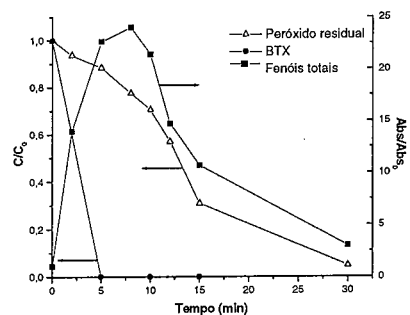


Figura 4. Variação da concentração (Abs/Abs₀) de BTXs durante a cinética de degradação dos BTXs pelo processo de foto-Fenton. BTX=20mgL⁻¹; volume=250mL; Fe²⁺: 10mgL⁻¹; H₂O₂:100mgL⁻¹; pH:3

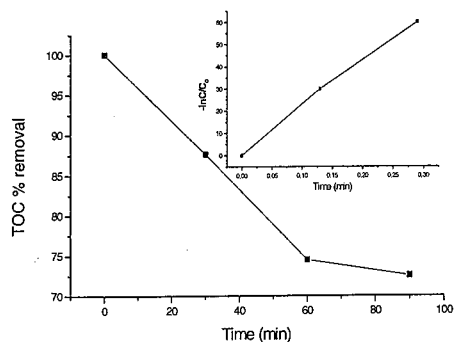


Figura 5. Remoção (%) Carbono Orgânico Total (COT) durante a degradação pelo sistema foto-Fenton UV-A. E regressão linear $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (min). BTX=20mgL⁻¹; volume=250mL; Fe²⁺: 10mgL⁻¹; H₂O₂:100mgL⁻¹; pH:3

Conclusões

O estudo de degradação dos BTXs pelos processos Fenton foto-Fenton UV e UV-A permitiu verificar a elevada potencialidade destes sistemas na degradação dos substratos em estudo. Dentre os processos investigados, especial destaque deve ser dado ao sistema foto-Fenton UV-A, que permitiu degradação praticamente completa dos BTXs em tratamentos de 5 min. A máxima mineralização observada foi de 30%, o

que, entretanto, poderá ser melhorado com adições sucessivas de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos sugerem a viabilidade dos processos assistidos por radiação solar para o tratamento águas contaminadas por BTX.

Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. F. Nadim; G. E. Hoag; R. J. Carley; P. Zack *J. Pet. Sci. Eng.* **2000**, 26, 169.
2. R. J. Watts; D. R. Haller; A. P. Jones; A. L. Teel *J. Hazard. Mater.* **2000**, 76, 73.
3. J. D. Coates; R. Chakraborty; M. J. McInerney *Res. Microbiol.* **2002**, 153, 621.
4. M. S. Kulkamp; B. I. A. Kaipper; H. X. Corseuil in *Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Joinville, Santa Catarina, 2003
5. E. Neyens; J. Baeyens *J. Hazard. Mater.* **2003**, 3973, 1.
6. S. Malato; J. Blanco; A. Vidal; C. Richter *Appl. Catal. B* **2002**, 37, 1.
7. K. Fujishima; A. Fukuoka; A. Yamagishi; S. Inagaki; Y. Fukushima; M. Ichikawa *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 166, 211.
8. J. Chen; L. Eberlein; C. H. Langford *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 5994, 1.
9. P. R. Gogate; A. B. *Adv. Environ. Res.* **2003**, . . .
10. B. Utset; J. Garcia; J. Casado; X. Domènech; J. Peral *Chemosphere* **2000**, 41, 1187.
11. M. Rodriguez; V. Timokhin; F. Michl; S. Contreras; J. Gimenez; S. Esplugas *Catal. Today* **2002**, 76, 291.
12. E. Chamarro; A. Marco; S. Esplugas *Water Res.* **2001**, 35, 1047.

Estudo Comparativo entre a Fotocatálise e a Cloração para a Degradação do Corante FD&C Blue 1

Vilson Bedim Vianna, Elaine Ferreira Tôres, Eduardo Bessa Azevedo*

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Química e Ambiental
Estrada Resende-Riachuelo, s/nº – Morada da Colina, Resende/RJ, CEP 27523-000
*bessa@fat.uerj.br

Resumo-Abstract

Este trabalho investiga e compara a eficiência da fotocatálise (usando o TiO_2 como fotocatalisador) e da cloração na degradação do corante FD&C Blue 1 em duas matrizes distintas (água destilada e água do rio Paraíba do Sul após decantação por gravidade). Na fotocatálise, foi utilizado um reator de disco rotatório com o TiO_2 imobilizado na sua superfície e irradiado com lâmpada germicida. Na cloração, foi utilizado um processo por batelada. Para avaliar os processos foram avaliados os seguintes parâmetros: absorção no λ_{max} de absorção do corante e cor. Foi feita a intercomparação dos resultados com o auxílio de cálculos estatísticos utilizando o método da máxima verossimilhança. Os resultados obtidos demonstraram que tanto a fotocatálise quanto a cloração são capazes de degradar satisfatoriamente o corante FD&C Blue 1. Entretanto, avaliando-se do ponto de vista ambiental, a fotocatálise, por não formar subprodutos prejudiciais ao meio ambiente, tem um desempenho superior à cloração.

This work investigates and compares the efficiency of photocatalysis (using the TiO_2 as the photocatalyst) and chlorination for the degradation of the dye FD&C Blue 1 in two distinct matrixes (distilled water, raw water from Paraíba do Sul river after settling by gravity). In the photocatalytic experiments, a rotating disc reactor was used with the TiO_2 immobilized on its surface and irradiated by a germicide light bulb. For chlorination, a batch process was used. To evaluate the processes, the following parameters were monitored: absorption in the dye λ_{max} and color. The comparison of the results was made with the aid of statistical calculations using the maximum likelihood estimator. The results obtained showed that both photocatalysis and chlorination are capable of degrading the coloring FD&C Blue 1 satisfactorily. However, from the environmental point of view, as photocatalysis does not generate a harmful waste, its environmental performance is superior to the chlorination one.

Introdução

O descarte de efluentes contendo altas concentrações de corantes é um problema bem conhecido associado a vários tipos de indústrias. Devido às taxas de fixação relativamente baixas, variando entre 60 e 90% (1), e à baixa eficiência dos processos biológicos normalmente usados para o tratamento destes efluentes (sistemas de lodos ativados), cerca de 20% dos corantes não fixados são descartados no meio ambiente (2). Devido ao caráter carcinogênico, mutagênico ou alergênico de alguns corantes, associado ao efeito deletério da cor sobre os organismos fotossintéticos dos corpos receptores e à resistência destes efluentes à degradação biológica (3), a necessidade de se investigar novas alternativas adequadas ao tratamento deste tipo de poluentes é evidente.

Alguns processos físico-químicos têm sido testados para o tratamento destes poluentes, tais como: adsorção

em carvão ativado ou em resinas, osmose reversa, troca iônica etc. (4-6). Estes processos têm a desvantagem de terem altos custos operacionais e de serem tecnologias de transferência de fase, ou seja, os poluentes não são efetivamente destruídos; eles são apenas transferidos da fase aquosa para uma fase gasosa ou sólida, requerendo tratamentos adicionais ou um meio adequado de disposição final. Um processo oxidativo tradicional bastante utilizado, a cloração, tem a desvantagem de, ao reagir com a matéria orgânica do meio, poder dar origem a substâncias que são tóxicas para o ser humano, como os trihalometanos (o Ministério da Saúde estabelece em sua portaria nº 518 de 25 de março de 2004 que o valor máximo permissível para trihalometanos totais é 0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Nos últimos anos, a fotocatálise heterogênea utilizando semicondutores tem sido extensivamente estudada,

principalmente devido à sua capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes em sistemas gasosos e líquidos, por meio de procedimentos com custos relativamente baixos. Nos trabalhos relatados, o dióxido de titânio, TiO_2 , na forma anatásio, é o semicondutor mais estudado devido a algumas características, tais como: alta atividade fotocatalítica, custo relativamente baixo, estabilidade em sistemas aquosos e baixa toxicidade ambiental (7-8).

Os mecanismos de oxidação fotocatalítica (TiO_2/UV) de contaminantes orgânicos têm sido extensivamente estudados (9-13). Conforme mostrado na Figura 1, a luz ultravioleta (UV) com $\lambda < 380 \text{ nm}$ e, portanto, com energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 , induz à formação de elétrons na banda de valência e de vacâncias positivas na banda de condução. Estas espécies carregadas podem se recombinar, liberando a energia absorvida como calor, ou podem migrar para a superfície da partícula do fotocatalisador. Na presença da água ou do íon hidróxido, o radical hidroxila (OH^\cdot) é formado na superfície do semicondutor. Durante o processo fotocatalítico, outros radicais livres também são formados, incluindo o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e o radical hidroperoxido (HO_2^\cdot). O radical hidroxila tem sido apontado como o principal responsável pelo ataque oxidativo aos contaminantes orgânicos (o seu potencial padrão de oxidação só é superado pelo do flúor). Para uma série de compostos, a mineralização total tem sido alcançada.

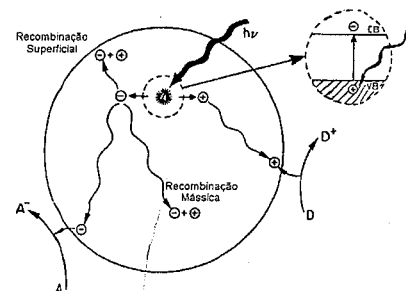


Figura 1. Etapas primárias do mecanismo fotocatalítico (8). A letra A representa espécies que sofrerão redução (normalmente o O_2) e a letra D espécies que irão sofrer oxidação (a molécula d'água, o íon hidróxido ou diretamente o poluente orgânico).

O objetivo deste trabalho é estudar a degradação do corante FD&C Blue 1 (usado nas indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos), cuja estrutura é mostrada na Figura 2. Este corante tem sido associado a efeitos mutagênicos e bioacumulação (14-15). Foi escolhido um processo oxidativo tradicional como base de comparação (a cloração) e um processo oxidativo avançado, a fotocatálise, de forma que se possa avaliar a sua eficiência e potencial aplicação no tratamento de efluentes corados.

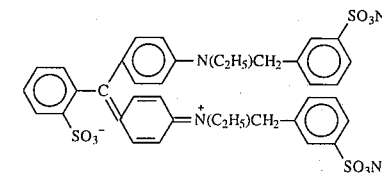


Figura 2. Fórmula estrutural do corante FD&C Blue 1.

Experimental

Amostras

Para fins de comparação entre as duas tecnologias estudadas, duas matrizes foram utilizadas: água destilada (branco) e água do Rio Paraíba do Sul (na altura de Resende/RJ) após um processo de decantação por gravidade. Foi adicionado o corante a ambas as matrizes de forma a se obter uma concentração de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Reagentes

O corante FD&C Blue 1 (CI 42090) foi fornecido pela Empresa Supreme Resources (Lote AJ-5799), sendo utilizado na sua forma original. O processo de cloração foi realizado com Hypocal® — 65% m/m de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ — da empresa ARCH Química. O fotocatalisador utilizado foi o TiO_2 P25 da Degussa (tamanho de partícula de 30 nm, área BET de $50 \pm 15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e composição de 70% de anatásio e 30% de rutilo). Todos os demais reagentes utilizados foram de grau PA e usados como recebidos.

Reator Fotocatalítico

Foi utilizado um reator com disco rotatório de baixa velocidade (16) e mostrado na Figura 3.

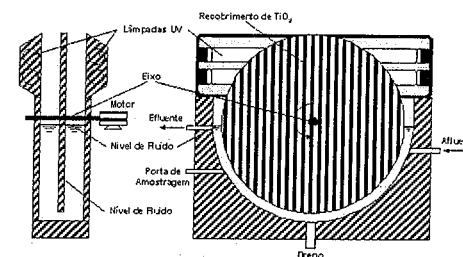


Figura 3. Esquema do reator fotocatalítico.

O disco do reator foi confeccionado em alumínio. Em ambas as faces do disco foram colados discos de vidro jateado. A imobilização do fotocatalisador nos discos de vidro foi realizada de acordo com a literatura (17). A Figura 4 mostra o reator construído em operação. Foram utilizadas 4 lâmpadas germicidas de 15 W Light Express modelo LE15W (emissão principal em 254 nm).

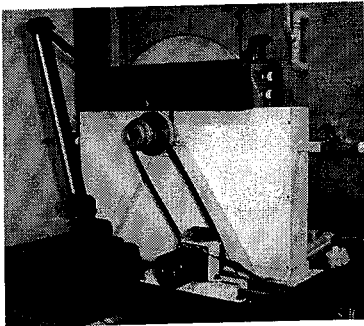


Figura 4. Foto do reator fotocatalítico em operação.

Análises

As concentrações de cloro residual foram determinadas seguindo-se um método estabelecido (18). As análises espectrofotométricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu UV-160A ($\lambda_{\text{máx}} = 629,5 \text{ nm}$). As análises de cor foram feitas em um espectrofotômetro HACH DR/2000 com o método HACH ($\lambda = 455 \text{ nm}$).

Resultados e Discussão

Fotocatálise

As duas matrizes foram irradiadas até que a concentração do corante fosse reduzida a aproximadamente 5% da inicial, o que ocorreu após 210 minutos de tratamento.

Aplicou-se um modelo cinético de 1ª ordem para descrever a degradação fotocatalítica do Blue 1. Para a obtenção da constante intrínseca de velocidade, k , foram utilizados os dados experimentais da concentração \times tempo. O método de estimação foi o de máxima verossimilhança no qual é possível considerar os erros experimentais como fator de ponderação da função-objetivo (19). Os erros considerados são expressos pela variância e foram obtidos em experimentos replicados de um mesmo tempo de reação (5 réplicas). O erro resultante no parâmetro estimado, no caso a constante k , é fornecido pelo método representado na forma de desvio padrão (σ) em conjunto com a constante, como: $k \pm 1,96 \times \sigma$, pois foi estabelecido um nível de confiança de 95%.

O processo de estimação foi realizado simultaneamente com a integração da equação cinética de 1ª ordem, de forma a serem mantidas as relações funcionais das variáveis e parâmetros. A integração foi realizada com um integrador de passo variável implícito.

A Tabela 1 apresenta as constantes estimadas. Verifica-se que o modelo cinético de 1ª ordem, embora seja uma simplificação face à complexidade dos fenômenos envolvidos na fotocatalise, representa bastante bem os pontos experimentais, a julgar pelos coeficientes de correlação (R^2) próximos à unidade.

Tabela 1. Constantes de 1ª ordem (fotocatálise).

Água	k	R^2
Destilada	$(1,26 \pm 0,0711) \times 10^{-2}$	0,999
Decantada	$(1,54 \pm 0,0138) \times 10^{-2}$	0,995

Além disso, avaliando-se os erros associados às constantes, pode-se verificar que as constantes são estatisticamente diferentes, uma vez que não há interpenetração dos respectivos intervalos de confiança. Sendo assim, pode-se dizer que a velocidade de degradação fotocatalítica na água de rio decantada foi maior do que a que ocorreu em água destilada. Logo, as substâncias dissolvidas na água do rio não tiveram um efeito inibitório nem competitivo. Ao contrário, parece ter havido um certo sinergismo.

A Figura 5 mostra os pontos experimentais e as curvas obtidas pelo procedimento de integração.

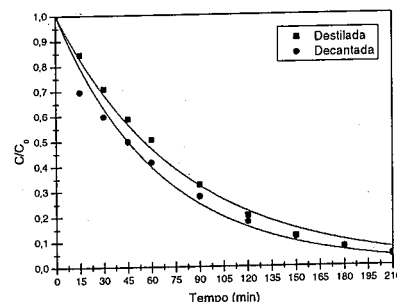


Figura 5. Curvas cinéticas da degradação fotocatalítica.

Vale ressaltar que foram feitos experimentos na ausência do fotocatalisador (fotólise) e na ausência de luz (adsorção). Em ambos os casos, nenhuma diminuição significativa na concentração do corante foi observada.

Os resultados obtidos nas análises de cor podem ser vistos na Figura 6. Pode-se observar que nas duas matrizes há um aumento da cor até aproximadamente 60 minutos de tratamento. A partir daí, a cor diminui até níveis menores do que o inicial. No entanto, observando-se a Figura 5, percebe-se o descolorimento contínuo do corante. Este aparente paradoxo é devido ao método de análise de cor. Ele utiliza luz com $\lambda = 455 \text{ nm}$, que corresponde à faixa do azul, sendo muito sensível a compostos amarelos (a cor complementar do azul) e pouco sensível para compostos azuis. Experimentalmente, verifica-se que além da intensidade da cor azul do corante diminuir com o tempo, há o aparecimento de uma coloração amarelada nos primeiros 60 minutos que posteriormente também é removida, chegando-se ao final dos 210 minutos a um efluente praticamente incolor. Este fato explica o comportamento observado em relação às medidas de cor.

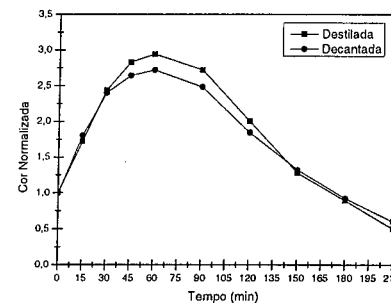


Figura 6. Remoção de cor pela fotocatalise.

Outra observação em relação à Figura 6 é que, embora a água decantada tenha apresentado um menor aumento na intensidade da cor, aparentemente a eficiência da fotocatalise em remover a cor das duas matrizes é bastante semelhante.

Cloração

Primeiramente, determinou-se que concentração de Hypoclor® deveria ser adicionada às matrizes para que se conseguisse o mesmo grau de descolorimento obtido na fotocatalise, no mesmo tempo de tratamento. A Tabela 2 mostra a concentração de cloro ativo adicionada inicialmente e a residual após os 210 minutos.

Tabela 2. Cloro (ativo) em $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Água	Destilada	Decantada
Cloro Adicionado	109,6	109,6
Cloro Residual	104,6	102,8

Percebe-se que, para se obter um resultado semelhante ao da fotocatalise, foi necessária uma elevada concentração de cloro ativo adicionado. Além disso, verifica-se que uma pequena parte do cloro é realmente consumido durante a cloração.

A Tabela 3 apresenta as constantes estimadas pelo mesmo procedimento utilizado na fotocatalise. Verifica-se que o modelo cinético de 1ª ordem também representa muito bem os pontos experimentais obtidos.

Tabela 3. Constantes de 1ª ordem (cloração).

Água	k	R^2
Destilada	$(1,55 \pm 0,0274) \times 10^{-2}$	1,00
Decantada	$(1,48 \pm 0,0535) \times 10^{-2}$	0,999

Avaliando-se os erros associados às constantes, pode-se verificar que as constantes, ao contrário do que ocorreu na fotocatalise, não são estatisticamente diferentes, havendo interpenetração dos respectivos intervalos de

confiança. Em relação à cloração, as substâncias dissolvidas na água do rio não tiveram qualquer efeito sobre a taxa de degradação.

A Figura 7 mostra os pontos experimentais e as curvas obtidas pelo procedimento de integração.

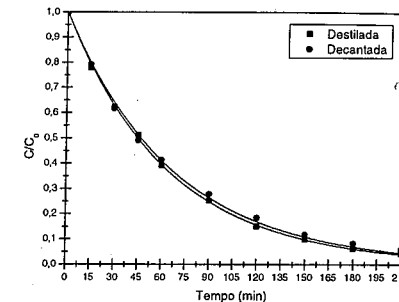


Figura 7. Curvas cinéticas da degradação por cloração.

Os resultados obtidos nas análises de cor podem ser vistos na Figura 8. Verifica-se que, embora não tenha havido um aumento de cor nos mesmos níveis da fotocatalise, os compostos formados que absorvem na faixa do azul não foram significativamente degradados pela cloração, fato que pode ser observado pela tendência de aumento nas curvas da Figura 7.

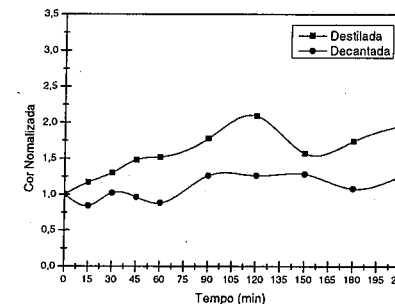


Figura 8. Remoção de cor por cloração.

Além disso, diferentemente da fotocatalise, houve uma diferença significativa na eficiência da cloração nas duas matrizes testadas.

Conclusões

Os dois processos oxidativos estudados — a fotocatalise heterogênea e a cloração — mostraram-se bastante eficientes na remoção do corante FD&C Blue 1. Não

foram encontradas diferenças significativas entre as tecnologias do ponto de vista de eficiência do processo.

O modelo cinético de 1ª ordem mostrou-se adequado para representar a degradação do corante FD&C Blue 1, independentemente da tecnologia utilizada.

A julgar pelas análises estatísticas realizadas e as constantes de taxa obtidas, pode-se dizer que a fotocatalise mostrou-se mais sensível a efeitos da matriz do que a cloração. Por outro lado, a água destilada apresentou comportamentos diferentes, dependendo do tipo de processo oxidativo empregado, o que não ocorreu com a água de rio decantada. Isto é interessante porque demonstra que, a princípio, ambas as tecnologias são robustas em relação a aplicações em situações reais de tratamento.

De uma maneira geral, os resultados de degradação do corante e de remoção de cor foram melhores no tratamento da água de rio decantada, independentemente da tecnologia utilizada.

Importante frisar que, embora os tratamentos tenham removido quase que completamente a coloração devida ao corante, a análise padrão de cor indicou um aumento da mesma. Isso indica que este indicador de qualidade da água não é muito adequado, pelo menos no que tange a efluentes líquidos corados de azul.

Embora as eficiências dos dois processos oxidativos tenham sido semelhantes, a cloração apresenta algumas desvantagens ambientalmente sérias: primeiramente, há a possibilidade de formação dos THM (trihalometanos) aumentando a toxicidade do meio, o que não ocorre na fotocatalise; em segundo lugar, a concentração de cloro residual após o tratamento é extremamente alta, requerendo uma etapa posterior de descloração para que a água possa ser utilizada; o cloro é uma substância perigosa, requerendo cuidados especiais e expondo os operadores a riscos (enquanto o TiO_2 é química e biologicamente inofensiva); por último, os custos associados às etapas de cloração e descloração são superiores aos relativos à compra do catalisador e à energia elétrica consumida.

Em suma, a fotocatalise mostrou-se uma alternativa viável para a degradação do corante FD&C Blue 1, apresentando resultados superiores e ambientalmente mais aceitáveis do que o processo oxidativo tradicional da cloração.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa por ter graciosamente fornecido o TiO_2 P25 (fotocatalisador).

Referências Bibliográficas

1. R. Camp; P.E. Sturrock *Wat. Res.* **1990**, *24*, 1275.
2. J. Weber; V.C. Stickney *Wat. Res.* **1993**, *27*, 63.

3. C.A.K. Gouvêa; F. Wypych; S.G. Moraes; N. Durán; N. Nagata; P. Peralta-Zamora *Chemosphere* **2000**, *40*, 433.
4. P. Cooper *J. Soc. Dyers Colour.* **1993**, *109*, 97.
5. H.-Y. Shu; C.-R. Huang *Chemosphere* **1995**, *31*, 3813.
6. M. Matsui; K. Tsubota; K. Shibata; H. Muramatsu *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2961.
7. U. Stafford; K.A. Gray; P.V. Kamat *Het. Chem. Rev.* **1996**, *3*, 77.
8. A.L. Linsebigler; G. Lu; J.T. Yates Jr. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
9. M.R. Hoffmann; S.T. Martin; W. Choi; D.W. Bahnemann *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
10. E. Pelizzetti; C. Minero *Electrochem. Acta* **1993**, *38*, 47.
11. C.S. Turchi; D.F. Ollis *J. Catal.* **1990**, *122*, 178.
12. A. Hagfeldt; M. Grätzel *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
13. P.V. Kamat *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267.
14. Y.F. Sasaki; S. Kawaguchi; A. Kamaya; M. Ohshita; K. Kabasawa; K. Iwama; K. Taniguchi; S. Tsuda *Mut. Res.* **2002**, *519*, 103.
15. M.M. Alsolaiman; L. Howard *Nutrition* **2003**, *19*, 395.
16. D.D. Dionysiou; A.P. Khodadoust; A.M. Kern; M.T. Suidan; I. Baudin; J.-M. Lainé *Appl. Catal. B* **2000**, *24*, 139.
17. C.P. Rodrigues; R.L. Ziolli; J.R. Guimarães; R.F. Figueiredo in *Anais do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Porto Alegre, 2001, II-006.
18. APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, section 4500, New York, 1992.
19. F.B. Noronha; J.C. Pinto; J.L. Monteiro; M.W. Lobo; T.J. Santos *ESTIMA - Pacote Computacional para Estimativa de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Interno PEQ - COPPE, UFRJ, 1993.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Estudo da atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 puro e combinado ao TiO_2 na fotodegradação do fenol.

Veronice Slusarski Santana* e Nádia Regina Camargo Fernandes Machado.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Av. Colombo 5790, Bloco D90, Maringá-PR, CEP 87020-900, Telefone: (0-xx-44) 261-4747 - Fax: (0-xx-44) 263-3440 - E-mail: veronices@deq.uem.br

Resumo-Abstract

O efeito de diferentes temperaturas de calcinação sobre a estrutura e atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 e $Nb_2O_5-TiO_2$ foi estudado pela fotodegradação do fenol. Os catalisadores foram caracterizados por análise textural, DRX e MEV. Os resultados de análise textural mostraram que as áreas superficiais específicas foram reduzidas com o aumento da temperatura de calcinação e os diâmetros médios de poros aumentaram. As análises de DRX mostraram que o Nb_2O_5 tornou-se cristalino após calcinação a 500°C e a transformação de fase anatase-rutile ocorreu a 600°C. Os testes de fotodegradação do fenol mostraram que o Nb_2O_5 calcinado a 300°C apresentou a maior atividade e que a eficiência fotocatalítica do $Nb_2O_5-TiO_2$ foi reduzida com o tratamento térmico.

The effect of different calcination temperatures on the structure and photocatalytic activity of Nb_2O_5 and $Nb_2O_5-TiO_2$ was studied by phenol photodegradation. The catalysts were characterized by textural analysis, XRD and SEM. The textural analysis results showed that specific surface areas were decreased with increasing calcination temperature and the mean pore diameters increased. XRD showed that Nb_2O_5 became crystalline after calcination at 500°C and transformation of anatase-rutile phase occurred at 600°C. The tests of phenol photodegradation showed that Nb_2O_5 calcined at 300°C presented the highest activity and that the photocatalytic efficiency of $Nb_2O_5-TiO_2$ was decrease with thermal treatment.

Introdução

A fotocatalise heterogênea, um Processo de Oxidação Avançada utilizado no tratamento de efluentes e na purificação de água, tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nas últimas décadas. As vantagens da fotocatalise sobre os outros tratamentos tradicionais de efluentes incluem/ completa mineralização e elevada eficiência de degradação em se tratando de muitos compostos orgânicos, principalmente os fenólicos (1, 2).

Existem alguns trabalhos sobre a utilização de diferentes compostos de nióbio, tais como Bi_2AlNbO_7 , $BiGaNbO_7$ e $InNbO_4$ (3, 4), $K_4Nb_6O_{17}$ (5) e $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_7$ (6) na decomposição fotocatalítica da água. Em relação à degradação fotocatalítica de efluentes industriais utilizando o Nb_2O_5 tem-se poucos estudos, dos quais podemos citar a oxidação do 1,4-diclorobenzeno utilizando a combinação de Nb_2O_5 e TiO_2 (7) e a degradação de corantes têxteis utilizando Nb_2O_5 e Ag/Nb_2O_5 (8) e $Nb_2O_5-TiO_2$ e Nb_2O_5/TiO_2 (9). Todos os trabalhos mostraram que o Nb_2O_5 apresenta fotoatividade, principalmente combinado ao TiO_2 .

Como o Nb_2O_5 é de fácil obtenção, uma vez que o Brasil possui cerca de 90% das reservas mundiais de nióbio e apresenta características como: semicondutividade tipo-n; valores de "band gap"; eletronegatividade e distância Me - O, semelhantes às do TiO_2 altamente fotoativo, daí o interesse em avaliar o desempenho do Nb_2O_5 puro e combinado ao TiO_2 como fotocatalisadores na degradação do fenol comumente encontrado em efluentes industriais, além de verificar a influência do tratamento térmico na estrutura e atividade fotocatalítica dos mesmos.

Experimental

Materiais.

Como fotocatalisador foi utilizado o pentóxido de nióbio n-hidratado ($Nb_2O_5.nH_2O$) comercial da CBMM, o qual passou por um processo de pelotização, trituração, peneiramento (faixa de partícula usada: 0,210-0,297mm) e calcinação por 4h em diferentes temperaturas (0, 200, 300, 400, 500, 600 e 700°C).

Na preparação do catalisador misto ($Nb_2O_5-TiO_2$), pesou-se separadamente os óxidos puros ($Nb_2O_5.nH_2O$ e

TiO₂ P25) na proporção 1:1 e realizou-se apenas uma mistura manual destes óxidos. O material resultante passou por tratamento idêntico ao do Nb₂O₅ puro.

A solução aquosa de fenol (Nuclear) foi preparada a partir de uma solução estoque de 5000mg.L⁻¹.

Caracterização.

A análise textural dos catalisadores foi realizada a partir de isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77K obtidas em equipamento QuantaChrome Nova. A área superficial específica e a de microporos foram determinadas pelo método BET e método-t, respectivamente, enquanto que a área de mesoporos foi determinada pelo método BJH.

A análise de DRX foi realizada utilizando o Difrátmetro de Raios-X Rigaku Miniflex, tubo de Cu em modo 2θ com irradiação de CuKα, tensão de 30kV, corrente de 10mA, velocidade 2°.min⁻¹, intensidade de 2000cps.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando metalizador para cobertura com ouro SHIMADZU IC-50 e microscópio SHIMADZU SS-550 Superscan.

Atividade Fotocatalítica.

Os testes de degradação foram realizados em um vaso reacional com sistema de refrigeração por meio de água circulando em camisa externa (temperatura da reação: 33°C), aeração com borbulhamento de ar numa vazão regulável (130mL.min⁻¹) e agitação magnética.

Estes testes consistiam em manter sob agitação e aeração, no escuro, 1L de solução aquosa de fenol

Tabela 1. Análise textural do Nb₂O₅.

Catalisador	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Área superficial de microporos (m ² .g ⁻¹)	Área superficial de mesoporos (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Nb ₂ O ₅ (sem calcinar)	109	38	32	0,09797	36
Nb ₂ O ₅ (200)	90	31	28	0,07578	34
Nb ₂ O ₅ (300)	128	0	87	0,15840	49
Nb ₂ O ₅ (400)	104	0	86	0,14620	56
Nb ₂ O ₅ (500)	16	0	11	0,03090	79
Nb ₂ O ₅ (600)	14	4	8	0,02173	63
Nb ₂ O ₅ (700)	8	0	4	0,01005	53

O aumento da temperatura de calcinação ocasionou um aumento no diâmetro médio de poros, exceto para o Nb₂O₅ (600 e 700) e Nb₂O₅-TiO₂ (700), entretanto, todos os valores se enquadram na classificação de mesoporos (20 – 500Å).

(50mg.L⁻¹) contendo 1g de catalisador em suspensão durante 30min, sendo que em intervalos de 15min, alíquotas de 10mL eram retiradas, filtradas e analisadas.

A reação fotocatalítica era iniciada com irradiação pela lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 250W emitindo luz visível e UV próxima, localizada a 15cm da superfície da solução. Em intervalos regulares de 1h, durante 5h, alíquotas de 10mL eram retiradas, filtradas e analisadas. O pH inicial da solução estava em torno de 8 e a cada coleta, o pH foi medido. Todas as amostras foram filtradas com filtro Millipore (diâmetro de 0,45µm) e analisadas diretamente, sem extração, em cromatógrafo TRACE GC ThermoFinnigan equipado com detector por ionização em chama (FID), utilizando coluna de sílica fundida OV: 30m x 0,25mm Cwax 20M x 0,5microns. Utilizou-se o o-Cresol (20mg.L⁻¹) como padrão interno para as análises de cromatografia.

Resultados e Discussão

Caracterização.

A análise textural realizada nos materiais mostrou que o tratamento térmico exerce forte influência sobre a estrutura do Nb₂O₅ e Nb₂O₅-TiO₂. Pode-se observar pelos resultados da análise textural do Nb₂O₅ e Nb₂O₅-TiO₂ apresentados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente, que houve redução na área superficial específica, área superficial externa e área de mesoporos quando os materiais foram submetidos ao tratamento térmico com o aumento da temperatura, exceto para os materiais sem calcinar e os calcinados a 200°C. Estes resultados foram condizentes com os apresentados na literatura (10).

uma vez que o TiO₂ sem calcinar possui uma área de 44m².g⁻¹, enquanto que o calcinado a 400C possui área de 46m².g⁻¹. (11) Acima desta temperatura, o comportamento foi o inverso. Os catalisadores mistos apresentaram valores maiores que os óxidos puros em relação a estes parâmetros e também foi observado um aumento considerável no diâmetro médio de poros em comparação com o Nb₂O₅ puro e uma menor perda em área superficial dos materiais em elevadas temperaturas

Tabela 2. Análise textural do Nb₂O₅-TiO₂.

Catalisador	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Área superficial de microporos (m ² .g ⁻¹)	Área superficial de mesoporos (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (sem calcinar)	69	28	18	0,05870	34
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (200)	78	4	41	0,08522	43
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (300)	91	0	61	0,20920	92
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (400)	76	0	51	0,21330	112
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (500)	46	3	36	0,15580	136
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (600)	24	4	12	0,08593	140
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (700)	16	0	9	0,02997	74

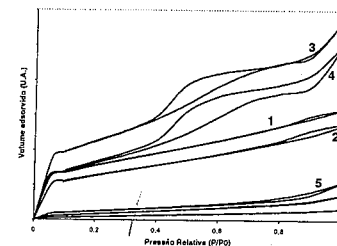


Figura 1. Isoterma de adsorção-desorção do Nb₂O₅ (1) sem calcinar, calcinado a (2) 200, (3) 300, (4) 400, (5) 500, (6) 600 e (7) 700°C.

O formato da histerese se enquadra no formato H3, segundo a JUPAC, com exceção do Nb₂O₅-TiO₂ (200) que apresentou histerese do tipo H1 e do Nb₂O₅-TiO₂ (sem calcinar) cuja histerese foi muito menor que as demais seguindo também a tendência do material calcinado a 200°C.

Comparando as isotermas dos dois materiais, verificou-se que o Nb₂O₅ apresentou um maior volume adsorvido a partir de P/P0 = 0,4, enquanto que o Nb₂O₅-TiO₂ apresentou um maior volume adsorvido a partir de

de calcinação. Este comportamento também foi verificado na literatura (12).

As figuras 1 e 2 mostram as isotermas de adsorção-desorção do Nb₂O₅ e Nb₂O₅-TiO₂, respectivamente. Todas as isotermas apresentam perfil próximo ao da isoterma tipo IV que representa materiais mesoporosos, nos quais ocorre o fenômeno da condensação capilar caracterizado pela histerese, sendo a curva de adsorção não coincidente com a de desorção, não havendo reversibilidade.

P/P0 = 0,8. Diferenciando bem os dois tipos de materiais.

Pela distribuição de tamanho de poros, notou-se que o Nb₂O₅ (300) e Nb₂O₅ (400) apresentaram uma distribuição estreita com máximo em 36 e 36,4Å, respectivamente. Os demais catalisadores apresentaram uma distribuição larga com bastante variação. O mesmo comportamento foi observado para o Nb₂O₅-TiO₂, somente os materiais calcinados a 300 e 400°C apresentaram distribuição estreita com máximo em 35,95 e 36,07Å, respectivamente.

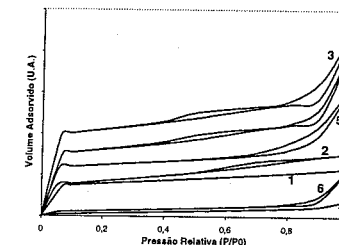


Figura 2. Isoterma de adsorção-desorção do Nb₂O₅-TiO₂ (1) sem calcinar, calcinado a (2) 200, (3) 300, (4) 400, (5) 500, (6) 600 e (7) 700°C.

A figura 3 traz os padrões de DRX do Nb₂O₅, dos quais podemos observar que este material sem calcinar e os calcinados até 400°C apresentaram-se amorfos.

Somente após calcinação a 500°C, os picos característicos do Nb₂O₅ surgiram, indicando formação de estrutura cristalina. Este material, assim como o calcinado a 600°C apresentaram estrutura hexagonal, enquanto que o calcinado a 700°C mostrou uma estrutura ortorrômbica. Estes padrões de DRX foram semelhantes aos apresentado por Paulis et al. (10).

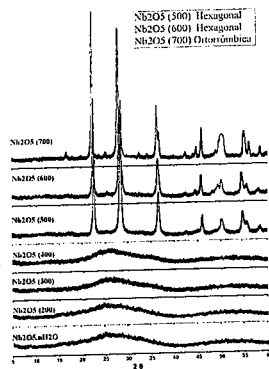


Figura 3. Difratoogramas do Nb₂O₅.

Em relação ao Nb₂O₅-TiO₂, verificamos que a fração de Nb₂O₅ segue o mesmo comportamento que o Nb₂O₅ puro. O material sem calcinar e os calcinados a 200, 300 e 400°C apresentaram apenas picos de difração referentes ao TiO₂ (Figura 4).

Com base nos padrões de difração de raios-X praticamente não há diferença na constituição de fase entre aqueles tratados termicamente até 400°C. Acima desta temperatura, o teor de rutilo aumentou e a transferência de fase anatase-rutilo ocorreu a 600°C como no TiO₂ puro (Tabela 3), condizente com a literatura, cuja faixa de transferência é 600 – 800°C (1, 13).

A textura e morfologia dos catalisadores podem ser visualizadas na figura 5 que mostra os micrográficos de MEV obtidos para o Nb₂O₅ e na figura 6, os obtidos para o Nb₂O₅-TiO₂.

Pela análise de microscopia observou-se que o Nb₂O₅ (300) apresentou muitos aglomerados de partículas e uma região menos rugosa. Os grãos apresentaram certa deformação no formato com tamanho entre 0,13-0,18µm, enquanto que os aglomerados possuíam tamanho entre 0,91-1,59µm e a região menos rugosa, um comprimento de 5,91µm (Figura 5 (a)).

Quando este material foi calcinado a 700°C, observou-se mudança na sua morfologia, houve uma distribuição

mais uniforme com menor deformação das partículas, porém verificou-se um aumento no tamanho dos grãos (0,23-0,40µm) e dos aglomerados (0,85-2,00µm). A região menos rugosa não foi observada (Figura 5 (b)).

O Nb₂O₅-TiO₂ sem calcinar apresentou partículas menores, mais uniformes com formato esférico que são atribuídas ao TiO₂ e aglomerados maiores de partículas mais deformadas atribuídas ao Nb₂O₅. As partículas de TiO₂ apresentaram tamanho entre 0,06 – 0,23µm e as de Nb₂O₅, entre 0,57 – 2,00µm (Figura 6 (a)).

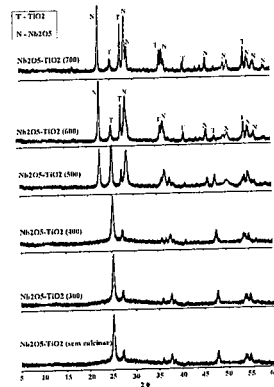


Figura 4. Difratoogramas do Nb₂O₅-TiO₂.

Quando este material é calcinado a 700°C, observamos uma redução considerável do tamanho dos grãos (0,06µm) de TiO₂ e dos aglomerados de Nb₂O₅ (0,23 – 0,45µm) (Figura 6 (b)).

Tabela 3. Fração das fases cristalinas anatase e rutilo.

Catalisador	Anatase (%)	Rutilo (%)
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (sem calcinar)	83	17
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (200)	80	20
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (300)	79	21
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (400)	77	23
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (500)	70	29
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (600)	40	60
Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ (700)	30	70

Atividade Fotocatalítica.

As mudanças induzidas sobre as propriedades superficiais dos catalisadores pelo aumento da

temperatura de calcinação influenciam em suas atividades fotocatalíticas, deste modo, esta influência foi avaliada na fotodegradação do fenol.

Segundo a literatura, os principais intermediários da degradação fotocatalítica do fenol podem ser o catecol, hidroquinona e benzoquinona (2, 14, 15, 16). O fenol juntamente com os possíveis intermediários foram avaliados por cromatografia gasosa e nas condições operacionais utilizadas, não foi observada a presença de nenhum intermediário, somente a degradação do fenol.

Assim, acredita-se que esteja ocorrendo a fotodegradação direta do fenol a CO₂ e H₂O segundo a etapa 1 do mecanismo "série-paralelo" proposto por

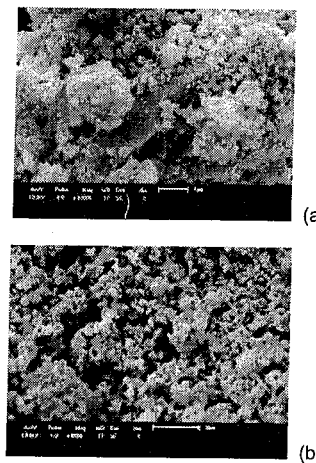


Figura 5. MEV do Nb₂O₅ (a) calcinado a 300°C (ampliação:10.000x) e (b) calcinado a 700°C (ampliação: 8.000x).

A capacidade de adsorção das moléculas de fenol sobre a superfície dos catalisadores, por um período de 30min, permaneceu abaixo de 5%, exceto para o Nb₂O₅-TiO₂ calcinado a 200°C (8%) e a 300°C (6%).

O pH da solução permaneceu em torno de 8 para todos os fotocatalisadores, exceto para o Nb₂O₅ calcinado a 300°C, no qual o pH foi reduzindo até chegar a 5,5 após 5h de irradiação.

Analisando a figura 8 que mostra a degradação de fenol em função da temperatura de calcinação para o Nb₂O₅ e Nb₂O₅-TiO₂, verificou-se que a presença de TiO₂ nos catalisadores mistos melhora muito a atividade fotocatalítica, exceto para o material calcinado a 600°C que apresentou praticamente a mesma atividade que o óxido puro. Assim, a adição de TiO₂ ao Nb₂O₅ criou um efeito sinérgico cinético na degradação de fenol com um considerável aumento na taxa de degradação.

Salaices et al. (2). Uma outra possibilidade seria a formação de intermediários altamente instáveis que seriam oxidados posteriormente a CO₂ e H₂O.

Verificamos que os resultados de adsorção (Figura 7), no período de 30min no escuro, não podem explicar as diferenças de reatividade entre os catalisadores, principalmente para o Nb₂O₅-TiO₂, pois materiais que apresentaram cerca de 8% de variação na capacidade de adsorção mostraram eficiência fotocatalítica semelhantes e materiais que não mostraram afinidade com as moléculas de fenol apresentaram considerável fotoatividade.

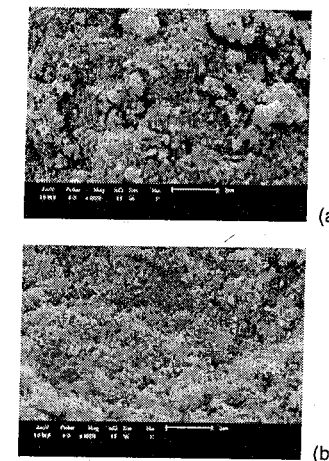


Figura 6. MEV do Nb₂O₅-TiO₂ (a) sem calcinar e (b) calcinado a 700°C. (Ampliação: 8.000x).

Os catalisadores mistos calcinados até 300°C apresentaram a mesma fotoatividade (30%) e acima desta temperatura, a eficiência fotocatalítica foi reduzida, exceto para o Nb₂O₅-TiO₂ (700). Estes resultados foram semelhantes aos apresentados na literatura para o TiO₂ puro (17).

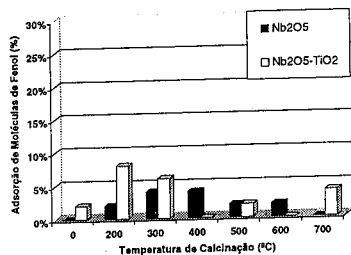


Figura 7. Adsorção de fenol na superfície dos catalisadores.

A baixa eficiência dos catalisadores mistos calcinados a 600 e 700°C pode ser explicada pela transferência de fase rutilo-anatase, pois segundo a literatura a fase rutilo é menos efetiva que a anatase na fotodegradação de compostos orgânicos (17).

Já o Nb₂O₅ (sem calcinar) e Nb₂O₅ (700) não apresentaram fotoatividade, nem capacidade de adsorção, enquanto que o Nb₂O₅ (300) foi o mais ativo conseguindo uma degradação de 14%, indicando que a cristalinidade não é pré-requisito para um material ser fotocataliticamente eficiente.

Verificou-se também que somente a área superficial específica não é fator fundamental para a fotoatividade, pois mesmo com grande variação de área, os catalisadores Nb₂O₅-TiO₂ sem calcinar e os calcinados a 300°C apresentaram a mesma eficiência. Logo, existem outros fatores mais complexos que predominam sobre a atividade, entretanto é difícil estimar a contribuição de cada um destes efeitos separadamente.

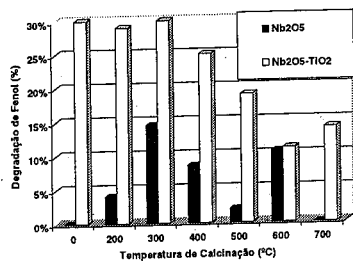


Figura 8. Degradação fotocatalítica do fenol.

Porém neste caso, acredita-se que a atividade possa ser explicada em termos da fração das fases rutilo e anatase presentes nos catalisadores. Os materiais calcinados até 300°C apresentaram a mesma fração anatase-rutilo (80:20) e a mesma atividade. À medida que se aumentou a temperatura, a fração de anatase foi reduzida e conseqüentemente, a fotoatividade.

Conclusões

O aumento da temperatura de calcinação ocasionou redução de área e aumento do diâmetro médio de poros em ambos os materiais, porém todos os catalisadores são materiais mesoporosos.

Pela análise de DRX, verificou-se uma estrutura cristalina (hexagonal) no Nb₂O₅ somente após calcinação a 500°C e a mudança de estrutura hexagonal-ortorrômbica ocorreu a 700°C. A transferência de fase anatase-rutilo do TiO₂ no Nb₂O₅-TiO₂ ocorreu a 600°C como no TiO₂ puro.

A presença de TiO₂ nos catalisadores mistos melhorou a atividade fotocatalítica, devido a um efeito sinérgico criado pela interação entre os óxidos.

O Nb₂O₅ calcinado a 300°C apresentou a maior atividade (14%), enquanto que o Nb₂O₅-TiO₂ apresentou redução gradativa na eficiência fotocatalítica com o aumento da temperatura de calcinação. Assim neste caso, a atividade fotocatalítica pode ser explicada principalmente em termos da fração cristalina presente em cada catalisador.

O Nb₂O₅ pode ser uma alternativa como fotocatalisador, principalmente combinado ao TiO₂, porém necessita de um estudo mais completo a cerca de pré-tratamentos que possam melhorar sua fotoatividade.

Agradecimentos

As autoras agradecem à CAPES pelo apoio financeiro, ao DEQ/UFSCAR pelas análises de DRX, ao DQI/UEM pelas análises de MEV, à DEGUSSA pelo TiO₂ P25 e à CBMM pelo Nb₂O₅.

Referências Bibliográficas

- Z. Ding; G. Q. Lu; P. F. Greenfield *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 4815.
- M. Salices; B. Serrano; H. I. de Lasa *Chem. Engin. Sci.*, **2004**, 59, 3.
- Z. Zou; H. Arakawa *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 158, 145.
- Z. Zou; J. Ye; H. Arakawa *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1765.
- R. Abe; K. Shinohara; A. Tanaka; M. Hara; J. N. Kondo; K. Domen *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2179.
- H. Kato; A. Kudo *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 145, 129.
- H. Cui; K. Swight; S. Soled; A. Wold *J. Solid State Chem.* **1995**, 115, 187.
- M. K. Silva; R. G. Marques; N. R. C. F. Machado; O. A. A. Santos *Brazilian J. Chem. Engin.* **2002**, v. 19, n. 4, 359.
- V. S. Santana; N. R. C. F. Machado *Acta Scientiarum* **2002**, v. 24, n. 6, 1681.

- M. Paulis; M. Martín; D. B. Soria; A. Díaz; J. A. Odriozola; M. Montes *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 180, 411.
- V. Santana; N. R. C. F. Machado in *Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, México, 2004.
- J.-M. Jehng; I. E. Wachs *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, 369.
- D. J. Kim; S. H. Hahn; S. H. Oh; E. J. Kim *Mat. Letters*, **2002**, 57, 355.
- J. Chen; L. Eberlein; C. H. Langford *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 148, 183.
- J. Araña; E. T. Rendón; J. M. D. Rodríguez; J. A. H. Melián; O. G. Díaz; J. P. Peña *Appl. Catal. B: Environ.* **2001**, 30, 1.
- H. Chun; W. Yizhong; T. Hongxiao *Chemosphere*, **2000**, 41, 1205.
- M. S. Jeon; T. K. Lee; D. H. Kim; H. Joo; H. T. Kim *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **1999**, 57, 217.

Estudo da degradação de cânfora por processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ e ZnO como fotocatalisadores

Carla Sirtori^{*1}, Priscila Karina Altwater¹, Adriane Martins de Freitas¹, Patricio Peralta-Zamora¹

¹TECNOTRATER (Grupo de desenvolvimento de técnicas avançadas para tratamento de resíduos), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531, Curitiba-PR, Brasil. *sirtori@quimica.ufpr.br

Resumo-Abstract

O surgimento de contaminantes orgânicos odoríferos em corpos d'água é uma problemática enfrentada frequentemente pelas companhias de abastecimento, o que representa um problema de difícil solução para as tecnologias convencionais de tratamento. Neste trabalho foi avaliada a potencialidade da fotocatalise heterogênea frente a degradação de cânfora, utilizando-se suspensões de TiO₂ e ZnO. De maneira geral, degradações superiores a 90% foram observadas, em tempos de tratamento de 30 min. A eficiente mineralização do substrato e seus intermediários foi também observada, principalmente com o uso de TiO₂. A partir de estudos cinéticos dos processos de degradação as constantes de velocidade foram determinadas.

The sprouting of smelling organic compounds in water bodies is a problematic fact frequently confronted by supplying companies in many countries, representing a hard problem for the conventional treatment technologies. In this work the potentiality of heterogeneous photocatalysis toward the degradation of camphor was evaluated, using TiO₂ and ZnO suspensions. Generally, degradation rates higher than 90% were observed for reaction times of 30 min. The efficient mineralization of camphor and intermediates was also attested mainly with the use of TiO₂. From kinetic degradation studies velocity constants were also calculated.

Introdução

O processo de urbanização se reflete de forma direta na qualidade da água dos mananciais que abastecem as cidades, acelerando fenômenos como o processo de eutrofização de corpos aquáticos (1). Neste caso, a fertilização excessiva da água é proporcionada pela presença de nutrientes, levando a um crescimento descontrolado de cianobactérias, algas e plantas aquáticas (2).

Blooms de cianobactérias podem causar problemas severos de odor e sabor em corpos d'água. Agentes odoríferos potentes como geosmina (1,10-dimetil-9-decalol) e 2-MIB (2-metilisborneol) são bastante relatados na literatura como fonte de odores de terra e mofo, respectivamente, em corpos hídricos (3). Além disso, florações de cianobactérias podem produzir toxinas hepatotóxicas e neurotóxicas, comumente chamadas de cianotoxinas (4).

A presença de odor e sabor desagradável em corpos d'água é considerada pelas autoridades como um dos problemas mais significativos que ocorrem em águas destinadas ao consumo humano (5).

Uma problemática enfrentada pelos órgãos responsáveis pelo tratamento e distribuição de água à população deve-se ao fato de compostos como geosmina e 2-MIB persistirem, mesmo após o tratamento convencional (6). Algumas alternativas, como a utilização de carvão ativado em pó, apresentaram-se eficientes na remoção dos contaminantes. Todavia, o emprego deste tratamento adicional requer uma elevada quantidade de carvão para uma adsorção completa dos poluentes (7). A utilização de *air stripping* não apresentou eficiência para estas matrizes (8). Alguns trabalhos reportam a tentativa de degradar geosmina e 2-MIB através de processos biológicos convencionais (sistema de lodo ativado). Entretanto, esses substratos apresentaram-se extremamente resistentes à ação de microorganismos (9-10). Outra prática comum é a utilização de algicidas. No entanto, são requeridas concentrações bastante elevadas de CuSO₄ o que leva a contaminação dos organismos presentes no meio aquático (11).

Como grande parte das atuais tecnologias de remediação apresentam deficiências crônicas, o estudo de novas alternativas de tratamento torna-se evidente.

Neste sentido, surgem os processos oxidativos avançados (POAs) que são, por definição, aqueles em que o radical hidroxila (HO·) participa como principal agente oxidante. Trata-se de uma espécie de elevado poder oxidativo (E₀ = 2,8 V), que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos. O processo de fotocatalise heterogênea fundamenta-se na geração de pares elétron-lacuna (e⁻/h⁺), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu *bandgap*. Este conjunto representa sítios reativos com capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse. No entanto, admite-se que a principal *via* de reação é mediada por radical hidroxila, que surge da reação entre a lacuna fotogerada e moléculas de água (ou OH⁻), previamente adsorvidas na superfície do semicondutor (12).

Normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processo correspondem a óxidos semicondutores como: TiO₂, ZnO e Fe₂O₃; utilizados na forma de fina suspensão. Com exceção do Fe₂O₃, todos os semicondutores apresentam um *bandgap* na região ultravioleta próxima. Lâmpadas à vapor de mercúrio de baixa pressão podem ser usadas para fornecer a radiação UV necessária para a fotoativação destes semicondutores (13).

Estudos com o 2-MIB revelaram a cânfora como sendo um dos subprodutos de biodegradação. Além disso, a cânfora foi identificada como um precursor metabólico do 2-MIB (14-15). Como pode-se observar na fig. 1, o 2-MIB e a cânfora são espécies de estruturas químicas bastante similares. Com o intuito de contribuir com o processo de consolidação de métodos eficazes para remediação de águas contaminadas por compostos odoríferos, o presente trabalho objetiva verificar a potencialidade do processo fotocatalítico, em relação à degradação de cânfora.

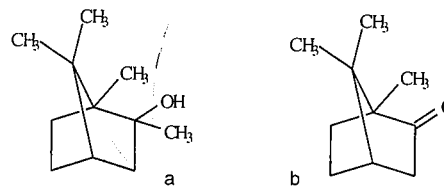


Figura 1. Estrutura química do: (a) 2-MIB e (b) cânfora.

Experimental

Reagentes

Cânfora (grau farmacêutico) foi utilizada em soluções aquosas de 50 mg L⁻¹. Os semicondutores, TiO₂ (Degussa-P25) e ZnO (MERSE), foram utilizados sem

tratamento prévio. O oxigênio é proveniente da empresa White Martins, sendo de grau comercial.

Tratamento Fotocatalítico

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (300 mL), equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação (Fig. 2). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução em um bulbo de quartzo. Neste reator, amostras de 250 mL, em valores otimizados de pH, foram adicionadas de quantidades otimizadas de semicondutor e, em todas as situações, borbulhadas com oxigênio comercial.

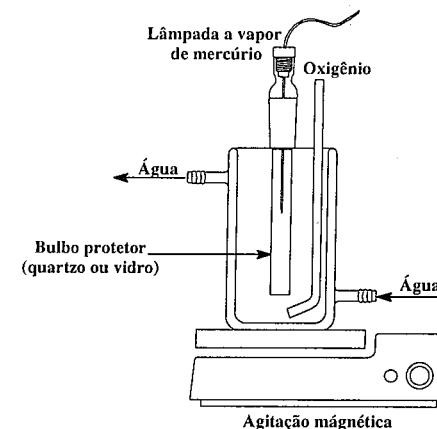


Figura 2. Reator fotoquímico de bancada.

Controle analítico

Cânfora foi determinada por cromatografia gasosa, após extração em diclorometano. As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás marca Shimadzu (modelo 14B), equipado com um detector de ionização em chama (FID) e um integrador de área marca Shimadzu modelo CRGA. Uma coluna capilar (30m x 0,25 mm) DB-Wax (J & W Scientific) foi utilizada em todas as análises. Para minimizar irreprodutibilidades da injeção manual optou-se por trabalhar com a técnica de padronização interna (n-octanol). O limite inferior de detecção estabelecido corresponde a uma concentração de cânfora de 5 mg L⁻¹, sendo o limite superior de 50 mg L⁻¹. O coeficiente de variação médio estabelecido para as análises cromatográficas foi de 2,5%.

Determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH. O coeficiente de variação médio estabelecido para análises de COT foi de 2%.

Resultados e Discussão

Inicialmente, sistemas de planejamento fatorial de experimentos foram utilizados para verificar a influência de variáveis operacionais de importância (pH e massa de semicondutor), na eficiência do processo de degradação fotocatalítica da cânfora. Os resultados, expressos na forma de cânfora remanescente após um tratamento de 15 min, são apresentados nas Tabelas 1 (ZnO) e 2 (TiO₂).

Tabela 1. Condições experimentais e respostas da otimização: ZnO. Cânfora: 250 mL, 50 mg L⁻¹; Tempo de reação: 15 min.

Variáveis/Níveis		-	0	+
PH		4	6	8
Massa de ZnO (mg)		25	50	75
Experimento	pH	Massa de ZnO (mg)	% cânfora remanescente	
1	-	-	13 ± 2,5	
2	+	-	10 ± 2,5	
3	-	+	11 ± 2,5	
4	+	+	6 ± 2,5	
5	0	0	28 ± 2,5	

Efeitos: pH: 7,5 ± 2,5; Massa: -0,5 ± 2,5; pH x Massa: 2,5 ± 2,5.

Tabela 2. Condições experimentais e respostas da otimização: TiO₂. Cânfora: 250 mL, 50 mg L⁻¹; Tempo de reação: 15 min.

Variáveis/Níveis		-	0	+
PH		4	6	8
Massa de TiO ₂ (mg)		25	50	75
Experimento	pH	Massa de TiO ₂ (mg)	% cânfora remanescente	
1	-	-	22 ± 2,5	
2	+	-	27 ± 2,5	
3	-	+	19 ± 2,5	
4	+	+	29 ± 2,5	
5	0	0	19 ± 2,5	

Efeitos: pH: -4,0 ± 2,5; Massa: -3,0 ± 2,5; pH x Massa: -1 ± 2,5

A interpretação da otimização do sistema utilizando ZnO como fotocatalisador nos permite considerar que as melhores condições experimentais para este semicondutor ocorrem em meio levemente alcalino e com massa de semicondutor de 75 mg. Esta observação é reforçada pela análise dos cálculos de efeito. A interpretação do planejamento fatorial realizado com TiO₂ demonstra que o trabalho é favorecido em

condições mais baixas de pH (4) e massa de semicondutor entre 50-75 mg. Pela observação dos cálculos de efeito tem-se um decréscimo de eficiência de 7,5 pontos percentuais na degradação de cânfora à medida que o pH é elevado. Além disso, o efeito isolado do semicondutor pode ser considerado nulo e a interação entre as variáveis como um fator que reduz 2,5 pontos percentuais a eficiência do sistema. Normalmente, o processo de fotocatalise com TiO₂ é mais eficaz em meio ácido (3 < pH < 5). Isso pode ser explicado uma vez que o pH afeta as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a degradar (13).

O comportamento distinto de cada semicondutor em relação ao pH pode ser explicado pelo fato de que íons de alta relação carga/raio, como o Ti⁴⁺, sofrem hidrólise com muita facilidade e formam óxidos altamente insolúveis, exceto em condições extremas de pH. No entanto, íons de menor carga/raio, como o Zn²⁺, hidrolisam-se menos e formam óxidos mais solúveis (13).

Levando-se em consideração os resultados preliminares, as variáveis operacionais foram fixadas, optando-se por realizar os estudos de degradação fazendo uso de 50 mg de semicondutor em presença da cânfora em seu pH natural (5,2) e em uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹. Embora nestas condições ocorra uma diminuição da eficiência do processo, vantagens de ordem econômica, principalmente relacionadas com economia de reagentes, justificam a escolha.

Inicialmente, a remoção de cânfora devido aos processos isolados de oxigenação, fotólise e adsorção foi avaliada. Os resultados da fig. 3, demonstram que as perdas de substrato por adsorção na superfície dos semicondutores e por volatilização assistida por oxigenação são pouco significativos, contribuindo com remoções inferiores a 20%, em tratamentos de 60 min. Contrariamente, a fotólise é responsável por degradações da ordem de 90%, o que demonstra a foto-sensibilidade do substrato.

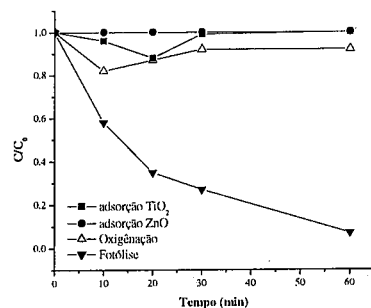


Figura 3. Estudo da contribuição dos processos isolados na degradação da cânfora.

O estudo comparativo entre fotólise e fotocatalise heterogênea, apresentado na fig. 4, demonstra que a reação mediada por semicondutores se processa de maneira mais favorável, alcançando remoção praticamente completa da cânfora, em tempos de reação de 30 min.

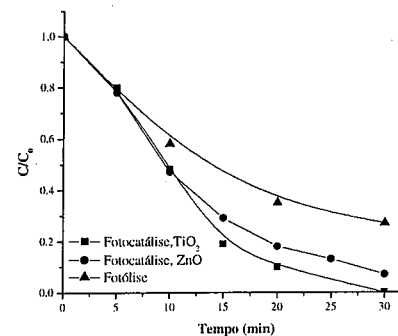


Figura 4. Eficiência dos processos fotocatalítico e fotolítico na degradação de cânfora.

Antecedentes coletados pelo grupo em trabalhos envolvendo outros substratos, permitem prever que, mesmo induzindo importantes e rápidas modificações nas moléculas submetidas ao tratamento, a fotólise apresenta baixa capacidade de mineralização. Para comprovar esta suposição, determinações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas, obtendo-se os resultados apresentados na fig. 5.

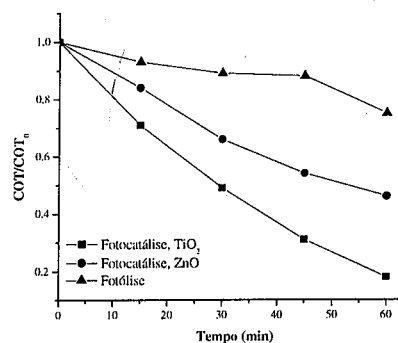


Figura 5. Redução do COT durante os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea.

Os resultados indicam que, tal como esperado, a fotocatalise heterogênea apresenta uma eficiência de mineralização significativamente maior, com destaque para o processo mediado por TiO₂, que permite mineralização da ordem de 90%, em tempos de reação de 60 min. Diferenças entre os sistemas ZnO/UV e TiO₂/UV já eram esperadas, uma vez que antecedentes da literatura relatam uma eficiência superior do TiO₂ na indução da mineralização de matéria orgânica (16).

Uma comparação quantitativa entre a eficiência proporcionada por cada fotocatalisador empregado pode ser observada através da comparação das constantes de velocidade. Geralmente os processos de degradação fotocatalítica seguem o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (17):

$$r = k\theta = \frac{k K C}{(1 + K C)} \quad (1)$$

Sendo que k é uma constante que inclui diversos parâmetros, tais como: massa de fotocatalisador e eficiência fotônica entre outros e K é a constante de adsorção. Entretanto, partindo-se de uma concentração inicial baixa (50 mg L⁻¹), como a utilizada em todos os estudos aqui descritos, o termo KC no denominador da expressão pode ser negligenciado e a razão começa, aparentemente, a obedecer uma cinética de primeira ordem (17):

$$r = -\frac{dC}{dt} = k K C = k_a C \quad (2)$$

Onde, k_a é uma constante de pseudo primeira ordem. Posteriormente, efetuando-se a integração na forma de C = f(t), obtém-se a seguinte relação (17):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_a t \quad (3)$$

Acrescido a isso, pode-se calcular o tempo de meia vida (t_{1/2}) para cada um dos processos. Este parâmetro expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada, no caso a cânfora, diminua para a metade do seu valor inicial. Considerando o processo como de pseudo primeira ordem, considera-se que (18):

$$-\ln \frac{C}{C_0} = -\ln \frac{1}{2} = k_a t_{1/2} \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_a} \quad (5)$$

Dessa forma, as constantes de velocidade e os tempos de meia vida, foram calculados para TiO₂ e ZnO. Na fig. 6 pode-se observar o perfil cinético, os valores de k_a e os valores de t_{1/2}.

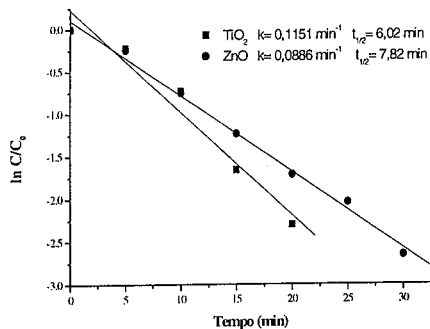


Figura 6. Estudo cinético do processo de fotocatalise heterogênea.

Conclusões

Os processos fotocatalíticos permitem uma eficiente degradação da cânfora, em tempos de reação da ordem de 30 minutos. Levando-se em consideração a mineralização do substrato, significativas diferenças foram observadas entre TiO_2 e ZnO . De maneira geral, TiO_2 permite mineralizações próximas a 90% em tratamentos de 60 minutos. Estes promissores resultados sugerem a aplicabilidade destes sistemas fotoquímicos na degradação de substratos tais como 2-MIB, devido a similaridades químicas estruturais deste com a cânfora.

Agradecimentos

Aos colegas do grupo TECNOTRATER e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Referências Bibliográficas

1. Agência Nacional das Águas. Acessado em 2003. Disponível em: www.ana.gov.br
2. Companhia de Saneamento Básico de São Paulo. Acessado em 2003. Disponível em: www.sabesp.gov.br
3. S. L. Kenefick, S. E. Hrudey, E. E. Prepas, N. Motkosky, H. G. Peterson, *Water Sci Technol.* **1992**, 25, 147.
4. Algae, Cyanobacteria and Water Quality, Water Quality Matters Series, Agriculture and Agri-Food Canada-AAFC, 2002.
5. E. Cotsaris, A. Bruchet, J. Mallevalle, D. B. Bursill, *Water Sci Technol.* **1995**, 31, 251.
6. W. F. Young, H. Horth, R. Crane, T. Ogden, M. Arnott, *Water Res.* **1996**, 30, 331.
7. D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajnbock, *Water Res.* **2001**, 35, 1325.

8. L. Kim, Y. Lee, C. S. Gee, E. Choi, *Water Sci Technol.* **1999**, 40, 195.
9. A. Saito, T. Tokuyama, A. Tanaka, T. Oritani, K. Fuchigami, *Water Res.* **1999**, 33, 3033.
10. P. M. Huck, S. L. Kenefick, S. E. Hrudey, S. Zhang, *Water Sci Technol.* **1999**, 40, 195.
11. G. Izaguirre, *Water Sci Technol.* **1992**, 25, 217.
12. A. Kunz, P. Peralta-Zamora, S. G. Moraes, N. Durán, *Química Nova* **2002**, 25, 78.
13. M. Blesa em *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogênea*, Gráfica 12 y 50, La Plata, **2001**.
14. S. E. Hrudey, D. Rector, N. Motkosky, *Water Sci Technol.* **1992**, 25, 65.
15. A. Tanaka, T. Oritani, F. Uehara, A. Saito, H. Kishita, Y. Nüzeki, H. Yokota, K. Fuchigami, *Water Res.* **1996**, 30, 759.
16. M. C. Yeber, J. Rodríguez, J. Baeza, J. Freer, C. Zaror, N. Durán, H. D. Mansilla, *Water Sci Technol.* **1999**, 40, 337.
17. A. Fernández, G. Lassaleta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipse, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-ichou, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1995**, 7, 49.
18. B. M. Mahan, R. J. Myers em *Química um curso universitário*, 4ª edição, Editora Edgard Blücher LTDA, **1998**.



Estudo das condições reacionais para a hidrodescloração do pentaclorofenol com catalisadores de paládio

José Wilson da-Silva^{a,*†}, Roy Edward Bruns^b e Antonio José Gomez Cobo^a

^aLaboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-970, Campinas, SP, Brasil. ^bInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

*Correspondências para: j_wilson_s@yahoo.com.br

Resumo-Abstract

A hidrodescloração catalítica vem sendo muito estudada recentemente, por se tratar de um método promissor para o tratamento de resíduos organoclorados tóxicos. Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho é o de estudar as condições reacionais para a hidrodescloração do pentaclorofenol, conduzida em meio trifásico com catalisadores de paládio. O estudo foi realizado empregando-se um catalisador comercial de Pd/C e um catalisador de Pd/TiO₂, preparado através de impregnação incipiente, a partir do precursor PdCl₂. Ensaio catalíticos exploratórios revelaram que para ambos os catalisadores empregados, a redução prévia dos mesmos diminui significativamente suas atividades catalíticas, enquanto que uma calcinação a 300°C leva a catalisadores ativos para a reação. Diante da indesejada retenção do pentaclorofenol observada para o catalisador comercial Pd/C, o sistema Pd/TiO₂ foi utilizado para o estudo das condições reacionais, empregando-se, para tanto, um planejamento de experimentos fatorial fracionário 2⁶⁻². Os resultados obtidos por meio do planejamento experimental permitiram estabelecer condições reacionais adequadas para tal hidrodescloração.

Catalytic hydrodechlorination has been intensely studied recently since it seems to be a promising method for treating toxic organochloride residues. In this context, the principal aim of this work is to study the reaction conditions for pentachlorophenol hydrodechlorination, conducted in a three-phase medium with palladium catalysts. The study was carried on a commercial Pd/C catalyst and a Pd/TiO₂ catalyst, which was prepared by the incipient wetness impregnation technique from the PdCl₂ precursor. Preliminary catalytic tests indicated that for both the catalysts employed, incipient reduction significantly reduced their catalytic activities, while a calcination at 300 °C leads to active catalysts in the reaction. Owing to the undesirable retention of pentachlorophenol observed using the commercial Pd/C catalyst, the Pd/TiO₂ system was used to study reaction conditions by means of a 2⁶⁻² factorial design. One combination of levels of this design permitted establishing suitable reaction conditions for such hydrodechlorination.

Introdução

A busca incessante por melhores condições de vida é uma característica intrínseca do ser humano. Contudo, essa busca tem custado um preço elevado, haja vista que a geração e o descarte inadequado de compostos tóxicos, paralelamente à obtenção de produtos finais, têm aumentado significativamente (1). Diante de tal situação, a população mundial começou a se mobilizar nos últimos anos, no sentido de pressionar as autoridades de seus países a regulamentarem o despejo de materiais tóxicos no meio ambiente (2). Um grupo de substâncias tóxicas que merece atenção, em particular, é aquele formado por diversos compostos organoclorados (3). Tais compostos apresentam baixa biodegradabilidade e elevada

bioacumulatividade, o que pode resultar em sérios danos à saúde do homem e ao meio ambiente (4).

Nesse contexto, o principal objetivo do presente trabalho é o de estudar as condições reacionais para a hidrodescloração do pentaclorofenol, conduzida em meio trifásico com catalisadores de paládio.

Experimental

Seleção e preparação dos catalisadores de paládio

Dois tipos de catalisadores de paládio foram empregados no presente estudo; Pd/C e Pd/TiO₂, ambos contendo um teor metálico nominal de 5% em massa. A opção pelo paládio se deveu à sua conhecida eficiência

[†] Endereço atual: Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, 65080-040, São Luis, MA, Brasil.

para a descloração de compostos clorados (5). A escolha do sistema Pd/C foi motivada pelos bons resultados obtidos com esse sistema, em diversos trabalhos amplamente divulgados na literatura (6). Por sua vez, o sistema Pd/TiO₂ foi selecionado tendo em conta que a titânia é um suporte já bastante estudado e conhecido pelo nosso grupo de pesquisa (7), mas, principalmente, por se tratar de um óxido resistente à corrosão, que o ácido clorídrico presente no meio reacional pode provocar (8). Além disso, a titânia é um suporte capaz de gerar catalisadores ativos para as reações de hidrodescloração (9). Trata-se ainda de um sólido estável em meio básico (10), sendo também hidrofílico, característica essa muito importante, visto que os clorofenóis são solúveis em meio aquoso básico (11). Outra propriedade interessante desse óxido é a de praticamente não reter compostos fenólicos, quando dispersos em água (12).

O catalisador comercial Pd/C, empregado para este estudo, foi gentilmente cedido pela empresa Degussa (referência E101 O/W, carga n^o E1123L). Já o catalisador Pd/TiO₂ foi preparado a partir de uma titânia comercial (Aldrich, 99%), com área superficial específica igual a 15 m²/g e fase cristalina anatase. A titânia foi classificada de modo a obter uma granulométrica entre 37 µm e 88 µm. Essa faixa granulométrica foi adotada considerando-se que para partículas de catalisador maiores do que 100 µm, a resistência à transferência de massa intrapartícula pode ser dominante (13). A seguir, o suporte foi seco em estufa, à temperatura de 120 °C, por um período de cerca de 48 horas. O precursor de paládio, empregado na preparação do sistema Pd/TiO₂, foi o PdCl₂ (Aldrich, 99%). Tal escolha foi baseada no fato de que a utilização de precursores clorados pode promover a formação de partículas metálicas grandes, as quais são adequadas para as reações de hidrodescloração (14). O método empregado na preparação do catalisador Pd/TiO₂ foi o da impregnação sucessiva incipiente, pelo fato de que esse método permite que o teor nominal de metal seja muito próximo ao desejado, além de promover a formação de partículas metálicas grandes, quando comparado a outros métodos (15). Após a impregnação, o sólido Pd/TiO₂ foi submetido a uma secagem em estufa, a 120 °C, por um período de 12 horas. Em seguida, uma parte do sólido seco foi submetida a uma calcinação sob fluxo de ar sintético (30 mL/min), desde a temperatura ambiente até 300 °C. Esse aquecimento foi realizado a uma taxa de 5 °C/min e, uma vez alcançada a temperatura final de calcinação (300 °C), o catalisador permaneceu por 3 horas nessa condição. Com esse procedimento, obteve-se o catalisador Pd/TiO₂ calcinado. De modo a verificar a existência de efeitos do tratamento térmico sobre o desempenho catalítico na hidrodescloração do pentaclorofenol, preparou-se também um catalisador Pd/TiO₂ reduzido, ou seja, sem prévia calcinação. Esse catalisador foi obtido de modo similar ao do catalisador Pd/TiO₂ calcinado, partindo-se do sólido Pd/TiO₂ seco a 70 °C, e aquecendo-o a uma taxa de 5 °C/min, desde a

temperatura ambiente até 300 °C, sob fluxo de uma mistura 2% H₂/N₂ (30 mL/min). Por fim, tal catalisador Pd/TiO₂ reduzido permaneceu por um período igual a 3 horas à temperatura final de redução de 300 °C.

Esses procedimentos de secagem, calcinação e redução, no que se refere às condições empregadas para os mesmos, foram definidos com base nos estudos de SALES (9) e de SILVA (16), sobre o sistema Pd/TiO₂ e o suporte TiO₂, respectivamente.

Testes catalíticos na hidrodescloração do pentaclorofenol

Testes catalíticos exploratórios foram conduzidos em fase líquida, empregando-se um reator do tipo "slurry" com 300 mL de capacidade total. Nesses testes foi utilizado o catalisador comercial Pd/C, bem como o catalisador preparado de Pd/TiO₂. Tais ensaios visaram avaliar, de um modo geral, o comportamento desses sistemas catalíticos frente à hidrodescloração do pentaclorofenol. Em particular, os ensaios exploratórios objetivaram estimar a capacidade de hidrodescloração dos catalisadores, a gama de produtos formados na reação e, também, o rendimento do catalisador com relação aos produtos isentos de cloro.

Para os ensaios exploratórios, as condições de reação empregadas foram as seguintes: temperatura de reação de 110 °C, pressão de hidrogênio no reator de 2,0 MPa, massa de catalisador igual a 800 mg, taxa de agitação de 1.000 rpm, concentração inicial de pentaclorofenol igual a 1.000 mg/L e o tempo total de reação de 3 horas. A escolha dessas condições de reação foi feita considerando-se o fato de que todos os compostos (reagente e produtos) se mostraram estáveis em tais condições, para estudos em branco realizados na ausência de catalisador. O procedimento experimental adotado para a realização dos testes catalíticos exploratórios foi o mesmo que o procedimento utilizado para os testes catalíticos baseados num planejamento de experimentos, detalhado adiante.

De um modo geral, o paládio metálico é considerado a fase ativa nas reações de hidrodescloração (14). Sendo assim, para alguns testes exploratórios, o catalisador comercial Pd/C foi ativado no próprio reator (ativação *in situ*) antes do início da reação. Nesse caso, a ativação *in situ* foi realizada sob atmosfera de hidrogênio e nas condições de reação já mencionadas, porém na ausência do reagente pentaclorofenol. Esse tratamento *in situ* foi realizado por um período de uma hora, pois, de acordo com SALES (17), é o tempo suficiente para reduzir uma camada óxida superficial.

Testes catalíticos baseados num planejamento de experimentos foram realizados com o catalisador Pd/TiO₂ calcinado, tendo-se o objetivo de estudar as condições reacionais para a hidrodescloração do pentaclorofenol, conduzida em meio trifásico. Desse modo, foi possível alcançar tal objetivo de uma forma rápida, sistemática, reprodutível e com significância estatística. Em razão do elevado número de fatores

(variáveis) a serem estudados, decidiu-se empregar o planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻² com dois blocos (Tabela 1).

Tabela 1: Planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻²

Fator ↓ / Nível →	(-)	(+)
1 Temperatura (°C)	60	110
2 Pressão de H ₂ (MPa)	0,5	2,0
3 Massa de Pd/TiO ₂ (mg)	500	800
4 Taxa de agitação (rpm)	200	1.000
5 Concentração PCF(mg/L)	500	1.000
6 Tempo de reação (h)	1	3
Efeito de bloco	1 ^o -preparo	2 ^o -preparo

Ensaio	Ordem ^(a)	Fatores						
		1	2	3	4	5 ^(b)	6 ^(c)	Bloco ^(d)
0								
1	1 ^u	-	-	-	-	-	-	-
2	8 ^u	+	-	-	-	+	-	+
3	13 ^u	-	+	-	-	+	+	+
4	10 ^u	+	+	-	-	-	+	-
5	16 ^u	-	-	+	-	+	+	-
6	3 ^u	+	-	+	-	-	+	+
7	5 ^u	-	+	+	-	-	-	+
8	11 ^u	+	+	+	-	+	-	-
9	14 ^u	-	-	-	+	-	+	+
10	9 ^u	+	-	-	+	+	+	-
11	15 ^u	-	+	-	+	+	-	-
12	2 ^u	+	+	-	+	-	-	+
13	4 ^u	-	-	+	+	+	-	+
14	6 ^u	+	-	+	+	-	-	-
15	7 ^u	-	+	+	+	-	+	-
16	12 ^u	+	+	+	+	+	+	+

(a)da realização do ensaio, (b)I₅=1235, (c)I₆=2346, (d)I_{bc}=124

Assim, pode-se avaliar quais dos fatores em análise, relacionados na Tabela 1, têm influência significativa sobre as respostas investigadas, ou seja, a conversão de pentaclorofenol e o rendimento de fenol. A escolha dos fatores a serem avaliados, bem como de seus respectivos níveis, foi baseada em informações disponíveis na literatura sobre a hidrodescloração catalítica de compostos clorados (18), assim como na experiência adquirida pelo nosso grupo de pesquisa, a respeito das reações catalíticas em fase líquida (19). A opção pelos dois blocos no planejamento da Tabela 1 se deve ao fato de que o catalisador Pd/TiO₂, preparado através do procedimento já descrito, foi obtido a partir de preparações repetidas. Por se tratar do mesmo catalisador, em princípio, espera-se que os resultados do planejamento de experimentos confirmem que os catalisadores, obtidos em preparações repetidas, apresentam o mesmo desempenho na prática, evidenciando, assim, a eficácia do método de preparação empregado.

Para a análise estatística realizada neste estudo, empregou-se o software CHEMOMATRIX, desenvolvido no Instituto de Química da UNICAMP (20).

Os testes catalíticos do planejamento de experimentos também foram realizados em fase líquida, no mesmo reator do tipo "slurry" empregado para os testes exploratórios. Tais testes foram conduzidos de acordo com o procedimento descrito a seguir. A massa desejada de pentaclorofenol (Aldrich, 98%) foi dissolvida numa solução aquosa básica, com concentração 0,35 M de NaOH (Merck, 99%). Na sequência, a solução resultante foi transferida para o copo de aço do reator e a esse foi adicionado o catalisador Pd/TiO₂. Por fim, o reator foi hermeticamente fechado e purgado, primeiramente com nitrogênio e, depois, com hidrogênio. Após a temperatura de reação ter sido estabilizada, o reator foi pressurizado com hidrogênio grau analítico 5.0 (99,999%), e a agitação foi ajustada para o valor desejado, sendo este momento considerado como o início da reação. A intervalos de tempo de reação de uma hora, uma amostra do meio reacional foi coletada. As amostras do meio foram analisadas por meio de cromatografia gasosa, empregando-se um método analítico desenvolvido para o presente estudo (21).

A partir dos valores das concentrações determinados para os diferentes componentes presentes no meio reacional, calculou-se a conversão de pentaclorofenol (X) e o rendimento de fenol (R). A conversão é uma medida de fácil compreensão, indicadora da atividade catalítica para um certo tempo de reação, enquanto que o rendimento expressa a seletividade do catalisador para a obtenção do produto desejado. O cálculo da conversão foi efetuado empregando-se a sua definição clássica. Por sua vez, a expressão adotada no cálculo do rendimento foi a seguinte:

$$R (\%) = \frac{[\text{FOH}]_t}{[\text{PCF}]_0 - [\text{PCF}]_t} \times 100 \quad (1)$$

onde [PCF]₀ é a concentração de pentaclorofenol no início da reação, [PCF]_t e [FOH]_t são, respectivamente, as concentrações de pentaclorofenol e fenol para um dado tempo de reação.

Resultados e Discussão

Testes catalíticos exploratórios com o catalisador Pd/C

Os testes catalíticos exploratórios, realizados com o catalisador Pd/C ativado *in situ*, revelaram se tratar de um catalisador pouco ativo para a hidrodescloração do pentaclorofenol. Nesse caso, pode ter ocorrido uma rápida desativação do catalisador pelos íons cloreto formados no início da reação.

Diante do fraco desempenho obtido para o catalisador Pd/C ativado *in situ*, repetiu-se o teste catalítico exploratório, sem qualquer ativação prévia do

catalisador. Ao final desse ensaio exploratório, o único produto de reação obtido foi o cicloexanol, indicando que o catalisador Pd/C não ativado, além da hidrogenólise das ligações C-Cl, também pode ser capaz de realizar a hidrogenação do anel benzênico do pentaclorofenol. No entanto, o balanço de massa realizado para a reação permitiu verificar que cerca de 40% do pentaclorofenol alimentado ao reator não estava presente no meio reacional ao final da reação, e nem tampouco havia sido transformado em qualquer produto. Então, a capacidade de retenção do pentaclorofenol pelo carvão ativo foi avaliada, a partir da obtenção de uma isoterma de adsorção (Figura 1).

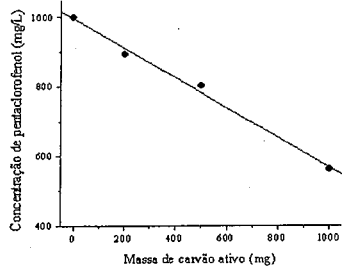


Figura 1: Retenção do pentaclorofenol pelo carvão ativo

A análise dessa isoterma revelou que para uma massa do catalisador Pd/C igual à que foi utilizada nos testes catalíticos exploratórios (800 mg), cerca de 38% do pentaclorofenol alimentado ao reator seria retido pelo carvão ativo do catalisador. Esse valor é muito próximo à estimativa de 40% de retenção do pentaclorofenol determinada para o teste catalítico exploratório com o catalisador Pd/C não ativado. Embora a retenção de quantidades significativas dos componentes do meio reacional não seja uma regra geral para os catalisadores Pd/C (22), sabe-se que esta pode ocorrer em vários tipos de carvões ativos (23). Portanto, os resultados obtidos com o catalisador Pd/C revelaram que esse sólido não seria adequado, na condição de sólido modelo, para a avaliação das condições reacionais de hidrodescloração do pentaclorofenol, devido à sua elevada capacidade de reter esse substrato.

Testes catalíticos exploratórios com o catalisador Pd/TiO₂

Com o objetivo de, inicialmente, avaliar a retenção do pentaclorofenol pela titânia, a isoterma de adsorção para esse sistema foi determinada. Os resultados obtidos mostraram que a quantidade de pentaclorofenol retido pela titânia foi inferior a 2%, sendo, portanto, considerada desprezável no caso deste estudo.

Os resultados dos ensaios catalíticos exploratórios, empregando-se o catalisador Pd/TiO₂ reduzido, foram similares àqueles apresentados pelo catalisador Pd/C

ativado *in situ*, ou seja, a atividade catalítica foi muito baixa e a quantidade de produtos desclorados formados foi pequena. Por outro lado, os resultados dos testes catalíticos com o catalisador Pd/TiO₂ calcinado mostraram que esse catalisador apresenta um bom desempenho para a hidrodescloração do pentaclorofenol. Além disso, diferentemente do catalisador comercial Pd/C, não ativado *in situ* e que foi seletivo a cicloexanol, o catalisador Pd/TiO₂ calcinado foi seletivo para a obtenção de fenol. Portanto, verifica-se que a natureza do suporte pode ter influência sobre o tipo de composto desclorado obtido.

Testes catalíticos do planejamento de experimentos

Com base nos resultados dos testes catalíticos exploratórios, apresentados anteriormente, aplicou-se as técnicas de planejamento de experimentos na avaliação das condições de reação mais adequadas para a hidrodescloração do pentaclorofenol, utilizando o catalisador Pd/TiO₂ calcinado. Os resultados obtidos por intermédio do planejamento fatorial 2⁶⁻² empregado são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados do planejamento fracionário 2⁶⁻² para o catalisador Pd/TiO₂

Fator ↓ / Nível →	(-)	(+)
1 Temperatura (°C)	60	110
2 Pressão de H ₂ (MPa)	0,5	2,0
3 Massa de Pd/TiO ₂ (mg)	500	800
4 Taxa de agitação (rpm)	200	1.000
5 Concentração PCF (mg/L)	500	1.000
6 Tempo de reação (h)	1	3
Efeito de bloco	1°-preparo	2°-preparo

Ensaio	Fatores						Respostas		
	1	2	3	4	5 ^(a)	6 ^(b)	Bloco ^(c)	X (%)	R (%)
1	-	-	-	-	-	-	-	40	0
2	+	-	-	-	+	-	+	70	100
3	-	+	-	-	+	+	+	77	81
4	+	+	-	-	-	+	-	78	56
5	-	-	+	-	+	+	-	87	100
6	+	-	+	-	-	+	+	100	100
7	-	+	+	-	-	-	+	60	76
8	+	+	+	-	+	-	-	62	62
9	-	-	-	+	-	+	+	100	100
10	+	-	-	+	+	+	-	100	100
11	-	+	-	+	+	-	-	74	86
12	+	+	+	-	-	-	+	78	87
13	-	-	+	+	+	-	+	95	100
14	+	-	+	+	-	-	-	100	100
15	-	+	+	+	-	+	-	100	100
16	+	+	+	+	+	+	+	100	100

(a) I₅=1235, (b) I₆=2346, (c) I_{bc}=124

Pode-se verificar que os ensaios de número 6, 9, 10, 14, 15 e 16 conduziram às condições para as quais a

hidrodescloração do pentaclorofenol ocorreu com o máximo desempenho do catalisador (conversão de pentaclorofenol e rendimento de fenol iguais a 100%). Contudo, antes de definir qual desses seis ensaios reúne as condições de reação mais adequadas, é preciso verificar quais dentre os fatores estudados têm efetiva influência sobre as respostas. Essa verificação foi feita empregando-se a análise por meio de gráficos normais (24).

Os resultados apresentados na Figura 2 permitem determinar a importância com a qual os fatores estudados afetam a conversão de pentaclorofenol. Nota-se que os fatores 1 (temperatura de reação), 2 (pressão de hidrogênio), 3 (massa de catalisador), 4 (taxa de agitação), 6 (tempo total de reação) e o efeito de bloco (124) têm alguma influência sobre a conversão de pentaclorofenol, enquanto que a concentração inicial de pentaclorofenol (fator 5) não tem qualquer influência sobre tal conversão. Esse resultado indica que, provavelmente, não há limitações à transferência de massa de pentaclorofenol para a superfície do catalisador (25), independentemente das demais condições de reação empregadas para este estudo.

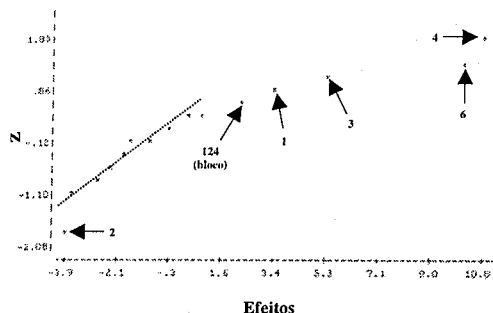


Figura 2: Gráfico normal dos efeitos dos fatores sobre a conversão de pentaclorofenol com o catalisador Pd/TiO₂.

Por sua vez, o gráfico normal dos efeitos dos fatores sobre o rendimento de fenol apresentou um comportamento linear em toda a sua extensão, indicando que nenhum dos fatores estudados tem influência significativa sobre o rendimento de fenol. Esse resultado indica que a formação preferencial de fenol é uma propriedade intrínseca do catalisador Pd/TiO₂.

Os resultados apresentados na Tabela 3 permitem avaliar a importância da influência de cada um dos fatores sobre a conversão de pentaclorofenol. Segundo se pode verificar, a taxa de agitação (fator 4) e o tempo total de reação (fator 6) apresentam os maiores valores do efeito (acima de 10), exercendo uma forte influência sobre a conversão. Para esses dois casos, sendo positivo o valor

Tabela 3: Efeitos dos fatores sobre a conversão do pentaclorofenol com o catalisador Pd/TiO₂.

Fator	Valor do efeito
1	3,44
2	-3,94
3	5,44
4	10,8
6	10,2
124 (efeito de bloco)	2,44

do correspondente efeito, deve-se tomar o maior nível adotado para o fator, ou seja, 1.000 rpm e 3 h, respectivamente. Em particular, a influência marcante da taxa de agitação sobre a conversão pode ser uma indicação de que para 200 rpm, a reação é limitada pela transferência de massa do hidrogênio, desde a fase gasosa para a fase líquida (26).

Por sua vez, os demais fatores estudados exercem pouca influência sobre a conversão de pentaclorofenol. Em particular, no caso do efeito de bloco (124), relacionado à repetição da preparação do sistema Pd/TiO₂, tal resultado indica uma boa reprodutibilidade na preparação do catalisador.

Dessa forma, de acordo com os resultados do presente planejamento experimental, e adotando-se critérios de ordem econômica, o ensaio de número 9 reúne as condições reacionais mais adequadas. Nesse caso, tem-se os valores da taxa de agitação (1.000 rpm) e do tempo de reação (3 h) mais elevados, enquanto que a reação foi conduzida à menor temperatura (60°C) e pressão (0,5 MPa), utilizando-se as menores quantidades de catalisador (500 mg) e de pentaclorofenol (500 mg/L).

Conclusões

Os resultados obtidos com o sistema Pd/C indicaram que esse catalisador não é adequado, na condição de sólido modelo, para alcançar o principal objetivo do presente estudo, devido à sua elevada capacidade de reter o pentaclorofenol.

Os catalisadores Pd/C e Pd/TiO₂ reduzidos são pouco ativos para a hidrodescloração do pentaclorofenol em fase líquida. No entanto, o catalisador comercial Pd/C (não ativado *in situ*) é seletivo para a formação de cicloexanol, enquanto o catalisador Pd/TiO₂ calcinado é seletivo para a obtenção de fenol.

O planejamento fatorial fracionário 2⁶⁻² mostrou que apenas a taxa de agitação e o tempo total de reação tiveram efetiva influência sobre a conversão de pentaclorofenol. Por sua vez, nenhuma das variáveis analisadas teve qualquer influência sobre o rendimento de fenol.

As condições de reação que se mostraram mais adequadas para realizar a hidrodescloração catalítica do pentaclorofenol foram as seguintes: temperatura de reação igual a 60 °C, pressão de hidrogênio no reator igual a 0,5 MPa, massa do catalisador Pd/TiO₂ calcinado igual a 500 mg, taxa de agitação igual a 1.000 rpm,

concentração inicial do pentaclorofenol no reator igual a 500 mg/L e tempo total de reação igual a 3 horas.

Agradecimentos

À empresa Degussa pelo fornecimento do catalisador Pd/C e do seu suporte. Ao FAEP/PRP/UNICAMP pelo auxílio financeiro e à CAPES pela bolsa de doutorado concedida ao aluno José Wilson da Silva. Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, docente do IQ/UNICAMP, pelas valiosas sugestões para a análise química dos componentes do meio reacional.

Referências Bibliográficas

1. M. Alexander, *Environ. Sci. Tech.* **1995**, 29, 2713.
2. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE (IBAMA). <<http://www.ibama.gov.br/>>. Acesso em: 16 Fev. 2005.
3. R. C. Kirkwood; A. J. Longley, *Clean Technology and Environment*, Blackie Academic and Professional, London, 1995.
4. R. M. Sharpe; N. E. Skakkebaek, *The Lancet*, **1993**, 341, 8857.
5. F. J. Urbano; J. M. Marinas, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 173, 329.
6. A. Wiersma; E. J. A. X. van de Sandt; M. A. den Hollander; H. van Bekkun; M. Makkee; J. Moulijn, *J. Catal.*, **1998**, 177, 29.
7. J. W. da-Silva; A. J. G. Cobo, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 252, 9.
8. T. Van Gestel; C. Vandecasteele; A. Buckenhoudt; C. Dotremont; J. Luyten; B. Van Der Bruggen; G. Maes, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 214, 21.
9. D. J. Moon; M. J. Chung; K. Y. Park; S. I. Hong, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, 168, 159.
10. T. Van Gestel; C. Vandecasteele; A. Buckenhoudt; C. Dotremont; J. Luyten; R. Leysen; B. Van Der Bruggen; G. Maes, *J. Membr. Sci.*, **2002**, 207, 73.
11. V. Felis; C. de Bellefon; P. Fouilloux; D. Schwiich, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**, 20, 91.
12. J. Matos; J. Laine; J. M. Herrman, *J. Catal.*, **2001**, 200, 10.
13. Y. Shindler; Y. Malatov-Meytal; M. Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 3301.
14. M. A. Aramendia; V. Boráu; I. M. García; C. F. Jiménez; J. M. Marinas; F. J. Urbano, *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**, 20, 101.
15. R. L. AUGUSTINE, *Heterogeneous Catalysts for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker, New York, 1996.
16. J. W. da-Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
17. E. A. Sales, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
18. F. Alonso; I. P. Beletskaya; M. Yus, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4009.
19. P. C. Zonetti; A. G. Moura; A. J. G. Cobo in Anais do 13th International Congress on Catalysis, Paris,

2004. Disponível: <<http://icc2004.catalyse.cnrs.fr/CD-ROM/index.pdf>>. Acesso em: Set. 2004.

20. CHEMOMATRIX. Disponível: <<http://chemomatrix.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: Set. 2004.
21. J. W. da-Silva, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
22. E. Auer; A. Freund; J.T. Pietsch, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1998**, 173, 259.
23. M. Streat; J. W. Patrick; M. J. Camporro P Wat. *Res.*, **1995**, 29, 467.
24. B. B. Neto; I. S. Scarminio; R. E. Bruns, *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Editora da UNICAMP, Campinas, 2001.
25. B. Coq; J. M. Cognion; F. Figuéras; D. Tournigant, *J. Catal.*, **1993**, 141, 21.
26. G. W. Roberts in *Catalysis in Organic Synthesis*, P. N. Rylander; H. Greenfield, Ed.; Academic Press, New York, 1976, p.1-48.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Estudo do efeito do suporte e do teor de níquel em catalisadores para a Oxidação Parcial do Metano

Rogério S. Oliveira¹, Soraia T. Brandão¹, Lílian M. T. Simplício¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290, Salvador – Bahia
*brandao@ufba.br

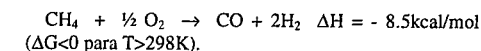
Resumo-Abstract

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores a base de níquel suportados em γ -alumina, MCM-41 e sílica visando avaliar a influência do suporte e do teor de níquel na conversão do metano e na seletividade a hidrogênio na reação de oxidação parcial do metano. O efeito do suporte foi estudado preparando-se catalisadores com 15% de níquel nos três diferentes suportes, enquanto que no estudo do efeito do teor foi utilizada a γ -alumina como suporte com três diferentes composições de níquel: 10, 15 e 20%. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação por via úmida, utilizando nitrato de níquel como precursor. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, FRX, RTP e MEV. Todos os catalisadores apresentaram seletividades a $H_2 > 90\%$, destacando-se Ni/SiO₂ que alcançou 99% de seletividade. Os resultados das avaliações catalíticas indicaram que o catalisador com maior percentual de níquel tende a uma maior desativação ao longo do tempo da reação. Essa desativação pode ser atribuída à formação de coque nos catalisadores, que foi confirmada pelas análises por MEV de amostras dos materiais após o teste catalítico.

In this work nickel catalysts were synthesized over γ -alumina, MCM-41 and silica aiming to evaluate the influence of the support and nickel content in the methane conversion and hydrogen selectivity in the partial oxidation of methane. The effect of support was studied preparing catalysts with 15%(w) of nickel using the three different supports mentioned. In the study of nickel content effect, γ -alumina was used with three different nickel loading: 10, 15 and 20%. Catalysts were prepared using a nickel nitrate solution. The characterization was performed by XRD, XRF, TPR and SEM. All catalysts presented H_2 selectivity higher than 90%, being distinguished Ni/SiO₂ that reached 99%. These results indicated that catalyst with high nickel loading tends to a more intense deactivation during time on stream. This deactivation can be attributed to the coke deposition in the catalysts, that was confirmed by SEM of the materials after catalytic test.

Introdução

O hidrogênio é sem dúvidas uma fonte bastante promissora de energia prevista para esse século, sendo comumente produzido em plantas de eletrólise, craqueamento de hidrocarbonetos ou pela reforma a vapor do gás natural e hidrocarbonetos em indústrias químicas. O hidrogênio pode também ser produzido através da reação de shift ou pela oxidação parcial do metano. Embora a reforma a vapor seja amplamente utilizada nas indústrias, ela apresenta um grande problema que é a deposição de carbono ou envenenamento por enxofre que causa a desativação dos catalisadores (1-6). Outro fato é que a reforma a vapor requer muita energia, pois se trata de uma reação muito endotérmica, e que só apresenta $\Delta G < 0$ para temperaturas maiores que 973 K. Isso tem motivado os pesquisadores a desenvolverem catalisadores para a oxidação parcial seletiva do metano para CO e H₂(7):



A utilização mais nobre das abundantes fontes de gás natural do mundo é converter metano em produtos químicos mais úteis e mais facilmente transportáveis. A primeira etapa da conversão do gás natural é frequentemente a produção do gás de síntese (CO + H₂). O gás de síntese pode ser subsequentemente usado para produção do metanol e para a produção de hidrocarbonetos pesados através da síntese de Fischer-Tropsch. Para esses dois processos a razão molar H₂/CO desejada é cerca de 2,0. A reforma a vapor é o processo preferido comercialmente para produção do gás de síntese com H₂/CO de 3,0, mas é um processo muito endotérmico e custoso.

A oxidação parcial tem sido alvo das atenções pela possibilidade de através dela se obter diretamente a razão desejada de H₂/CO, cerca de 2,0, e por apresentar a

vantagem de ser exotérmica favorecendo o balanço energético. Os catalisadores utilizados na oxidação parcial do metano podem ser classificados em dois tipos basicamente: (a) metais de transição do grupo VIII (Ni, Co, Fe); (b) metais nobres (Pd, Rh, Ru, Pt, Ir). Os catalisadores a base de níquel apresentaram-se como os mais interessantes devido às altas taxas de conversão e baixo custo (8-10). Neste trabalho foram sintetizados catalisadores a base de níquel suportados em γ -alumina, MCM-41 e sílica, pelo método da impregnação por via úmida, visando avaliar a influência do suporte e do teor de níquel na conversão do metano e seletividade a hidrogênio.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Foram preparados cinco catalisadores suportados a base de níquel. Para avaliar a influência do suporte três diferentes materiais foram utilizados: γ -Alumina (PURAL SB), MCM-41 e sílica (Grace 952); e para o estudo do teor de níquel foi utilizado γ -alumina como suporte, e três teores distintos de níquel.

Para o estudo efeito do suporte todos os três materiais foram impregnados por via úmida com quantidade adequada de nitrato de níquel para possuírem um percentual em torno de 15% de níquel m/m. De forma que para cada 5g de suporte, 25mL de água eram utilizados e aproximadamente 4g de nitrato de níquel. Para avaliar a influência do teor de níquel foram preparados, além da Ni/Alumina 15%, mais dois com 10 e 20%, respectivamente.

Procedimento

Para a preparação do catalisador, primeiramente o suporte foi posto em um balão com 25mL água destilada e levada a um evaporador rotativo durante 2 h. Depois uma quantidade adequada de nitrato de níquel (Merck) (de acordo com o percentual desejado) foi colocada e permaneceu em contato com o suporte por 24h à temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi colocado em um banho de óleo entre 100-120°C para a eliminação do solvente, sempre sob agitação. O material foi posteriormente seco em estufa a 100°C. Depois de seco o material foi calcinado a 550°C por 1h e logo em seguida foi levado a 750°C por 4h em fluxo de ar de 60mL/min.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados utilizando-se difração de raios X (difratômetro SHIMADZU XRD 6000), espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (espectrômetro SHIMADZU XRF-1800), redução à temperatura programada (TPR) e microscopia eletrônica de varredura (SHIMADZU SSX - 550).

TPR

Para todos os experimentos foi utilizada uma mistura H₂/Hélio (H₂/He 5%) sob um fluxo de 30 ml/min, e o sistema era aquecido de 10°C/min, partindo da temperatura ambiente a 1000°C. O consumo de Hidrogênio foi acompanhado através do espectro de massas. Os experimentos foram realizados na mesma unidade na qual foram realizados os testes catalíticos.

Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados quanto à conversão de metano e seletividade a H₂ e CO em testes catalíticos, os quais foram realizados em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas com detector quadrupolar. Para cada reação termoprogramada, 100mg de catalisador foi postos em um microreator de quartzo com configuração em forma de U, e o sistema foi alimentado com CH₄ e O₂ numa razão CH₄/O₂ 2:1. Para o estudo do efeito do suporte a reação foi conduzida variando-se a temperatura com o tempo, da temperatura ambiente a 1000°C; e para o estudo do teor de níquel, todos os catalisadores foram testados a uma mesma temperatura, 800°C.

Resultados e Discussão

A composição mássica dos catalisadores pode afetar significativamente suas performances e as análises de DRX e FRX nos dão essa informação.

As análises por Fluorescência de Raios-X tiveram como objetivo determinar o percentual de níquel nos catalisadores e indicaram teores de 9, 16 e 20%. As análises de DRX permitiram verificar as fases cristalinas relativas ao níquel formadas durante a impregnação ao suporte, bem como, os picos característicos associados aos próprios suportes.

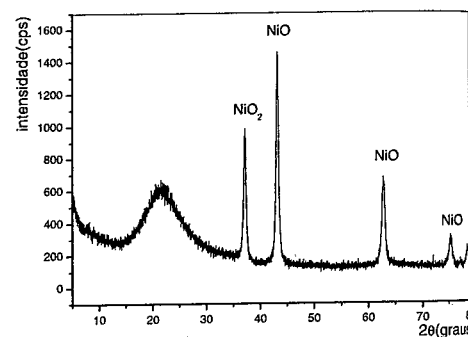


Figura 1. Difratograma do catalisador Ni/SiO₂.

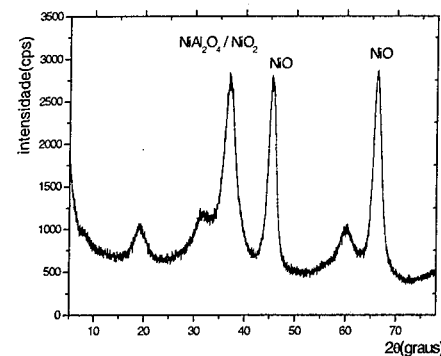


Figura 2. Difratograma do catalisador Ni/Al₂O₃.

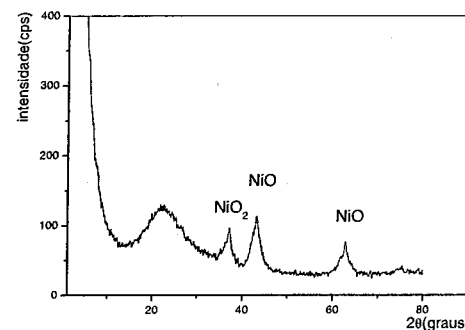


Figura 3. Difratograma do catalisador Ni/MCM-41.

Através dos difratogramas observa-se um alargamento do pico principal de difração do NiO ($2\theta = 43,2$) seguindo a sequência Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃ e Ni/MCM-41. Isso significa que pode estar ocorrendo uma diminuição do diâmetro de cristalito de NiO nessa mesma ordem. Esse diâmetro foi estimado a partir da Equação de Debye-Scherrer, utilizando-se a largura na metade da altura do pico principal de difração do NiO ($2\theta = 43,2$) referente ao plano (0 1 2). Os resultados encontrados estão sumarizados na tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro dos cristalitos de NiO para cada sistema.

Sistema	Diâmetro (nm)
Ni/SiO ₂	17,4
Ni/MCM-41	3,7
Ni/Al ₂ O ₃	5,6

Estudos de TPR

Os estudos de TPR revelaram a presença de dois tipos distintos de óxidos de níquel que se reduzem sob temperaturas significativamente diferentes. Esse fato é observado com mais nitidez no caso do catalisador Ni/MCM-41, o qual apresentou dois picos de redução mais evidentes. O primeiro de intensidade baixa em 440°C e o segundo bastante intenso em 830°C. No caso do catalisador Ni/Alumina, o perfil exibe um acréscimo bastante suave a baixas temperaturas, salientando com mais notoriedade apenas o pico que aparece a 885°C. A figura 4 mostra o consumo de hidrogênio versus temperatura para os três sistemas estudados.

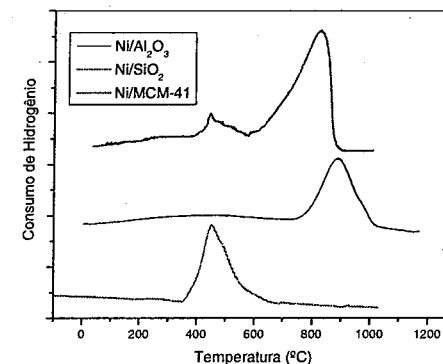


Figura 4. Perfis de TPR para os três sistemas estudados.

As reduções que ocorrem a baixas temperaturas normalmente estão associadas à redução de partículas grandes de NiO que são similares às encontradas na forma pura do óxido, enquanto que reduções que ocorrem em altas temperaturas são atribuídas à redução de espécies NiO que estão em maior contato com o suporte, ou seja, com uma interação mais forte (12). De forma que os catalisadores com altas temperaturas de redução, só apresentarão uma conversão significativa de metano sob altas temperaturas, devido a maior dificuldade de formação das espécies ativas, que são Ni⁰.

Esse fato pode ser observado na figura 5, que exibe o perfil de conversão dos catalisadores. Isso justifica o fato dos catalisadores Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃ terem apresentado altas temperaturas de redução, 830 e 885°C, respectivamente. Por outro lado, o catalisador Ni/SiO₂ apresentou um único pico de redução a 450°C. Isto significa que as espécies ativas se formam com maior facilidade nesse sistema, o que se reflete em seu perfil de conversão.

Efeito do suporte

Os catalisadores Ni/SiO₂, Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃ apresentaram boa conversão de metano, 75, 78 e 81%, respectivamente. A figura 5 mostra a evolução da curva de conversão com a temperatura para os três sistemas. Observa-se que a força de interação da espécie NiO com o suporte está diretamente relacionada com a temperatura em que o catalisador apresenta uma conversão significativa de metano. No caso do catalisador Ni/SiO₂, por exemplo, observa-se um salto na conversão em torno de 400°C, o que está de acordo com os resultados encontrados nos estudos de Redução Termoprogramada, para o qual foi encontrado um único pico de redução a 450°C.

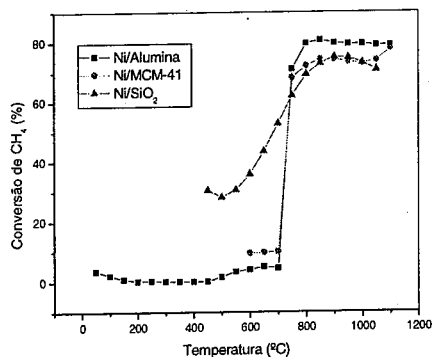


Figura 5. Perfil de conversão de metano para Ni/SiO₂, Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃.

Quanto a seletividade a hidrogênio todos os três catalisadores apresentaram valores >90%, com destaque para Ni/SiO₂ que alcançou 99% de seletividade. A figura 6 logo abaixo mostra um comparativo entre os três sistemas.

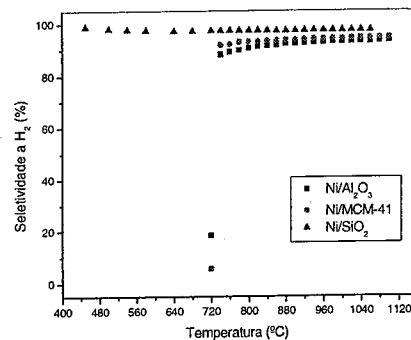


Figura 6. Perfil de seletividade em função da temperatura para Ni/SiO₂, Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃.

Efeito do teor de níquel

A figura 7 mostra o perfil da curva de conversão dos três catalisadores com percentuais de 10, 15 e 20% de níquel. A análise da curva mostra que o catalisador com maior percentual de níquel tende a sofrer uma maior desativação durante o teste, acentuando-se próximo aos 600 min de reação. Enquanto que o catalisador com menor percentual de níquel exibe uma conversão menor de metano. Isto sugere a existência de um percentual de níquel que manteria uma conversão razoável e retardaria o processo de desativação, que se dá através da formação de coque na superfície da espécie ativa do catalisador.

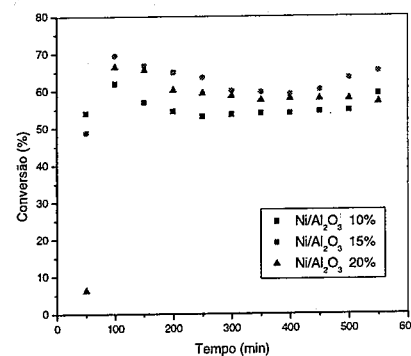


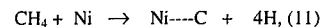
Figura 7. Perfil de conversão de metano para os três sistemas com diferentes teores de níquel.

Quanto à seletividade, os três catalisadores exibiram valores >95%, ao longo das 9 h de reação que foram submetidos.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada com o objetivo de identificar e qualificar o coque presente nos catalisadores. Neste caso, o encontrado nos catalisadores é do tipo cilíndrico. As figuras 8, 9 e 10 mostram micrografias dos catalisadores Ni/SiO₂, Ni/MCM-41 e Ni/Al₂O₃, correspondentes a análises de amostras dos catalisadores após teste catalítico.

O acúmulo do carbono é decorrente da reação:



Este acúmulo com o tempo é um dos fatores que leva à desativação do catalisador, e conseqüentemente o decréscimo da conversão de metano, devido à redução de sítios ativos para a reação. Esse fenômeno tem reflexo na figura 7, onde é possível observar o decréscimo da conversão de metano ao longo do tempo, principalmente, para o catalisador Ni/Al₂O₃, 20%, onde a quantidade de níquel é mais acentuada.

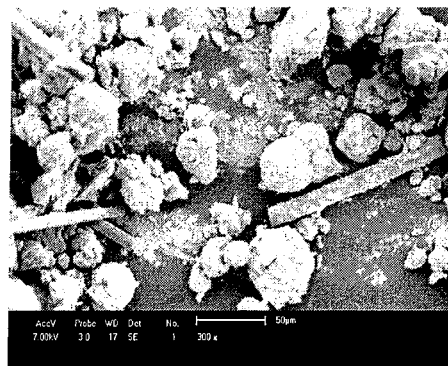


Figura 8. Micrografia de Ni/γ-Alumina após teste catalítico.

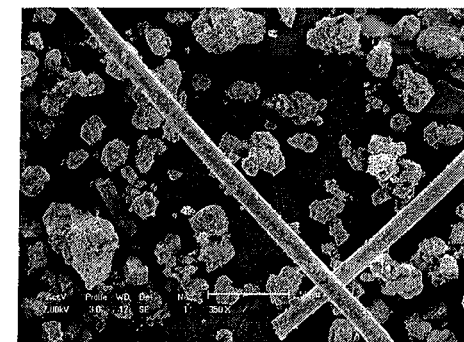


Figura 9. Micrografia de Ni/MCM-41 após teste catalítico.

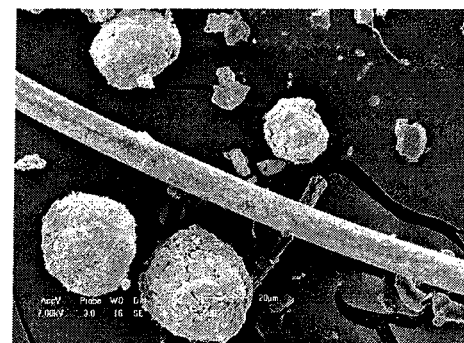


Figura 10. Micrografia de Ni/SiO₂ após teste catalítico.

Conclusões

Os três sistemas estudados apresentaram boa conversão de metano e seletividade a H₂ (>90%), com destaque para Ni/SiO₂ que alcançou 99% de seletividade.

Os resultados de TPR revelaram temperaturas diferentes de redução, que estão diretamente relacionadas com a força de interação com o suporte e com o diâmetro dos cristaltos de NiO. Reduções a baixas temperaturas estão relacionadas a partículas maiores de NiO e a altas temperaturas a partículas menores, onde ocorre uma interação mais forte com o suporte. O estudo mostrou que nos catalisadores onde é maior a interação NiO/suporte, as espécies ativas só se formam a altas temperaturas, onde se obtém uma conversão significativa de metano.

O catalisador com maior teor de níquel tende a uma maior desativação ao longo do tempo de reação. Esse fato é atribuído à formação de coque de morfologia

cilíndrica identificado pela Microscopia Eletrônica de Varredura.

Agradecimentos

Ao PIBIC pela bolsa concedida e ao CNPq pelos recursos financeiros.

Referências Bibliográficas

1. R. Ling; M. Yoshida; P.S. Mariano *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4439.
2. S. Fukada; N. Nakamura; J. Monden *International Journal of Hydrogen Energy*. **2004**, *29*, 619.
3. R. Jin; Y. Chen; W. Li; W. Cui; Y. Ji; C. Yu; Y. Jiang *Applied Catalysis A: General*. **2000**, *201*, 71.
4. Y. Zhang; G. Xiong; S. Sheng; W. Yang *Catalysis Today*. **2000**, *63*, 517.
5. Y. Lu; Y. Liu; S. Sheng. *Journal of Catalysis*. **1998**, *177*, 386.
6. K. Nakagawa; N. Ikenaga; T. Kobayashi; T. Suzuki *Catalysis Today*. **2001**, *64*, 31.
7. R. S. Drago; K. Jurezyk; N. Kob; A. Bhattacharyya; J. Masin *Catalysis Letters*. **1998**, *51*, 177.
8. Q. Miao; G. Xiong; S. Sheng; W. Cui; L. Xu; X. Guo. *Applied Catalysis A: General*. **1997**, *154*, 17.
9. E. Ruckenstein; Y. H. HU *Applied Catalysis A: General*. **1999**, *183*, 85.
10. VOS, B., Poels, E., Blik, A. *Journal of Catalysis*. **2001**, *198*, 77.
11. R. Jin; Y. Chen; W. Li; W. Cui; Y. Ji; C. Yu; Y. Jiang *Applied Catalysis A: General*. **2000**, *201*, 71.
12. A. Diskin, R. Cunningham, R. Ormerod. *Catalysis Today*. **1998**, *46*, 147



Estudos cinéticos e mecanismo de oxidação de compostos orgânicos através de um novo sistema Fenton heterogêneo baseado em Fe⁰/Fe₃O₄/H₂O₂

Flávia C. C. Moura,^a Maria H. Araujo,^a Ilza Dalmázio,^a Rodinei Augusti,^{a*} Leonardo S. Santos,^b Marcos N. Eberlin,^b and Rochel M. Lago^{a*}

^a Dep. Química - ICEx. UFMG. Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brasil. *Rochel@ufmg.br e *augusti@ufmg.br

^b Laboratório Thompson de Espectrometria de Massas, Inst. Química, UNICAMP, Campinas/SP, 13083-970

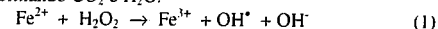
Resumo-Abstract

Resumo. Neste trabalho estudou-se um novo sistema Fenton heterogêneo para oxidação de moléculas orgânicas, baseado em compósitos Fe⁰/Fe₃O₄ e H₂O₂. Estudos cinéticos e medidas de descoloração e COT com moléculas orgânicas modelos, como o corante azul de metileno, sugerem que H₂O₂ reage na presença de Fe⁰/Fe₃O₄ através de duas reações competitivas, i.e. a decomposição do peróxido para O₂ e a oxidação do composto orgânico. Estudos mecanísticos com espectrometria de massas electrospray (ESI-MS) e espectroscopia de massas tandem mostram que os compostos aromáticos modelos, tais como benzeno, fenol e o clorobenzeno, são oxidados sucessivamente a ácidos carboxílicos intermediários. Estes resultados são discutidos em termos de um mecanismo tipo Fenton, no qual radicais hidroxilas, altamente reativos, são gerados a partir do H₂O₂ na superfície do catalisador Fe⁰/Fe₃O₄ heterogêneo.

Abstract. A novel heterogeneous Fenton system based on a Fe⁰/Fe₃O₄ composite and H₂O₂ has been investigated. Kinetic studies, discoloration and TOC measurements with an organic model molecule, the dye methylene blue, suggest that H₂O₂ reacts in the presence of Fe⁰/Fe₃O₄ via two competitive reactions, i.e. the peroxide decomposition to O₂ and the oxidation of the organic compound. Mechanistic studies with on-line electrospray ionization mass and tandem mass spectrometry shows that model aromatic compounds, such as benzene, phenol, and chlorobenzene, are successively oxidized to phenolic, quinonic and ring open carboxylic acid-type intermediates. These results are discussed in terms of a Fenton-like mechanism in which highly reactive hydroxyl radicals are generated from H₂O₂ on the surface of the Fe⁰/Fe₃O₄ heterogeneous catalyst.

Introdução

O processo de Fenton é um dos sistemas mais eficientes para a destruição de contaminantes orgânicos em meio aquoso (1-3). O sistema Fenton, uma mistura de H₂O₂ e Fe(II), gera radicais livres *in situ*, especialmente o radical hidroxila, de acordo com o clássico mecanismo de Haber-Weiss (Eq. 1). Os radicais hidroxilas, altamente oxidantes, reagem com compostos orgânicos em meio aquoso levando à completa mineralização, formando CO₂ e H₂O.



Atualmente vários sistemas Fenton heterogêneos têm sido investigados na tentativa de substituir o Fe²⁺ solúvel por diferentes compostos de ferro sólidos, tais como

goethita, hematita e hidróxidos de ferro (4-9). Trabalhos realizados em nosso grupo mostraram que sistemas Fenton baseados em magnetitas (i) Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Mn ou Co), (10) e (ii) Fe⁰/Fe₃O₄, são altamente ativos para promover a química de Fenton. Suas potenciais vantagens são a não formação de lodo, operação em pH próximo ao neutro e a possibilidade de reciclar o ferro.

Embora muitos sistemas Fenton heterogêneos tenham sido investigados, existem poucas informações sobre o mecanismo de reação, particularmente em relação à participação e o papel dos radicais livres (11-13).

Técnicas baseadas em espectrometria de massas têm sido muito eficientes em detectar, monitorar e caracterizar produtos e intermediários em processos de

remediação de águas, com alta sensibilidade, rapidez e precisão (14-23). A análise através da espectrometria de massas (MS) tem-se beneficiado fortemente pelo avanço da ionização eletrospray (ESI) (24-25) que permite a monitoração direta de processos em fase condensada envolvendo íons, complexos, moléculas altamente polares, e mesmo clusters (26-32). ESI é uma técnica que transfere íons diretamente da solução para a fase gasosa, visto que a composição dos produtos gasosos formados por ESI refletem os presentes na solução (33).

O objetivo deste trabalho foi investigar um novo sistema Fenton heterogêneo altamente ativo baseado em compostos Fe^0/Fe_3O_4 e H_2O_2 na oxidação de moléculas orgânicas modelo em meio aquoso e ainda obter informações cinéticas e mecanísticas do processo, através do monitoramento *on line* por ESI-MS e ESI-MS/MS. O corante azul de metileno e compostos como benzeno, fenol e clorobenzeno foram utilizados como moléculas orgânicas modelo.

Experimental

O óxido Fe_3O_4 , magnetita, foi preparado através da coprecipitação do precursor hidroxiacetato férrico seguido de tratamento térmico a $430^\circ C$ sob atmosfera de N_2 (34). As misturas Fe^0/Fe_3O_4 foram preparadas através da trituração manual dos pós de $\alpha-Fe$ e Fe_3O_4 por um minuto. O óxido e as misturas trituradas foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, difração de raios X e medidas de magnetização. Todas as reações foram feitas em pH próximo a 6.0 e não foram observados lixiviação de ferro nas análises por absorção atômica.

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada através da medida da formação do O_2 gasoso. Medidas típicas foram realizadas a partir de 7 mL de solução de H_2O_2 (2.7 mol L^{-1}) e 30 mg da mistura Fe^0/Fe_3O_4 sob agitação constante e a temperatura foi mantida a $25 \pm 1^\circ C$. A oxidação do azul de metileno (0.05 g L^{-1}) foi monitorada *via* UV/Vis (varian Cary 50 Conc) e medidas de COT (Shimadzu 5000A).

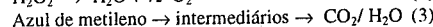
Experimentos por ESI-MS e ESI-MS/MS foram realizados em modo positivo (2000 QTrap Applied Biosystem MDS mass spectrometer). Para as análises ESI-MS/MS, o íon mãe de interesse foi isolado em Q1, dissociado em Q2, e a massa do fragmento iônico foi analisada por um íon-trap linear quadrupolar. As reações foram acompanhadas através da introdução de alíquotas dentro da fonte ESI com uma seringa com fluxo de $5 \mu L \text{ min}^{-1}$.

Experimentos ESI-MS e ESI-MS/MS em modo negativo foram realizados em um espectrômetro comercial LCQ Advantage ion trap mass (Thermo Finnigan, San Jose, CA). Os espectros mostrados representam a média de 50 medidas, requeridas a cada 0,2 s. As amostras foram introduzidas na fonte ESI por uma seringa com fluxo de $5 \mu L \text{ min}^{-1}$.

Resultados e Discussão

Estudos cinéticos

Dois reações foram estudadas em presença do sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$: (i) a decomposição do H_2O_2 para O_2 (Equação 2), e (ii) a oxidação do corante azul de metileno por H_2O_2 (Equação 3)



A oxidação do azul de metileno foi monitorada através da descoloração contínua da solução e através de medidas de COT. Estudos cinéticos detalhados sugerem que, sob as condições experimentais utilizadas, a velocidade de decomposição do H_2O_2 ($V_{H_2O_2}$) mostra uma dependência de ordem zero em relação à concentração de H_2O_2 , $V_{H_2O_2} = k_{H_2O_2}[H_2O_2]^0$. Entretanto, a velocidade de descoloração (V_{desc}) é de primeira ordem em relação à concentração do azul de metileno, $V_{desc} = k_{desc}[\text{azul de metileno}]^1$. A Figura 1 mostra as constantes de velocidade para a decomposição do H_2O_2 , ($k_{H_2O_2}$), para a descoloração do azul de metileno (k_{desc}), e para as medidas de remoção de COT para as reações utilizando o sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$, misturas $Fe^0(66\%)/Fe_3O_4(34\%)$ and $Fe^0(89\%)/Fe_3O_4(11\%)$ e ainda para o sistema onde utilizou-se Fe_3O_4 e Fe^0 puros.

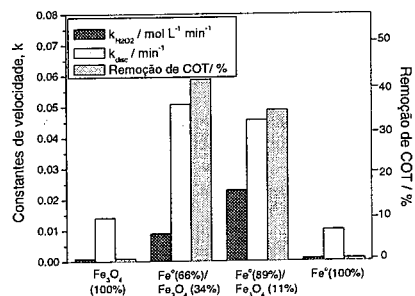


Figura 1. Constantes de velocidade para as reações de descoloração do azul de metileno (k_{desc}), decomposição do H_2O_2 ($k_{H_2O_2}$), e remoção de COT promovidos pelas misturas Fe^0/Fe_3O_4 e pelo Fe^0 e Fe_3O_4 puros.

Pode ser observado que as velocidades de decomposição do H_2O_2 ($k_{H_2O_2}$) e descoloração do azul de metileno (k_{desc}), bem como para a remoção de COT, aumentaram pronunciadamente quando utilizam-se misturas com altas proporções de Fe^0 . Observa-se que a mistura com ca. 66% de Fe^0 foi capaz de remover mais de 40% da matéria orgânica presente em solução.

Para investigar o mecanismo de reação promovido pelo sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$, a reação de decomposição do H_2O_2 foi realizada em presença de diferentes compostos orgânicos tais como o azul de metileno, fenol e hidroquinona. A Figura 2 mostra que a presença de azul de metileno diminui fortemente a constante de velocidade de decomposição do peróxido. Resultados semelhantes foram observados para o fenol e hidroquinona. Estes resultados indicam que a decomposição do H_2O_2 e a oxidação dos compostos orgânicos são processos competitivos e possuem um intermediário chave em comum.

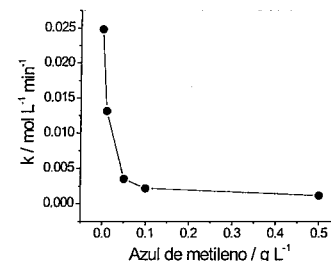


Figura 2. Decomposição do peróxido por $Fe(88\%)/Fe_3O_4$ em presença de azul de metileno em diferentes concentrações.

A oxidação do corante azul de metileno em presença do isopropanol mostra também um forte efeito de inibição (Figura 3). Como o isopropanol é um eficiente capturador de radicais, estes resultados sugerem a participação de radicais na oxidação através do sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$.

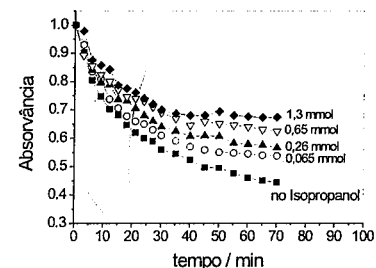


Figura 3. Oxidação do Azul de metileno (0.05 g L^{-1}) por $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$ em presença de isopropanol em diferentes concentrações.

Análises da fase aquosa após as reações, *i.e.* a oxidação do corante e decomposição do peróxido, por absorção atômica não mostram concentrações significativas de Fe^{2+} em solução. Além disso, experimentos cinéticos mostraram que as reações de descoloração e decomposição do H_2O_2 param imediatamente quando a mistura Fe^0/Fe_3O_4 foi removida magneticamente do meio de reação. Estes

resultados sugerem fortemente que as reações são promovidas heterogeneamente.

Deteção e identificação de intermediários através do monitoramento *on line* por ESI-MS e ESI-MS/MS

A identificação dos intermediários das reações foi realizada *on line* por ESI-MS durante a oxidação de compostos orgânicos modelo como benzeno, fenol e clorobenzeno, promovida pelo sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$. A Figura 4 mostra os espectros de massas ESI obtidos em vários tempos de reação para a reação de oxidação do fenol (1). Como esperado, no tempo de reação zero (Figure 4a), com ESI-MS operando em modo de íon negativo, foi detectado a presença de um ânion simples na solução aquosa referente ao fenol desprotonado $[1-H]^-$ com m/z 93. Entretanto, após 20 min (Fig. 4b) e 40 min (Fig. 4c), ânions adicionais com intensidades relativas em m/z 109, 113, 123, 125 e 157 foram claramente identificados. Estes intermediários aniônicos aparecem do equilíbrio de desprotonação de suas respectivas formas neutras em solução aquosa. Apesar do equilíbrio de desprotonação ser desfavorável operando em pH ca. 6, a concentração dos ânions foram suficientes para serem claramente identificados, devido à alta sensibilidade de detecção do ESI-MS.

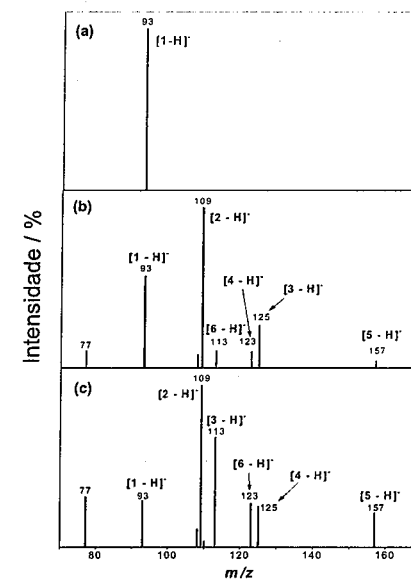
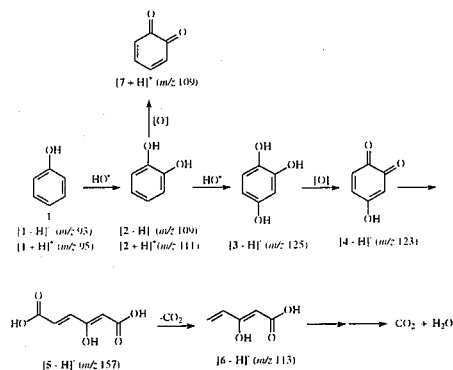


Figura 4. Espectros de massas obtidos em modo negativo para o monitoramento da oxidação de fenol em água pelo sistema $Fe^0/Fe_3O_4/H_2O_2$ em diferentes tempos de reação: a) 0 min; b) 20 min; c) 40 min.

Entretanto, a detecção destes ânions indica que, durante a oxidação do fenol em água promovida pelo sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$, os 5 intermediários **2-6** propostos no Esquema 1 participam da seqüência de reação iniciada através de sucessivos ataques por radicais hidroxila nas posições orto e para do anel fenólico.



Esquema 1

Os intermediários identificados foram caracterizados por experimentos de ESI-MS/MS. Por exemplo, o espectro de massas tandem ESI de $[6 - H]^-$ com m/z 113 mostra um íon fragmentado simples com m/z 69 formado pela perda de CO_2 (Figura 5). Esta perda é totalmente consistente com o ácido carboxílico desprotonado, fornecendo uma evidência para a detecção de 6 como $[6 - H]^-$.

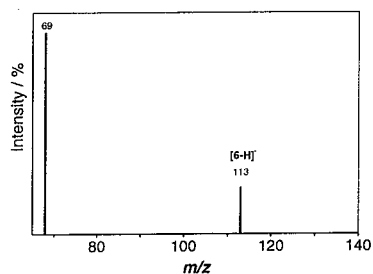


Figura 5. Espectro de massas tandem para o ânion m/z 113, detectado durante a oxidação do fenol em água pelo sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$.

A oxidação de fenol pelo sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$ foi também monitorada por ESI-MS em modo positivo. (Figura 6).

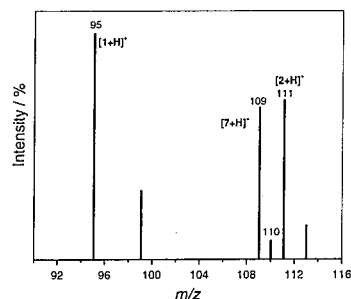


Figura 6. Espectro de massas ESI em modo positivo para o monitoramento da oxidação do fenol em água com o sistema tipo Fenton $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$.

A Figura 6 mostra uma parte do espectro de massas ESI obtido rapidamente após um tempo de reação de 5 min, no qual três espécies catiônicas são claramente detectadas: $[1 + H]^+$ com m/z 95, $[2 + H]^+$ com m/z 111 e $[7 + H]^+$ com m/z 109. Estes íons, presentes em solução aquosa, são transferidos para a fase gasosa e suas massas detectadas pelo ESI-MS, são identificados como a forma protonada do fenol **1**, hidroquinona **2** e quinona **7**, respectivamente (Esquema 1). Nota-se que **7** não foi identificado pelo ESI-MS em modo negativo (Figura 4) devido à ausência de prótons ácidos. Ânions análogos e intermediários catiônicos foram também detectados por ESI-MS durante o monitoramento da oxidação do benzeno e clorobenzeno (espectros não mostrados).

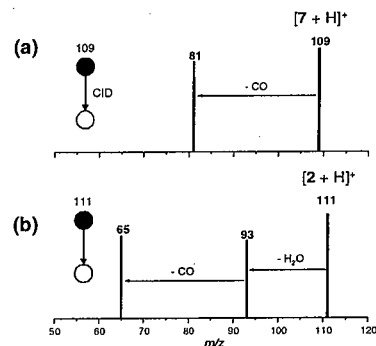


Figura 7. Espectro de massas tandem dos cátions (a) m/z 109 e (b) m/z 111, detectados na oxidação do fenol em água pelo sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$.

A Figura 7 mostra o espectro de massas ESI tandem para os íons $[2 + H]^+$ com m/z 111 e $[7 + H]^+$ com m/z 109. As perdas de CO pela espécie $[7 + H]^+$ e as perdas

consecutivas de H_2O e CO mostradas por $[2 + H]^+$ são consistentes com intermediários do tipo quinona e hidroquinona, respectivamente.

Mecanismo de reação

Alguns pontos importantes sobre o mecanismo de oxidação com o sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$ foram observados através dos resultados apresentados. A identificação dos intermediários hidroxilados por ESI-MS confirma a participação de radicais hidroxila. Trabalhos anteriores utilizando espectrometria de massas por introdução por membranas (35), mostram o monitoramento dos intermediários hidroxilados formados durante a oxidação de compostos aromáticos simples, através do sistema Fenton clássico, onde é bem conhecido o envolvimento e participação dos radicais hidroxila (36).

No sistema heterogêneo, os radicais HO^\bullet são formados a partir de espécies reduzidas de ferro presentes na superfície do sólido, e.g. Fe^{2+}_{surf} , num mecanismo do tipo Fenton (Equação 1). A alta atividade observada para as misturas Fe^{II}/Fe_3O_4 pode ser discutida em termos de uma reação superficial entre o Fe^0 e o óxido durante a trituração mecânica. Nesta reação superficial, o Fe^0 reduz as espécies Fe^{3+}_{surf} dos óxidos Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 (uma fase oxidada presente na superfície da magnetita) para produzir Fe^{2+}_{surf} em altas concentrações.



Portanto, a alta concentração de espécies Fe^{2+}_{sup} poderia gerar altas quantidades de HO^\bullet a partir do H_2O_2 . O radical HO^\bullet formado pode participar de dois caminhos competitivos: (i) a oxidação de orgânicos e (ii) a decomposição do H_2O_2 para O_2 . A reação de decomposição pode acontecer via radical hidropéroxido (HO_2^\bullet) formado pela reação do HO^\bullet com H_2O_2 . O radical hidropéroxido pode reagir com o Fe^{3+}_{sup} na superfície do óxido para produzir O_2 e Fe^{2+}_{sup} (Figura 8).

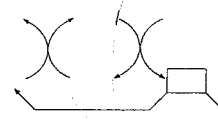


Figura 8. Geração de radicais HO^\bullet através do Fe^{2+}_{sup} e o caminho de reação de oxidação de compostos orgânicos e decomposição do peróxido de hidrogênio.

O efeito de inibição causado pelos orgânicos durante a decomposição do H_2O_2 poderia ser explicada através de um processo competitivo envolvendo os radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet , os quais são consumidos devido à oxidação dos

compostos orgânicos. O isopropanol, conhecido ser um bom capturador de radicais, poderia competir pelos radicais HO^\bullet e HO_2^\bullet inibindo a oxidação do azul de metileno.

Conclusões

A mistura Fe^{II}/Fe_3O_4 triturada mecanicamente aumenta consideravelmente a eficiência da oxidação de orgânicos em meio aquoso com H_2O_2 . Estudos cinéticos e as análises de monitoramento dos intermediários por ESI-MS e ESI-MS/MS *on line*, sugerem que os radicais HO^\bullet formados promovem dois processos competitivos: (i) hidroxilação ou oxidação dos orgânicos e (ii) decomposição do peróxido. Estes resultados indicam que o sistema $Fe^{II}/Fe_3O_4/H_2O_2$ atua através de um mecanismo tipo Fenton heterogêneo, no qual espécies Fe^{2+}_{sup} reagem com H_2O_2 para formar radicais hidroxila. O entendimento de um mecanismo de oxidação relevante para o tratamento de orgânicos em efluentes é essencial para produzir um processo Fenton heterogêneo novo, eficiente e de baixo custo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, Fapemig pelo apoio financeiro

Referências Bibliográficas

- Aronstein, B. N., Lawal, R. A., Maka, A. *Environ. Toxicol. Chem.* **1994**, 13, 1719.
- Ravikumar, J. X., Gurol, M. D. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 394.
- Bigda, R. J. *Chem. Eng. Prog.* **1995**, 91, 62.
- Cuzzola, A., Bernini, M., Salvadori, P. *Appl. Catal. B* **2002**, 36, 231.
- Lu, M. C., Chen, J. N., Huang, H. H. *Chemosphere* **2002**, 46, 131.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R. *Water Res.* **2002**, 36, 2761.
- Feng, J., Hu, X. J., Yue, P. L. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 269.
- Zhao, J. C., He, J., Tao, X., Ma, W. H. *Chem. Lett.* **2002**, 1, 86.
- Yue, P. L., Feng, J. Y., Hu, X. *Water Sci. Technol.* **2004**, 49, 85.
- Lago, R. M., Costa, R. C. C., de Fatima, M., Lelis, F., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Ardisson, J. D., Rios, R. R. V. A., Silva, C. N. *Catal. Commun.* **2003**, 4, 525.
- Kwan, W. P., Voelker, B. M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 1467.
- Kwan, W. P., Voelker, B. M. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 1150.
- Kwan, W. P., Voelker, B. M. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 3425.

14. Augusti, R., Lago, R. M., Dias, A. O., Rocha, L. L. J. *Phys. Chem.* **1998**, 102, 10723.
15. Augusti, R., Lago, R. M., Silva, A. C. B., Teixeira, A. C. M. *Analyst* **2003**, 128, 884.
16. Dalmazio, I., Lago, R. M., Nagem, N. F., Augusti R. *Rap. Comm. Mass Spectrom.* **2003**, 17, 1507.
17. Toledo, L. U., Silva, A. C. B., Augusti, R., Lago, R. M.) *Chemosphere* **2003**, 50, 1049.
18. Lago, R. M., Augusti, R., Rios, R. V. R. A., da Rocha, L. L., Vieira, T. G. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 618.
19. Lago, R. M., Augusti, R.; Silva, A. C. B., Dalmazio, I., Windmoller, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2501.
20. Augusti, R., Lago, R. M., Dias, A. O., Rocha, L. L. J. *Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10723.
21. Jardim, W. F., Alberici, R. M., Canela, M. C., Eberlin, M. N. *Appl. Catal. B* **2001**, 30, 389.
22. Jardim, W. F., Canela, M. C., Alberici, R. M., Sofia, R. C. R., Eberlin, M. N. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2788.
23. Jardim, W. F., Alberici, R. M., Mendes, M. A., Eberlin, M. N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom* **1998**, 9, 1321.
24. Whitehouse, C. M., Dreyer, R. N., Yamashita, M., Fenn, J. B. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 675.
25. Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, 246, 64.
26. Cooks, R. G., Zhang, D. X., Koch, K. J., Gozzo, F. C., Eberlin, M. N. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 3646.
27. Griep-Raming, J., Meyer, S., Bruhn, T., Metzger, J. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2738.
28. Koch, K. J., Gozzo, F. C., Nanita, S. C., Takats, Z., Eberlin, M. N., Cooks, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1721.
39. Domingos, J. B., Longhinotti, E., Brandao, T. A. S., Bunion, C. A., Santos, L. S., Eberlin, M. N., Nome, F. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6024.
30. Gozzo, F. C., Santos, L. S., Augusti, R., Consorti, C. S., Dupont, J., Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832.
31. Sawaya, A. C. H. F., Eberlin, M. N., Tomazela, D. M., Cunha, I. B. S., Bankova, V. S., Marcucci, M. C., Custodio, A. R. *Analyst* **2004**, 129, 739.
32. Eberlin, M. N., Santos, L. S., Pavam, C. H., Almeida, W. P., Coelho, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4330.
33. Toma, H. E., Eberlin, M. N., Tomazela, D. M., Gozzo, F. C., Mayer, D., Engelmann, R. M., Araki, K. *J. Mass Spectrom.* **2004**, 39, 1161.
34. Lago, R. M., Oliveira, L. C. A., Fabris, J. D., Rios, R. R. V. A., Mussel, W. N. *Appl. Catal. A* **2004**, 259, 253.
35. Lago, R. M., Augusti, R., Dias, A. O., Rocha, L. L. J. *Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10723.

36. Nogueira, R.F.P., Alberici, R.M., Mendes, M.A., Jardim, W.F., Eberlin, M.N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1754



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Fotocatalisadores Flutuantes baseados em Compósitos TiO₂/PEBD: Uma Nova Tecnologia para o Tratamento de Águas

Fabiano Magalhães* e Rochel M. Lago

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil, e-mail: mgfabiano@yahoo.com.br

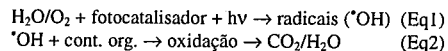
Resumo-Abstract

Neste trabalho foram desenvolvidos fotocatalisadores baseados em compósitos TiO₂/PEBD (polietileno de baixa densidade). Estes fotocatalisadores mostram a vantagem de flutuar em água otimizando o processo de irradiação solar e de oxigenação, e maximizando a eficiência da reação fotocatalítica. Fotocatalisadores com 68 e 85% de TiO₂ foram preparados a partir de PEBD reciclado e foram caracterizados por medidas de densidade aparente, TG, DRX, medidas de área superficial BET e por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizadas reações utilizando três corantes como moléculas modelos, i.e. azul de metileno, vermelho drimarem e índigo carmin, em reatores utilizando radiação UV de uma lâmpada Hg e radiação solar. Os resultados obtidos mostram que estes catalisadores são altamente eficientes e promissores para aplicações "in loco" na degradação de contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais armazenados em ambientes expostos à luz solar.

In this work photocatalysts based on TiO₂/LDPE (low density polyethylene) have been prepared. These photocatalysts can float on water producing optimum irradiation and oxygenation processes which lead to higher photocatalytic efficiencies. Photocatalysts with 68 and 85 wt% of TiO₂ were prepared using recyclable LDPE and were characterized by density measurements, TG, XRD, BET surface area and SEM (scanning electron microscopy). Three dyes were used as organic contaminant model molecules, i.e. methylene blue, drimarem red and indigo carmine, in Hg-UV lamp and solar irradiation reactors. The obtained results show that these photocatalysts are highly efficient and promising for the application in loco to treat organic contaminants in industrial wastewaters stored in environments exposed to solar irradiation.

Introdução

A fotocatalise é um dos mais promissores Processos Avançados de Oxidação para o tratamento de contaminantes orgânicos aquosos. O princípio da fotocatalise heterogênea é a utilização de radiação UV, que através de um fotocatalisador, geram radicais livres tais como *OH (Equação 1), que são altamente eficientes para a oxidação de matéria orgânica em meio aquoso (1) (Equação 2).



O principal semiconductor utilizado como fotocatalisador é o dióxido de titânio (TiO₂) por ser um material não tóxico, possuir baixo custo, ser fotoestável,

possuir alta resistência mecânica, térmica e ser quimicamente estável em uma ampla faixa de pH (1).

Atualmente a fotocatalise com TiO₂ tem sido extensivamente estudada para a degradação de diversos tipos de contaminantes orgânicos (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) utilizando diferentes reatores (9, 10, 11, 12)

Neste trabalho foi desenvolvido um novo tipo de fotocatalisador baseado em compósitos TiO₂/PEBD (polietileno de baixa densidade) que é capaz de flutuar em água.

Estes fotocatalisadores flutuantes mostram a vantagem de permanecerem na superfície da água, otimizando o processo de irradiação e o processo de oxigenação.

A Figura 1 mostra um esquema do fotocatalisador flutuante utilizando radiação solar para gerar radicais que degradam os contaminantes orgânicos presentes no meio aquoso.

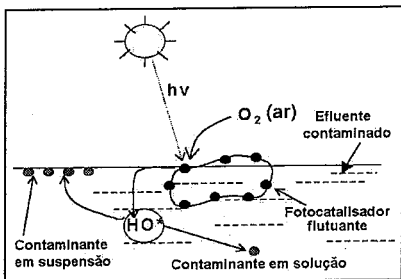


Figura 1. Fotocatalisador flutuante: maior eficiência devido à maior incidência de luz e maior oxigenação.

Estes fotocatalisadores mostram a vantagem de poderem ser aplicados in loco, utilizando a radiação solar sem a necessidade de transporte do efluente até uma estação de tratamento, o que é um fator limitante para a descontaminação de grandes volumes de efluentes, por exemplo de lagoas contaminadas.

Experimental

Preparação dos fotocatalisadores flutuantes TiO₂-PEBD

Os fotocatalisadores foram preparados utilizando o TiO₂ P25 (Degussa). Foram preparados dois fotocatalisadores flutuantes nas proporções de 2:1 e 5:1 de TiO₂:PEBD. O PEBD foi dissolvido em xileno (Aldrich) e foi adicionado TiO₂ P25, e após a homogeneização a mistura foi secada a vácuo a *ca* 90 °C por 12 horas. Desta forma foram obtidas partículas de aproximadamente 100 micrômetros dos fotocatalisadores preparados.

Caracterização dos fotocatalisadores flutuantes

Os fotocatalisadores TiO₂-PEBD foram caracterizados pelas seguintes técnicas: (i) Termogravimetria (TG), onde foi utilizada uma termobalança METTLER M3, fluxo de ar de 200 mL min⁻¹, razão de aquecimento 10°C min⁻¹, variação de temperatura 25-750 °C (ii) Difração de Raios-X um equipamento Rigaku Geiger-Flex 2037, (iii) Área superficial BET num equipamento Quantachrome Autosorb 1, (iv) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde as imagens foram obtidas em um equipamento JEOL - JKA - 8900RL.

Reações fotocatalíticas

As reações fotocatalíticas foram realizadas em dois reatores distintos: em um reator UV de iluminação superficial (Figura 2) e um reator solar. As reações utilizando radiação solar foram realizadas no intervalo de 10:30 as 14:30 h dos meses de novembro e dezembro.

Como moléculas modelos de contaminantes orgânicos foram utilizados os corantes Azul de Metileno (Aldrich), Vermelho Drimaren-X6BN - SANDOZ, e o Índigo Carmin (Aldrich).

Antes do início das reações foram misturadas 100 mL dos corantes com diferentes quantidades de

fotocatalisador flutuante em bquer de 600 mL. Cada mistura corante/fotocatalisador foi deixada em contato em local escuro durante 1 h para adsorção do corante pelo catalisador até sua saturação. Após este tempo, as reações fotocatalíticas foram realizadas, no reator UV, sob agitação magnética e temperatura ambiente. Alíquotas de 6 mL foram coletadas aos 0, 60, 120, 180 e 240 min de reação. As absorções dos sobrenadantes foram medidas em um espectrofotômetro UV/Vis - 160 A Shimadzu.

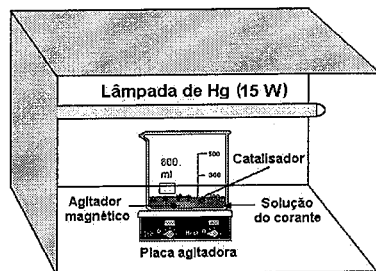


Figura 2. Esquema do reator UV.

As reações no reator solar, foram realizadas seguindo o mesmo procedimento utilizado nas reações realizadas no reator UV, diferenciando apenas na ausência de agitação.

Resultados e Discussão

Caracterização dos fotocatalisadores flutuantes

Análises termogravimétricas foram utilizadas para se estudar a estabilidade térmica dos fotocatalisadores e para a determinação do teor de TiO₂. As curvas TG obtidas (Figura 3) mostram que o PEBD puro se decompõe completamente entre 220 e 490 °C. A partir das perdas de massas observadas nas análises TG para os fotocatalisadores flutuantes, foi possível obter os teores de 68 e 82 % de TiO₂.

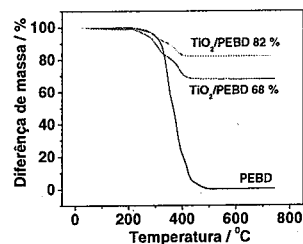


Figura 3. Curvas TG para o PEBD puro e para os fotocatalisadores flutuantes TiO₂-PEBD.

Os difratogramas obtidos para o TiO₂ puro e para os fotocatalisadores flutuantes (Figura 4) são muito semelhantes, onde ambos apresentaram picos referentes à fase anatásio e um pico menos intenso referente a fase rutilo.

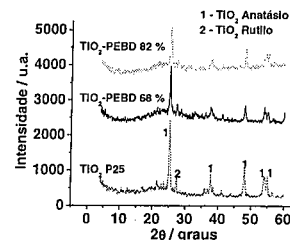


Figura 4. Difratogramas de raios-X obtidos para o TiO₂ puro e para os flutuantes TiO₂-PEBD 68 e 82 %.

A Figura 5 mostra duas micrografias (a e b) obtidas para o TiO₂ puro, onde se pode observar aglomerados de partículas de TiO₂. Também são mostradas duas micrografias (c e d) do fotocatalisador TiO₂-PEBD 68 %, onde pode-se observar aglomerados de partículas TiO₂ suportados no PEBD, que apresenta superfície mais regular e plana. E as micrografias e e f são dos fotocatalisadores TiO₂-PEBD 82 %, onde pode se observar maiores aglomerados de TiO₂ recobrimdo grande parte a superfície do suporte polimérico.

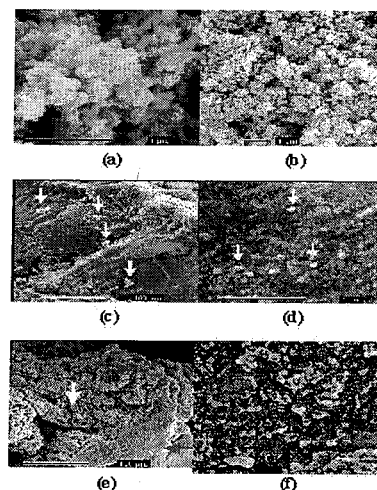


Figura 5. Micrografias obtidas para o TiO₂ P25 puro, para os fotocatalisadores flutuantes TiO₂-PEBD 68 e 82 %.

As medidas de área superficial BET foram obtidas para o TiO₂ puro e para o fotocatalisador TiO₂-PEBD 68 %, sendo 45 e 2 m² g⁻¹, respectivamente. Esta brusca redução de área superficial esta relacionada com a pequena porcentagem de TiO₂ exposto na superfície do PEBD.

As medidas de densidade aparente apresentadas na Tabela 1, mostram a redução dos valores obtidos para os fotocatalisadores flutuantes em relação ao TiO₂ puro. Estes valores de densidade menores do que 1 g cm⁻³ confirmam a capacidade destes fotocatalisadores de flutuarem em meio aquoso.

Tabela 1. Valores de densidade aparente do PEBD, do TiO₂ e dos fotocatalisadores flutuantes.

Amostra	D ± 0,04 / g cm ⁻³
PEBD	0,50
TiO ₂	1,70
TiO ₂ -PEBD 68 %	0,63
TiO ₂ -PEBD 82 %	0,74

Reações fotocatalíticas realizadas em reator UV

O estudo cinético das reações de descoloração do AM utilizando os fotocatalisadores TiO₂-PEBD 68 ou 82 %, apresenta dependência de primeira ordem em relação à concentração do corante (Figura 6).

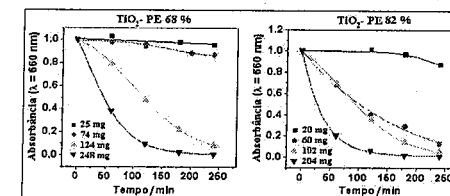


Figura 6. Descoloração de soluções 0,05 g L⁻¹ de AM em reator UV usando diferentes quantidades de TiO₂-PEBD 68 ou 82 %.

As constantes de velocidade *k*, destas reações, foram obtidas a partir do gráfico de ln(A_t/A₀) em função do tempo (t) (Figura 7), onde A_t é a absorbância do corante no tempo t e A₀ é a absorbância do corante no tempo zero.

A Figura 8 mostra o gráfico, valores de *k* em função da massa dos fotocatalisadores TiO₂-PEBD, no qual observa-se que a faixa de linearidade da velocidade das reações é de até *ca* 0,1 g para os fotocatalisadores TiO₂-PEBD, sendo que para valores superiores a velocidade da reação não aumenta proporcionalmente.

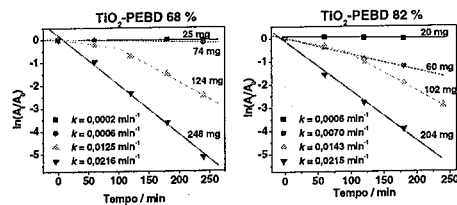


Figura 7. Descoloração de soluções 0,05 g L⁻¹ de AM em reator UV usando diferentes quantidades de TiO₂-PEBD 82 %.

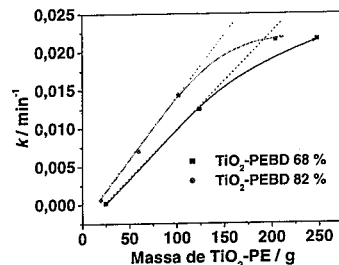


Figura 8. Valores de k em função de diferentes quantidades de fotocatalisador TiO₂-PEBD usados para oxidar soluções de AM.

Reações fotocatalíticas realizadas em reator solar

A Figura 9 apresenta os gráficos de descoloração dos corantes vermelho drimaren e índigo carmin e seus respectivos valores de k . Estas reações apresentam cinética de ordem zero em relação à concentração dos corantes.

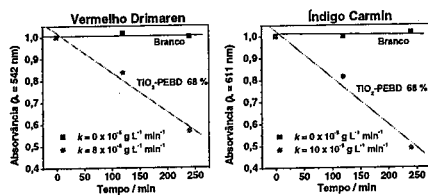


Figura 9. Reações realizadas no reator solar para a oxidação de soluções dos corantes VD e IC na ausência ou presença de 248 mg de TiO₂-PEBD 68 %.

Estes gráficos mostram que as soluções dos corantes Vermelho drimaren e índigo carmin na presença de 248 mg de TiO₂ - PEBD 68 % perdem aproximadamente 44 % e 52 % de sua coloração respectivamente, quando expostos a radiação solar durante 4 horas.

Na Figura 10 pode-se observar que o catalisador fluante TiO₂-PEBD 68 % é altamente eficiente para a oxidação do corante AM, sendo mais eficiente no reator solar do que no reator UV.

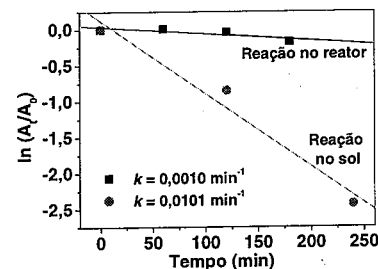


Figura 10. Reações realizadas nos reatores UV e solar para a oxidação de soluções do corante AM usando 248 mg de TiO₂-PEBD 68 %.

Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que as reações realizadas nos reatores UV e solar, apresentam cinética de ordem um e zero, respectivamente. E as reações no reator solar são aproximadamente dez vezes mais rápidas do que aquelas realizadas no reator UV, com a ausência de agitação. Os resultados também mostram a viabilidade do processo de impregnação do TiO₂ na superfície do rejeito PEBD, obtendo fotocatalisadores capazes de fluarem em meio aquoso. Estes por sua vez podem apresentar grande potencial para aplicações "in loco" para degradar contaminantes orgânicos presentes em efluentes industriais armazenados em ambientes expostos à luz solar.

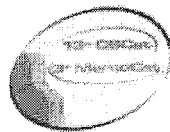
Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa pela doação do fotocatalisador TiO₂ e ao CNPq-CTHidro, FAPEMIG, PRPq-UFMG e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Galvez J.B., Rodriguez S.M. *Tecnologia de fotocatalisis solar*. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería, Almería, Espanha, 1996.
- N. Daneshvar; M. J. Hejazi; B. Rangarag; A. R. Khataee. *J. Environ. Sci. Health, Part B*. 2004, 39 (2), 285.

- A. Moiseev; H. Schroeder; M. Kotsarldou-Nagel; S. U.Geiseen; A. Vogelpohl. *Water Science and Technology*. 2004, 49(4), 325.
- L. Sánchez; J. Peral; X. Domènech. *Appl. Catal., B*, 1998, 19, 59.
- B. F. Abramovi; V. B. Anderlugh; A. S. Topalov; F. Gaál. *Appl. Catal., B*, 2004, 48(3), 213.
- J. Borisch; S. Pilkenton; M. L. Miller; D. Raftery. *J. Phys. Chem. B*. 2004, 108(18), 5640.
- X. L. Zhu; X. G. Feng; C.W. Yuan; X. M. Cao; J. H. Li. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2004, 214(2), 293.
- M. Ksibi; A. Zemzemi; R. Boukchina; J. Photochem. Photobiol., A, 2003, 159, 61.
- M. Styliidi; D. I. Kondarides; X. E. Verykios; *Appl. Catal.*, 2004, 47(3), 189.
- V. A. Sakkas; I. M. Arabatzi; I. K. Konstantinou; A. D. Dimou; T. A. Albanis; P. Falaras. *Appl. Catal., B*. 2004, 49(3), 195.
- Y. S. Na; D. H. Kim; S. W. Lee; Y.S. Park; Y. K. Oh; S. H. Park; S. K. Song; *J. Korean. Chem. Eng.* 2004, 21(2), 430.
- J. Fernández; J. Kiwi; J. Baeza; J. Freer; C. Lizama; H. D. Mansilla; *Appl. Catal., B*, 2004, 48(3), 205.



Fotocatálise heterogênea: aplicação para remoção de efluente têxtil sintético com catalisadores de óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel

Leda Maria Saragiotto Colpini¹, Helton José Alves¹, Onélia A. Andreo dos Santos² e Creusa Maieru Macedo Costa¹

¹ Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química – Maringá – PR; * e-mail: ledasaracol@yahoo.com.br
² Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Química – Maringá – PR

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram preparados óxidos de titânio pelo método sol-gel utilizando-se dois precursores alcóxidos diferentes: tetrabutóxido de titânio (IV) e isopropóxido de titânio (IV). Os catalisadores obtidos, denominados respectivamente, TiO₂-TBOTC e TiO₂-IPOTC foram empregados em estudos fotocatalíticos de descoloração e degradação de soluções aquosas do corante têxtil C.I. reativo laranja-122. Observou-se 100% de descoloração das soluções em 20 e em 40 minutos de reação para TiO₂-IPOTC e TiO₂-TBOTC, respectivamente. A redução máxima de carbono orgânico total (TOC), observada para o corante foi de 65,8% utilizando-se TiO₂-TBOTC e de 27,7% utilizando-se TiO₂-IPOTC. Esses últimos resultados indicam uma maior eficiência fotocatalítica do TiO₂-TBOTC em relação ao TiO₂-IPOTC.

In this work two different alkoxide precursors were used to prepared titanium oxides by the sol-gel method: titanium (IV) tetrabutoxy and titanium (IV) isopropoxide. The catalysts obtained, called respectively, TiO₂-TBOTC and TiO₂-IPOTC were used in photocatalytic studies of discoloration and degradation of aqueous solutions of the textile dye C.I. reactive orange-122. One observed 100% of discoloration of the solutions in 20 minutes of reaction for TiO₂-IPOTC and 40 minutes for TiO₂-TBOTC, respectively. The maximum reduction of TOC observed for the dye was of 65.8% using TiO₂-TBOTC and 27.7% using TiO₂-IPOTC. These last results indicate a higher photocatalytic efficiency of the TiO₂-TBOTC in relation to the TiO₂-IPOTC.

Introdução

Atualmente a contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial [1-5].

As indústrias têxteis apresentam especial destaque por produzir uma grande quantidade de efluentes líquidos que podem causar sérios problemas de contaminação ambiental, por conter compostos coloridos devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento [6-12]. Os corantes compreendem uma classe abundante de compostos orgânicos caracterizados pela presença de grupos insaturados responsáveis pela cor (cromóforos), tais como -C=C-, -N=N- e -C≡N- e por grupos funcionais responsáveis pela afinidade com as fibras (fixação) como por exemplo, -NH₂, -OH, -COOH e -SO₃H [13].

Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, entretanto, o grupo mais empregado atualmente pertence à classe dos azocorantes (-N=N-) [8,9]. Os corantes reativos são os mais utilizados devido à capacidade de seus grupos reativos se ligarem às fibras têxteis através da formação de ligações covalentes, as quais conferem maior estabilidade na cor do tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corantes. Essa característica facilita a interação com a fibra e reduz o consumo de energia [9,14,15].

Devido às implicações ambientais causadas pelos efluentes contendo corantes, novas tecnologias têm sido buscadas para a degradação ou imobilização desses compostos [2,16]. Entre estes, destacam-se os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POA), dos quais faz parte a fotocatalise heterogênea. Essa tecnologia destrutiva emergente acaba promovendo a total mineralização dos poluentes orgânicos para CO₂ e H₂O

[9-11,17,18]. Nesse processo são utilizados como catalisadores materiais semicondutores como o dióxido de titânio [7,19]. O TiO₂ é o semicondutor mais estudado. Isto se deve, principalmente, à sua alta estabilidade fotoquímica em uma ampla faixa de pH, baixo custo e ausência de toxidez [9,17,20].

Nos trabalhos encontrados na literatura, a titânia comercial Degussa P25 (área superficial = 50 m²/g) tem sido amplamente utilizada como catalisador na fotodegradação de corantes [19,20-23], entretanto, nenhum trabalho até o momento, fez uso da titânia obtida pelo método sol-gel como catalisador em estudos similares. Atualmente, os materiais obtidos pelo método sol-gel mostram propriedades mais vantajosas do que os preparados por métodos tradicionais (impregnação, cerâmico, deposição química de vapor) como, por exemplo: elevada área superficial, obtenção de materiais de composição uniforme e estrutura controlada [24].

Com essa finalidade, neste trabalho, foram sintetizados dois catalisadores, pelo método sol-gel e aplicados em estudos de fotodegradação do corante têxtil reativo laranja-122. Na literatura não estão disponíveis informações sobre a estrutura química do corante, provavelmente por razões comerciais. Sabe-se apenas que se trata de um corante bifuncional, ou seja, contém simultaneamente os grupos monoclorotriazina e vinilsulfônico [25]. No único estudo encontrado na literatura envolvendo a fotodegradação do corante reativo laranja-122, os autores empregam como catalisador a lacase imobilizada em sílica quimicamente modificada com grupos imidazol [15].

Experimental

Preparação dos catalisadores

Nos testes fotocatalíticos empregou-se como catalisadores óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel. A fim de analisarmos a influência dos precursores alcóxidos nas propriedades dos materiais obtidos utilizou-se dois precursores diferentes, de acordo com o procedimento descrito abaixo.

a) Obtenção de TiO₂ a partir do precursor alcóxido, tetrabutóxido de Ti (IV)

Neste caso, o TiO₂ foi preparado utilizando-se a razão molar n_{água} : n_{alcóxido} : n_{ácido} = 4 : 1 : 0,08. Foram preparadas duas soluções: a primeira consistiu de tetrabutóxido de Ti (IV) (TBOT) (0,088 moles) dissolvido em metanol, sob atmosfera de N₂; a segunda, de HNO₃ (65%) (7,04 x 10⁻³ moles), água duplamente destilada (0,352 moles) e metanol. As duas soluções foram homogeneizadas separadamente sob agitação vigorosa por 10 minutos. Em seguida, a solução 2 foi adicionada gota a gota sobre a solução 1, através de um funil de adição, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica vigorosa (~ 1000 rpm). O início da gelificação

ocorreu em 3 minutos, sendo que o gel obtido permaneceu em repouso durante 15 horas à temperatura ambiente, a fim de se completar a gelificação [26]. Finalmente o produto foi seco em evaporador rotativo com temperatura variável entre 40 e 70 °C por aproximadamente 2 horas e em linha de vácuo a 80 °C por 8 h.

O óxido de titânio assim obtido será representado por TiO₂-TBOTC. A letra C indica que o material foi calcinado em mufla a 400 °C por 5 horas.

b) Obtenção de TiO₂ a partir do precursor alcóxido, isopropóxido de Ti (IV)

Neste caso, o óxido TiO₂ foi preparado utilizando-se a razão molar n_{água} : n_{alcóxido} : n_{ácido} = 2,4 : 1 : 0,08. Foram preparadas duas soluções: a primeira consistiu do isopropóxido de Ti (IV) (0,0712 moles) dissolvido em etanol sob atmosfera de nitrogênio e a segunda, de HNO₃ (65%) (56,96 x 10⁻⁴ moles), água duplamente destilada (0,171 moles) e etanol. As duas soluções foram homogeneizadas separadamente sob agitação vigorosa por 10 minutos. Em seguida a solução 2 foi adicionada sobre a solução 1 através de um funil de adição durante 1 minuto, sob atmosfera de nitrogênio. Um gel claro e firme se formou em ~ 15 segundos. Este gel foi envelhecido por uma noite e posteriormente foi lavado com uma mistura de água e acetona (1:1) a fim de se remover resíduos dos reagentes. A lavagem do gel ocorreu com uma frequência de 3 vezes por dia, durante 4 dias [27]. Finalmente o produto foi seco em evaporador rotativo e posteriormente em linha de vácuo, conforme descrito, no item anterior. O óxido de titânio assim obtido será representado por TiO₂-IPOTC.

Caracterização dos materiais

Determinação da Área Superficial Específica (S_a), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)

As medidas das áreas superficiais específicas (S_a), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) de todos os materiais obtidos foram determinadas no equipamento Quantachrome Corporation, modelo Nova 1200. As medidas de (S_a) foram determinadas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), submetendo-se as amostras à ativação prévia a 150 °C a vácuo, por 2 h.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção das micrografias dos materiais foi empregado um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, modelo-SS 550. As amostras foram depositadas sobre uma superfície de uma fita adesiva dupla face e metalizadas com uma camada de ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 15 kV.

Atividade fotocatalítica

Fotodegradação do Corante Têxtil

O corante C.I. reativo laranja-122 (monoclorotriazina e vinil sulfona) foi obtido da Texpal Química Ltda, localizada em Valinhos (São Paulo, Brasil). A Figura 1 ilustra o sistema empregado no estudo da fotodegradação desse corante.

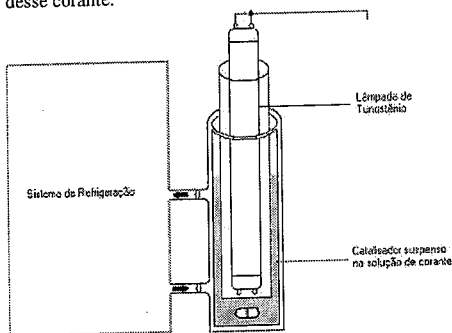


Figura 1. Sistema utilizado na fotodegradação do corante

Em cada experimento de fotodegradação empregou-se 150 mL de solução dos corantes (10 mg.L^{-1}) e 0,05 g dos catalisadores. As misturas foram colocadas em um reator de vidro, submetidas à agitação magnética, termostalizadas a 20°C e irradiadas com uma lâmpada de tungstênio de 300 W. Após tempos determinados de reação, que variaram de 5 a 60 minutos, as misturas foram filtradas a vácuo sobre membranas de éster de celulose de 47 mm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. A percentagem de descoloração das soluções em função do tempo foi determinada através de medidas espectrofotométricas, realizadas no comprimento de onda de máxima absorção da solução do corante. Para tanto, empregou-se um espectrofotômetro UV/Vis Varian, modelo Cary-50 Scan.

Medidas da redução do carbono orgânico total (TOC) foram obtidas em um Analisador de Carbono Orgânico Total SHIMADZU, modelo TOC-5000A. Para se evitar a contaminação das soluções com microrganismos, o que poderia mascarar os resultados de TOC, todos os materiais utilizados na fotodegradação foram submetidos à autoclave. As soluções obtidas após cada reação de catálise foram conservadas em freezer, por um tempo máximo de 24 horas, antes das leituras de TOC.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

Determinação da Área Superficial Específica (S_a), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)

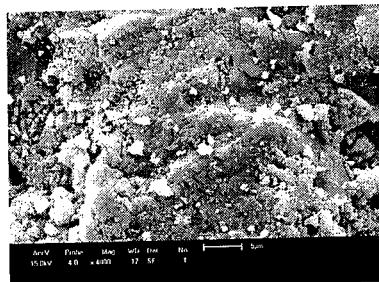
Os valores de área superficial específica (S_a), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) dos materiais em estudo estão na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de área superficial específica (S_a), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) para os materiais sintetizados.

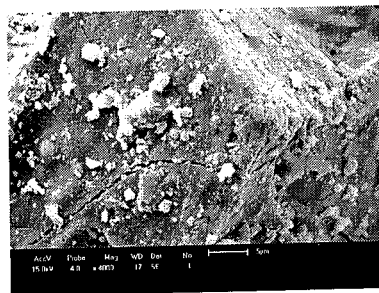
Amostras	S_a (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	d_p (nm)
TiO ₂ -TBOTC	55,48	$7,33 \times 10^{-2}$	5,285
TiO ₂ -IPOTC	81,58	$7,90 \times 10^{-2}$	3,873

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 2 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura dos materiais em estudo. Pode-se observar através das micrografias, que os materiais apresentam uma estrutura porosa, confirmando os resultados obtidos através da determinação da área superficial específica.



(a)



(b)

Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura dos materiais: (a) TiO₂-IPOTC e (b) TiO₂-TBOTC. Aumento de 4000 vezes.

Atividade fotocatalítica

Características do efluente têxtil

A Tabela 2 apresenta as características do efluente têxtil sintético utilizado nos estudos de fotodegradação e descoloração.

Tabela 2. Características do efluente têxtil sintético (solução do corante laranja reativo-122)

Corante	Concentração	Absorvância (486 nm)	pH
Reativo laranja-122	10 mg/L	0,2675	6,0

Descoloração das Soluções Aquosas do Corante Têxtil Reativo Laranja-122

A Figura 3 mostra a proporção da perda de cor em função do tempo, obtida para as soluções do corante têxtil reativo laranja-122, depois de submetidas a tratamento fotocatalítico empregando-se como catalisadores os óxidos TiO₂-TBOTC e TiO₂-IPOTC. Observa-se que as soluções do corante submetidas ao tratamento com TiO₂-IPOTC exibem uma diminuição mais acentuada da absorvância, em um mesmo tempo de reação, quando comparada ao catalisador TiO₂-TBOTC. Após 20 minutos de reação observa-se a descoloração total da solução usando-se como catalisador TiO₂-IPOTC, enquanto que para o catalisador TiO₂-TBOTC, a descoloração total se dá em 40 minutos.

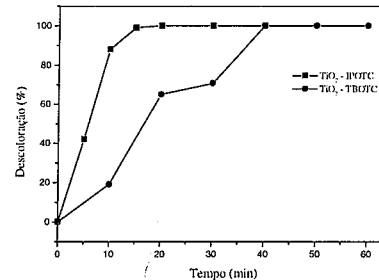


Figura 3: Descoloração (%) em função do tempo, obtida nas reações de fotocatalise utilizando-se os materiais TiO₂-BOTC e TiO₂-IPOTC.

Degradação de Soluções Aquosas do Corante Têxtil Reativo Laranja-122

A degradação das soluções aquosas do corante têxtil reativo laranja-122, foi acompanhada através das medidas de carbono orgânico total (TOC) das soluções obtidas após cada tratamento fotocatalítico. Os resultados estão apresentados na Figura 4. Observa-se que a redução máxima de TOC ocorre quando o corante é submetido à reação com o catalisador TiO₂-TBOTC, ou seja, obteve-se uma degradação de cerca de 38% em 40 minutos (60 min.: 65,8%), contra 27,4% TiO₂-IPOTC em 40 minutos (60 min.: 27,7%).

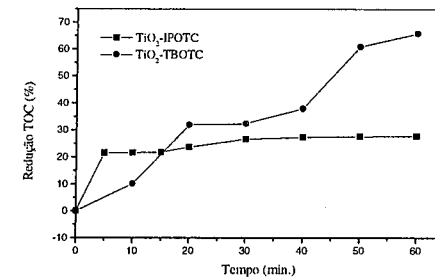


Figura 4: Redução do TOC em função do tempo de fotocatalise para o TiO₂-TBOTC e TiO₂-IPOTC.

Portanto, dos resultados obtidos nos estudos de descoloração e degradação do corante têxtil reativo laranja-122, observa-se que quando se emprega o catalisador TiO₂-IPOTC a solução descolore mais rapidamente, embora a matéria orgânica presente na solução do corante esteja em maior quantidade do que quando se emprega o catalisador TiO₂-TBOTC. Isto pode estar associado ao processo de preparação do material, pois na síntese do catalisador TiO₂-IPOTC o gel é formado após 15 s e do catalisador TiO₂-TBOTC, após 180 s. Sabe-se, através da literatura [28], que a adição de ácido durante a síntese acelera a hidrólise e desacelera a condensação, resultando em um aumento do tempo de gelação. Entretanto, os precursores alcóxidos utilizados influenciam na velocidade de hidrólise. Observa-se que esta se torna mais lenta na seguinte ordem dos precursores: isopropóxido, tetrabutóxido, etóxido. Um aumento no tempo de gelação favorece a formação de materiais mais altamente particulados, aumentando suas propriedades catalíticas, o que está de acordo com o comportamento mais eficiente do TiO₂-TBOTC na degradação do corante. Desta forma, observa-se uma maior eficiência fotocatalítica do material TiO₂-TBOTC, comparado ao TiO₂-IPOTC.

Conclusões

Este trabalho demonstrou que o processo sol-gel foi aplicado com sucesso na preparação de óxidos de titânio com boa atividade fotocatalítica na descoloração e degradação do corante têxtil reativo laranja-122. Os materiais utilizados apresentaram excelente capacidade de adsorção. A correlação entre área superficial e atividade catalítica pode ser mostrada. À aplicação dos materiais TiO₂-TBOTC e TiO₂-IPOTC como fotocatalisadores na degradação do corante revelou uma maior eficiência do TiO₂-TBOTC em relação ao TiO₂-IPOTC.

Agradecimentos

L.M.S.Colpini agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

1. J.A.L. Passos; F.A. Pereira; S. Tomich *Wat. Sci. Tech.* **1994**, *29*, 105.
2. F. Zhang; J. Zhao; T. Shen; H. Hidaka; E. Pellizzetti; N. Serpone *Appl. Catal. B.* **1998**, *15*, 147.
3. J.A. Birne; B.R. Eggis; N.M.D. Brown; B. Mckinney; M. Rouse *Appl. Catal. B.* **1998**, *17*, 25.
4. A.P. Rivera; K. Tanaka; T. Hisanaga *Appl. Catal. B.* **1993**, *3*, 37.
5. D.F. Ollis; E. Pelizzetti; N. Serpone *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*(9), 1522.
6. M. Qamar; M. Saquib; M. Muneer *Dyes and Pigments.* **2005**, *65*, 1.
7. B. Neppolian; H.C. Choi; S. Sakthivel; B. Arabindoo; V. Murugesan *Chemosphere.* **2002**, *46*, 1173.
8. C. Tang; V. Chen; *Water Research.* **2004**, *38*, 2775.
9. I.K. Konstantinou; T.A. Albanis *Appl. Catal.* **2004**, *49*, 1.
10. G. Sivalingam; K. Nagaveni; M.S. Hegde; G. Madras *Appl. Catal. B.* **2003**, *45*, 23.
11. H. Lachheb; E. Puzenat; A. Houas; M. Ksibi; E. Elaloui; C. Guillard; J-M. Herrmann *Appl. Catal. B.* **2002**, *39*, 75.
12. A. Özkan; M.H. Özkan; R. Gürkan; M. Akçay; M. Sökmen *J. Photochem. Photobiol. A.* **2004**, *163*, 29.
13. R. Molinari; F. Pirillo; M. Falco; V. Loddo; L. Palmisano *Chemical Engineering and Processing.* **2004**, *43*, 1103.
14. R. Pelegrini; P. Peralta-Zamora; A.R. Andrade; J. Reyes; N. Duran *Appl. Catal. B.* **1999**, *22*, 83.
15. P. Peralta-Zamora; C.M. Pereira; E.R.L. Tiburtius; S.G. Moraes; M.A. Rosa; R.C. Minussi; N. Durán *Appl. Catal. B.* **2003**, *42*, 131.
16. A. Cybulski; J.A. Moulijn *Structured Catalysts and Reactors*, New York, 1998.
17. F. Kiriakidou; D.I. Kondarides; X.E. Verykios *Catal. Today.* **1999**, *54*, 119.
18. S. Qourzal; A. Assabbane; Y. Ait-Ichou *J. Photochem. Photobiol. A.* **2004**, *163*, 317.
19. J-M. Herrmann *Catal. Today.* **1999**, *53*, 115.
20. B. Zielinska; J. Grzechulska; B. Grzmil; A.W. Morawski *Appl. Catal. B.* **2001**, *35*, 1.
21. Y. V. Kolen'ko; B.R. Churagulov; M. Kunst; L. Mazerolles; C. Colbeau-Justin *Appl. Catal. B.* **2004**, *54*, 51.
22. R.I. Bickley; T. Gonzalez-Carreno; J.S. Lees; L. Palmisano; R.J.D. Tilley *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 178.
23. C. Lizama; J. Freer; J. Baeza; H.D. Mansilla *Catal. Today.* **2002**, *76*, 235.

24. V.I. Părvulescu; C. Paun; V. Părvulescu; M. Alifanti; I. Giakoumelou; S. Boghosian; S.B. Rasmussen; K.M. Eriksen., R. Fehrmann *J. Catal.* **2004**, *225*, 24.
25. J. Sumner *J. Soc. Dyers & Col.* **1960**, *76*, 672.
26. M. Schneider; M. Maciejewski; S. Tschudin; A. Wokaun; A. Baiker *J. Catal.* **1994**, *149*, 326.
27. J.J. Pietron; D.R. Rolison *J. Non-Cryst.Solids.* **2001**, *285*, 13.
28. D.C.M. Dutoit; M. Schneider; P. Fabrizioli; Baiker, A. Baiker *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 734.



13 ° Congresso Brasileiro de Catálise
3° Congresso de Catálise do Mercosul



Fotocatálise com AEROXIDE® TiO₂ P25 e luz solar na remediação de solos do norte do Paraná contaminados com petróleo.

Thiago Pinotti Segato, Leandro Freneda Mazzochin, Daniele Cristina Adão, Eduardo Di Mauro, Carmen Luisa Barbosa Guedes carmen@uel.br

Universidade Estadual de Londrina - Centro de Ciências Exatas - Caixa Postal 6014 - CEP 86051-990 - Londrina - PR
Laboratório de Fluorescência e Ressonância Paramagnética Eletrônica - LAFLURPE laflurpe@uel.br
Tel./fax (43)33714684 www.uel.br/meioambiente/fotopetro

Resumo-Abstract

Os processos de degradação natural e fotocatalítico com AEROXIDE® TiO₂ P25 foram avaliados na remediação de solos do norte do Paraná contaminados com petróleo. Em experimentos simulados, solos superficiais de mata nativa (solo Floresta) e de plantio (solo Café) foram contaminados com o óleo bruto e tratados com luz solar e TiO₂. A intensidade média da radiação do Sol no período foi de 294 W/m². O intemperismo fotoquímico do petróleo nos solos foi monitorado por espectroscopia de fluorescência e CG-DIC. Comportamento cinético de ordem zero (intensidade de fluorescência / hora) foi observado durante a fotocatalise de asfaltenos do petróleo em solo Café ($k_{obs}=1,04 \times 10^{-1}$) e Floresta ($k_{obs}=7,00 \times 10^{-2}$). O processo fotocatalítico agiu de forma mais efetiva na degradação de derivados pesados do óleo no solo de plantio de café, onde é menor o teor de matéria orgânica (15,4 g/kg) e pH ~ 4,4. Por outro lado, a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente do que a fotodegradação natural para a remoção dos HPAs de petróleo em solo de mata nativa com elevado teor de matéria orgânica (20,6 g/kg) e pH ~ 3,9. De modo geral, a degradação química foi dependente do tipo de constituinte do petróleo e não de sua concentração, porém, ocorreu dependente do pH, teor de MO, sorção e desorção no solo.

The natural degradation and photocatalytic processes with TiO₂ P25 AEROXIDE® were evaluated in the soil remediation contaminated with petroleum, in north Paraná. In simulated experiments, superficial soils of native forest (Forest soil) and planting (Coffee soil) were contaminated with the crude oil and treated with solar light and TiO₂. The medium intensity of the solar radiation was 294 W/m² during the period. The photochemical weathering of the petroleum in the soils was monitored by fluorescence spectroscopy and GC-FID. The kinetic behavior of zero order (fluorescence intensity / hour) was observed during the petroleum asphaltene photocatalysis in Coffee soil ($k_{obs}=1.04 \times 10^{-1}$) and Forest soil ($k_{obs}=7.00 \times 10^{-2}$). The photocatalytic process acted in a more effective manner in the degradation of heavy oil derivatives in the coffee planting soil, which contains a lower content of organic matter (OM) (15.4 g/kg) and pH ~ 4.4. On the other hand, the heterogeneous photocatalysis was more efficient than natural photodegradation for the removal of petroleum PAH in native forest soil with a high OM content (20.6 g/kg) and pH ~ 3.9. In general the chemical degradation was dependent on the petroleum constituent type and not on its concentration, however, degradation is also dependent on pH, OM content, sorption and desorption in the soil.

Introdução

Em termos químicos, o petróleo é dividido em fração alifática, fração aromática, fração polar e asfaltenos. O intemperismo fotoquímico de petróleo vem sendo estudado por técnicas espectroscópicas, como exemplo, a fluorescência e a ressonância paramagnética eletrônica (1) (2) (3) (4). Após derramamento de petróleo na superfície do solo, os hidrocarbonetos são distribuídos de modo

que a retenção na fase sólida ocorre por encapsulamento nos poros ou sorção em minerais e na superfície da matéria orgânica (5).

Na matéria orgânica do solo encontram-se substâncias húmicas que apresentam grande reatividade em comparação com outros componentes do solo. As substâncias húmicas são consideradas polieletrólito e possuem capacidade de interagir com os íons ou

moléculas presentes na solução do solo dentro de uma ampla faixa de pH. Atuam como ácido de Lewis devido à ocorrência, na sua estrutura, de grupos com insuficiência de elétrons. Sua força de acidez depende da natureza do grupo funcional envolvido e da conformação estrutural do grupamento na molécula (6). As interações do solo com o poluente são importantes porque controlam a mobilidade, a persistência e a velocidade de degradação, assim como, a toxicidade e a disponibilidade para organismos vivos.

Considerando que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) absorvem fortemente na região do UV em comprimentos de onda maiores que 300 nm (presente na radiação solar) e muitos deles são rapidamente foto-oxidados, evidências válidas suportam um mecanismo incluindo oxigênio singlete e radicais na foto-oxidação de petróleo e derivados (7).

O termo POAs (processos oxidativos avançados) é usado para definir processos em que radicais do tipo hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são gerados para atuar como agentes químicos oxidantes. A fotocatalise heterogênea é um processo que visa à destruição de contaminantes orgânicos e inorgânicos, baseada na irradiação de um fotocatalisador, como exemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , etc. (8).

Um semicondutor é caracterizado por banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *band gap*. À absorção de fótons com energia superior à energia do *band gap* resulta na promoção de um elétron da BV para a BC com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na BV. Para o TiO_2 (20% rutilo e 80% anatase) a energia do *band gap* é de 3,2 eV. Com isso, formam-se os sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

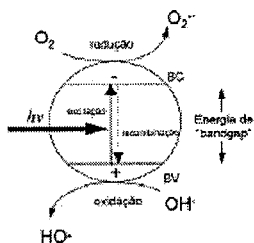


Figura 1. Esquema representativo da partícula do semicondutor. bv: banda de valência; bc: banda de condução (8).

O objetivo deste trabalho foi avaliar, através de espectroscopia de fluorescência e cromatografia em fase gasosa, o processo natural e fotocatalítico da degradação de componentes do petróleo em solos com teores distintos de matéria orgânica, assim como, verificar a eficiência do catalisador na remediação *in situ* de solos impactados por acidentes com derramamento de petróleo.

Experimental

Os solos utilizados foram coletados em uma área do Instituto Agrônomo do Paraná (IAPAR) na cidade de Londrina, região norte do Paraná, e identificados como solo Café (solo coletado em área de plantio de café) e solo Floresta (solo coletado em área de mata nativa). O teor de matéria orgânica em cada tipo de solo foi determinado pelo método Walkley-Black e os valores de pH foram determinados pelo método do CaCl_2 , ambos descritos por Pavan em 1992 (9).

Os solos foram secos naturalmente por 24 horas. Logo após foram macerados e peneirados granulometricamente (peneiras de 1 mm de poro). Foram preparadas três amostras para cada tipo de solo. Após preencher as bacias de vidro com 1700 g de solo, as amostras foram secas novamente a 40°C durante 24 horas. O solo de cada bacia foi contaminado com 250 mL de uma mistura de petróleo para refino constituído por 70% de petróleo Marlim da Bacia de Campos-RJ e 30% de petróleo Beinnington da Nigéria. O óleo bruto foi adicionado ao solo com auxílio de uma proveta e um funil de vidro, no centro da bacia a uma distância de 1 cm da superfície do solo. Após 40 minutos, 5 mL de suspensão aquosa de AEROXIDE® TiO_2 P25 na concentração de 2 g/L foi borrifada em uma das amostras de solo. Os solos contaminados com petróleo foram expostos à luz solar nas imediações do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. As amostras denominadas “não irradiadas” (branco ou controle) tiveram os recipientes pintados de preto e cobertos com papel alumínio. As amostras denominadas “irradiadas” estiveram sob efeito da radiação solar e, dentre estas últimas, algumas contendo AEROXIDE® TiO_2 P25.

Durante o monitoramento, 20 g de solo foi recolhido para análise nos intervalos de 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75 e 100 horas. As amostras ficaram expostas à irradiação nos meses de dezembro de 2003 a maio de 2004. O período de irradiação foi entre 9:00 e 15:00h em dias de céu claro, como descrito por Nicodem e colaboradores em 1998. A intensidade média da luz solar durante o período de irradiação foi de 294 W/m^2 .

Análise por espectroscopia de fluorescência

As análises por fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro SHIMADZU RF-5301 PC. Os extratos de solo Café e Floresta foram analisados em célula de quartzo, no modo *synchronous* com intervalo de 30 nm entre os monocromadores e *scan* de emissão de 280 a 800 nm.

Análise por cromatografia gasosa

Os extratos de solo foram filtrados com auxílio de uma seringa de vidro em membrana PTFE *Milipore* com 0,22 μm de poro. As amostras foram injetadas num cromatógrafo a gás SHIMADZU GC-17A com detector de ionização em

chama. As condições cromatográficas foram as seguintes: volume de injeção = 1 μL , coluna HP-1 (comprimento - 30 m, diâmetro interno - 0,25 mm, espessura do filme - 0,25 μm), temperatura do injetor = 250°C, temperatura do detector = 330°C, rampa de temperatura = 60 até 300°C a 12°C/min permanecendo em 300°C durante 10min, vazão do gás de arraste nitrogênio = 1 mL/min, modo *split* = 1:5. Uma mistura padrão com 16 HPAs foi utilizada como padrão externo (Supelco EPA 610) na diluição 1:10 v/v em diclorometano.

Resultados e Discussão

O teor de matéria orgânica presente no solo Floresta foi maior que no solo Café. Os valores de pH indicaram maior acidez no solo de mata nativa.

Tabela 1. Teor de matéria orgânica e pH nos solos.

Solos	Teor de matéria orgânica (g/kg)	pH
Café	15,4	4,4
Floresta	20,6	3,9

Análise por fluorescência

A fluorescência nos extratos de solo Floresta (Figura 2) e solo Café indicaram que ao final de 100 horas de irradiação dos solos contaminados com petróleo, ocorreu diminuição na intensidade de fluorescência das frações correspondentes a HPA, polar e asfalto do óleo.

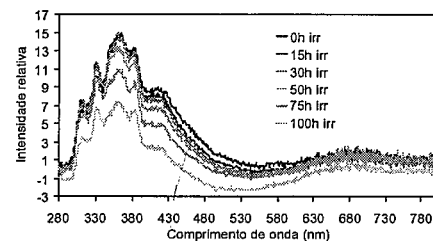
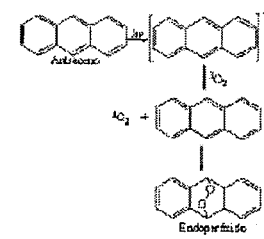


Figura 2. Espectros de fluorescência nos extratos de solo Floresta contaminado com petróleo e irradiado sob luz solar.

Na fotodegradação natural de petróleo, a espécie reativa que desencadeia o processo é o oxigênio singlete, que reage com o HPA ou derivado rompendo a conjugação do sistema π reduzindo ou deslocando a fluorescência de componentes aromáticos (Esquema 1).

Esquema 1. Foto-oxidação de antraceno (10).



A partir de 75 horas, a redução na intensidade de fluorescência no solo Floresta contaminado com o óleo e irradiado na presença de TiO_2 foi mais acentuada que a fotodegradação natural. No caso da fotocatalise, a oxidação de componentes aromáticos do óleo ocorre através da geração de radicais livres (11), atuando em sinergia com o processo fotoquímico natural, ambos favorecendo a degradação da fração fluorescente do petróleo.

O esquema 2 propõe a transformação fotocatalítica do naftaleno com formação de ácido ftálico. O mecanismo proposto para a fotocatalise de HPAs também altera a fluorescência de petróleo, e de forma similar ao processo de fotodegradação natural gera produtos polares (Figura 3).

Esquema 2. Fotocatalise do naftaleno (12).

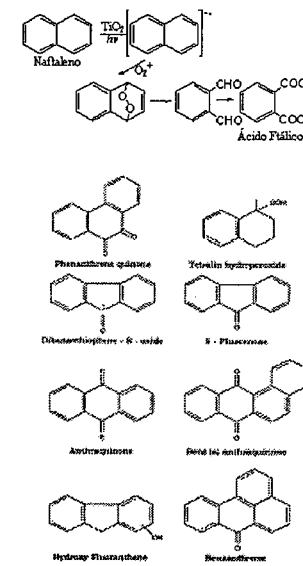
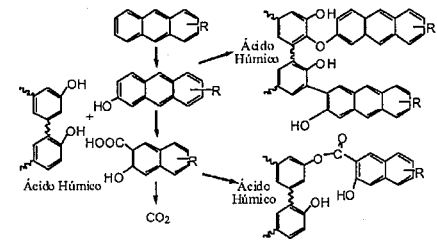


Figura 3. Exemplos de fotoprodutos oxidados gerados pela ação da radiação solar sobre filme de petróleo (13).

Processo semelhante ocorreu em solo Café contaminado com petróleo e irradiado ao Sol durante o processo de degradação natural e fotocatalítico. A redução na fluorescência de componentes aromáticos do óleo caracterizou a fotodegradação destes contaminantes.

Os fotoprodutos oxidados gerados pela degradação de IIPAs de petróleo apresentam maior interação com a matéria orgânica do solo devido a presença de grupos polares constituintes dos ácidos húmicos (Esquema 3).

Esquema 3 - Interação dos derivados de IIPAs com substâncias húmicas do solo (14).



O teor de matéria orgânica no solo, a qual interage com o poluente orgânico, altera os processos de sorção e desorção destes compostos definindo assim o tempo de permanência destas espécies no solo.

O processo de degradação natural e catalítico da fração polar e asfáltica de petróleo em solo Café e Floresta apresentaram um comportamento cinético de ordem zero, com exceção da fotodegradação natural que ocorreu no solo Café, a qual segue uma cinética de primeira ordem, ou seja, dependente da concentração do substrato. As constantes de velocidade (k_{obs}) de ordem zero para a degradação da fração polar (λ_{max} 385 nm) e asfáltica (λ_{max} 420 nm) do petróleo são mostradas na Tabela 2.

A velocidade de degradação fotocatalítica da fração mais pesada do óleo foi maior no solo Café (Figuras 4 e 5), onde é menor o teor de matéria orgânica, e assim, o processo de desorção do poluente foi mais significativo, favorecendo a degradação destes refratários em solução no solo.

Tabela 2. Constantes de velocidade (k_{obs} / intensidade.h⁻¹) da degradação de frações do petróleo nos solos Café e Floresta.

Solos contaminados com petróleo	Polares		Asfaltenos	
	Irradiado	Irradiado /TiO ₂	Irradiado	Irradiado /TiO ₂
Solo Café	*	1,23E-1	*	1,04E-1
Solo Floresta	9,40E-2	8,70E-2	7,80E-2	7,00E-2

* As reações apresentaram comportamento cinético de primeira ordem.

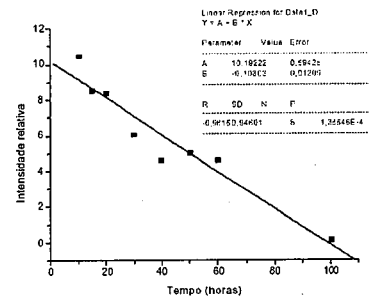


Figura 4. Cinética de fotocatalise da fração asfáltica (420 nm) de petróleo em solo Café.

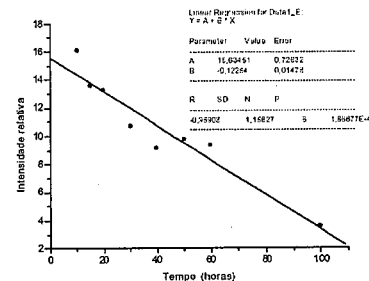


Figura 5. Cinética de fotocatalise da fração polar (385 nm) de petróleo em solo Café.

Análise por CG-DIC

À medida que o petróleo sofreu intemperismo químico e, principalmente, físico no solo contaminado, observou-se elevação da linha de base nos cromatogramas dos extratos orgânicos destes solos (Figuras 6 e 7). A perda de alcanos lineares, acoplada a um aumento na complexidade da fração hidrocarbonetos alifáticos, leva ao aparecimento contínuo de uma mistura complexa não resolvida ou UCM, que corresponde a uma fração mais pesada do óleo, constituída por hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que nem sempre são resolvidos em coluna capilar (15).

Observou-se que durante 100 horas de irradiação do petróleo em solo Floresta, a área da UCM apresentou redução de 13% em relação ao mesmo solo contaminado e não-irradiado, enquanto que o solo irradiado na presença de TiO₂ apresentou redução de aproximadamente 20% na área da UCM (Figura 6).

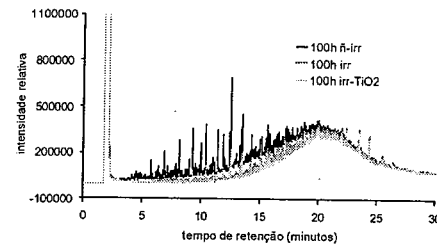


Figura 6. UCM nos cromatogramas de extratos do solo Floresta.

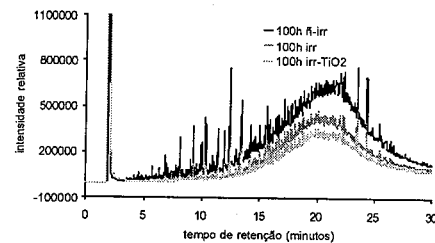


Figura 7. UCM nos cromatogramas de extratos do solo Café.

A fotodegradação do óleo bruto nos solos estudados, ocorrendo sob ação da luz solar, contribui de forma significativa para a recuperação do recurso natural.

Contudo, a ação fotocatalítica do TiO₂ foi mais eficiente para a remoção da fração mais pesada e refratária do óleo no solo Café, onde é menor o teor de matéria orgânica no solo.

A matéria orgânica no solo, possuindo uma grande área específica (800-900 m² g⁻¹) e alta carga de superfície, poderia estar interagindo com a UCM presente no óleo, adsorvendo seus componentes nos poros do solo e limitando o contato do poluente com as espécies reativas e até mesmo com a superfície do TiO₂, dificultando assim, a ação do fotocatalisador na degradação da fração mais refratária do óleo no solo Floresta.

Por outro lado, o solo Café disponibilizando o poluente no meio poroso possibilita a interação do mesmo com a superfície do TiO₂ ou com as espécies radiculares geradas no processo fotocatalítico, e com isso a UCM pode ser degradada mais facilmente (Figura 7) comparando ao solo Floresta.

As figuras 8, 9, 10 e 11 ilustram as porcentagens relativas de HPA's presentes no solo Floresta e Café determinados por cromatografia gasosa. O teor destes poluentes foi reduzido nos intervalos de 15, 50 e 100 horas

de fotodegradação natural ou fotocatalise com TiO₂ nos solos contaminados.

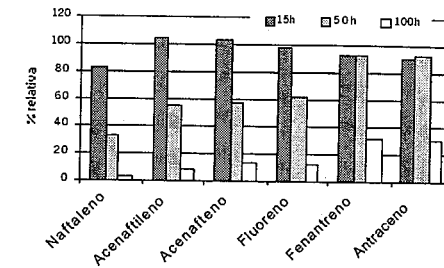


Figura 8. Fotodegradação natural de HPA's de petróleo em solo Floresta durante exposição à luz solar.

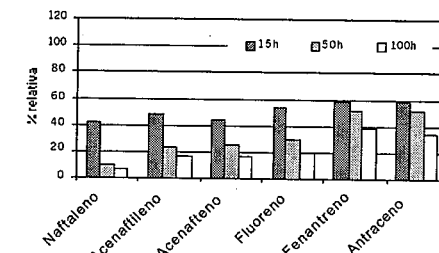


Figura 9. Fotodegradação natural de HPA's de petróleo em solo Café durante exposição à luz solar.

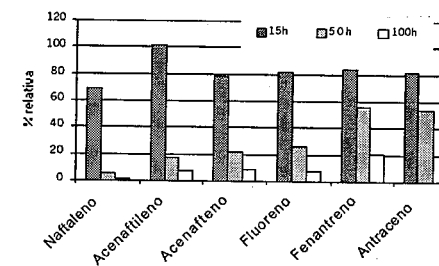


Figura 10. Fotocatalise com TiO₂ de HPA's de petróleo em solo Floresta durante exposição à luz solar.

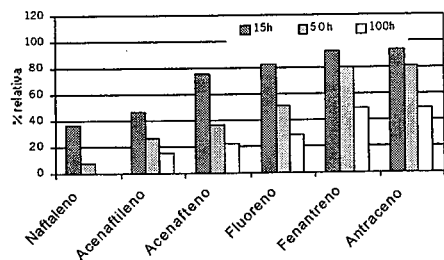


Figura 11. Fotocatálise com TiO₂ de HPAs de petróleo em solo Café durante exposição à luz solar.

Observou-se nas Figuras 8 e 9 que a fotodegradação natural foi mais eficiente no solo Café do que no solo Floresta, reduzindo a porcentagem de HPAs. Solos com baixo teor de matéria orgânica apresentam maior capacidade em gerar oxigênio singlete (16), e neste caso, o processo de fotodegradação natural de HPAs foi favorecido no solo de plantio de Café.

Assim como, a fotodegradação natural, também a fotocatálise apresentou comportamento distinto para os dois solos contaminados (Figuras 10 e 11). A ação do TiO₂ no solo Café foi seletiva, promovendo a degradação de componentes com baixa massa molecular, como exemplo, o naftaleno. Contudo no solo Floresta, a fotocatálise heterogênea atuou na degradação de todos os HPAs monitorados.

Em solo com pH mais ácido, como é o caso do solo de mata nativa, a fotocatálise pode ser favorecida pela distribuição das cargas superficiais do semicondutor e da matéria orgânica presente no meio (16). A origem de cargas positivas, negativas ou neutras nos solos é dependente do pH. Em geral, ocorre uma predominância de cargas negativas em solos de regiões temperadas, decorrente da dissociação de grupos funcionais OH presentes nos minerais e na matéria orgânica. Por outro lado, em solos mais ácidos, ou seja, sob intemperismo em regiões tropicais, são encontradas quantidades consideráveis de íons positivos (6).

Conclusões

Após a exposição sob luz solar, verificou-se que o processo fotocatalítico com AEROXIDE® TiO₂ P25 foi mais eficiente que o processo de degradação natural para remoção da fração de HPAs de baixa massa molecular (até 3 anéis aromáticos) em solo com elevado teor de matéria orgânica (solo de mata nativa). A ação do processo fotocatalítico com TiO₂ na degradação de derivados pesados do óleo (por exemplo, asfalteno) foi mais efetiva em solo com menor teor de matéria orgânica (solo de plantio de café).

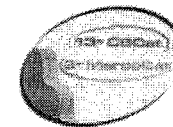
Os resultados apontaram que a fotodegradação natural ou fotocatalise contribuíram para a recuperação dos solos impactados com petróleo, diminuindo o tempo de permanência do poluente na matriz. De modo geral, a degradação química foi dependente do tipo de contaminante e não de sua concentração, porém, ocorreu dependente do pH, teor de matéria orgânica, sorção e dessorção no solo.

Agradecimentos

PETROBRAS, DEGUSSA e CNPq.

Referências Bibliográficas

- D. E. Nicodem; C. L. B. Guedes; R. J. Correa *Marine Chemistry* **1998**, *63*, 93.
- D. E. Nicodem; C. L. B. Guedes; M. C. Z. Fernandes; D. Severino; R. J. Correa; M. C. Coutinho; J. Silva *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* **2001**, *26*, 219.
- C. L. B. Guedes; E. Di Mauro; A. S. Mangrich; M. Ramoni; V. Antunes *Série Ciência Técnica Petróleo* **2001**, Seção Química, Vol. 3, 145, cd-rom.
- C. L. B. Guedes; E. Di Mauro; V. Antunes; A. S. Mangrich *Marine Chemistry* **2003**, *84*, 105.
- P. Fine; E. R. Graber; B. Yaron *Soil Technology* **1997**, *10*, 133.
- E. J. Meurer, *Fundamentos de química do solo*, Gênese, Porto Alegre, 2000.
- R. A. Larson; L. L. Hunt *Photochemistry and Photobiology* **1978**, *28*, 553.
- R. F. P. Nogueira; W. F. Jardim *Química Nova*, **1998**, *21*, 1.
- M. A. Pavan, *Manual de Análise Química do Solo e Controle de Qualidade*, Instituto Agrônomo do Paraná, Londrina, 1992.
- D. J. Carlsson; J. Aspler; D. M. Wiles *Macromolecules*, **1976**, *9*, 691.
- R. L. Zioli; W. F. Jardim *Química Nova*, **1998**, *21*, 319.
- A. Monaci; A. L. Ginestra *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *93*, 65.
- R. F. Lee *Spill Science & Technology* **2003**, *8*, 157.
- H. H. Richnow; R. Seifert; J. Heftler; M. Link; W. Francke; G. Schaefer; W. Michaelis *Organic Geochemistry* **1997**, *26*, 745.
- C. L. B. Guedes, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- G. R. Helz; R. G. Zepp; D. G. Crosby, *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers, Boca Raton, 1994.



Imobilização do Catalisador de Jacobsen em Matriz de Alumina e Estudo Catalítico na Oxidação de Hidrocarbonetos

Tatiana C. O. Mac Leod*(PG)¹, Debora F. C. Guedes (PG)¹, Omar J. de Lima (PG)², Bruno L. Caetano (PG)², Katia J. Ciuffi (PQ)², Marilda das Dores Assis (PQ)¹

¹ Dpto. de Química / Bioinorgânica, Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Avenida Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, Brasil. mddassis@usp.br
² Universidade de Franca, Franca – SP, Brasil.
*tmacleod@usp.br

Resumo-Abstract

Este trabalho descreve as condições otimizadas para a preparação do (S,S) catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina obtida na forma de pó. O material híbrido foi obtido pela rota sol-gel não hidrolítica, através da condensação do cloreto de alumínio com éter diisopropílico na presença de catalisador de Jacobsen. O material foi caracterizado por espectroscopia UV-Vis e análise termogravimétrica (TG). O espectro de absorção UV-Vis do material híbrido apresenta as mesmas bandas do catalisador de Jacobsen em solução, mostrando que a estrutura do complexo foi preservada no material híbrido. Este material foi capaz de catalisar eficientemente as reações de oxidação de (Z)-cicloocteno, estireno e ciclohexano quando comparado com o catalisador em solução usando diferentes oxidantes (PhIAC₂, PhIO, m-CPBA, t-BOOH, H₂O₂, NaOCl). Estes resultados mostram a importância da matriz de alumina não hidrolítica para tornar o catalisador mais ativo, evitar sua destruição e/ou dimerização.

This work describes optimized conditions for the preparation of (S,S) Jacobsen catalyst immobilized in alumina in the powder form. The hybrid material was obtained by a non hydrolytic sol-gel route, through the condensation of aluminium chloride with diisopropylether in the presence of the Jacobsen catalyst. The material was characterized by ultra violet-visible spectroscopy and thermogravimetric analysis (TG). The ultra violet-visible absorption spectrum of the hybrid material has bands characteristic of the Jacobsen catalyst in solution, showing that complex structure was preserved in the hybrid material. This material is capable of catalyzing cyclooctene, styrene and cyclohexane oxidation efficiently when compared with the catalyst in homogeneous solution, using different oxidants (PhIAC₂, PhIO, m-CPBA, t-BOOH, H₂O₂, NaOCl). These results show the importance of the non-hydrolytic alumina matrix in making this catalyst more active, avoiding its destruction and/ or dimeric species formation.

Introdução

Os complexos quelantes de Schiff, tal como o catalisador de Jacobsen, que consiste basicamente de um ligante salen quiral complexado com Mn(III), são amplamente estudados como catalisadores para a epoxidação de alcenos (Figura 1) (1). No entanto, a utilização destes catalisadores é limitada pela fácil desativação que ocorre através da formação do dímero inativo Mn(IV) μ -oxo (2,3). Uma das alternativas para evitar este problema se baseia no isolamento do catalisador, a qual previne a inativação por agregação, através do uso de sílica e outras espécies inorgânicas como suportes (4,5). Além do isolamento do sítio ativo do catalisador, a catálise heterogênea oferece vantagens, como o maior controle do meio e condições reacionais, prevenindo a auto-destruição; aumento da estabilidade; grande dispersão do sítio ativo do catalisador graças às altas áreas superficiais fornecidas pelos suportes e possibilidade de reutilização do catalisador,

minimizando o seu custo e gerando menos poluição ambiental.

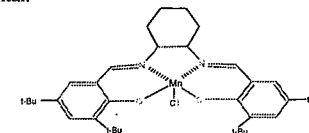


Figura 1. Catalisador de Jacobsen. Destacado em vermelho está o ligante de salen.

A metodologia sol gel tem se destacado na preparação de catalisadores suportados, devido à flexibilidade deste processo que permite a imobilização de catalisadores inorgânicos dentro da matriz porosa, com produção de microestruturas a baixas temperaturas, resultando em materiais híbridos com propriedades intrínsecas (6,7,8).

Neste trabalho investigou-se a atividade catalítica de um complexo que é uma base de Schiff comercial, o catalisador de Jacobsen, imobilizado em uma matriz de aluminato obtido pela rota sol-gel não hidrolítica na oxidação de ciclooctano, (Z)-cicloocteno e estireno por diferentes oxidantes (iodobenzenodiacetato, PhIAc₂, iodossilbenzeno, PhIO, ácido m-cloroperbenzóico, m-CPBA, terc-butilidroperóxido, t-BOOH, NaOCl e H₂O₂).

Experimental

Preparação do catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina pela rota sol-gel não hidrolítica (NHG)

O material foi sintetizado segundo modificações na metodologia descrita por Corriu (9). Em um balão de duas bocas, colocou-se 1,0 mol.L⁻¹ (3,05 g) de cloreto de alumínio e 1,5 mol.L⁻¹ (15 mL) de éter diisopropílico (i Pr₂O) e 1,1 x 10⁻³ mol (7,0 mg) do (S,S) catalisador de Jacobsen. A mistura permaneceu em refluxo por 4h a 110 °C em 50 mL de diclorometano (DCM, previamente destilado) em meio totalmente anidro sob atmosfera de argônio.

O condensador foi adaptado em um banho termostático, mantido a temperatura de -8 °C. O gel foi formado após 90 minutos de reação, sendo que depois de mais 30 minutos um material sólido começou a precipitar. Após o refluxo a mistura foi resfriada e envelhecida por uma noite na água mãe à temperatura ambiente. O solvente foi retirado a vácuo e o material foi lavado com diferentes solventes na seguinte ordem: diclorometano, acetonitrila e metanol. Após lavagem o material recebeu tratamento térmico à temperatura de 110 °C, após o qual foi obtido o material Mn(salen)-NHG, que contém 2,52 μmol catalisador/g de membrana.

Atividade Catalítica

As reações de oxidação foram realizadas à temperatura ambiente e sob agitação magnética, em meio de acetonitrila (ACN) na proporção catalisador: oxidante: substrato: 1:1000:20000. No frasco reacional foram misturados cerca de 10 mg do material Mn(salen)-DHG (~ 2,5 x 10⁻⁸ mol), oxidante (~ 2,5 x 10⁻⁵ mol) e substrato (~ 5,0 x 10⁻⁴ mol) e 6 μL de bromobenzeno (~ 5,7 x 10⁻⁵ mol), usado como padrão interno para todos os substratos. Estas foram as condições otimizadas para este estudo. O tempo de reação foi de 24 h. Para reações visando o estudo da estabilidade do catalisador, após este período adicionou-se nova carga de oxidante e deixou-se reagir por mais 24 h. Este procedimento foi repetido para seis adições sucessivas de oxidante. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás (Cromatógrafo Varian Star CX-34).

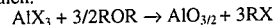
Foram realizados reações controle com o catalisador de Jacobsen em meio homogêneo e com alumina na ausência do complexo.

Resultados e Discussão

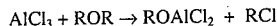
Preparação do catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina pela rota sol-gel não hidrolítica (NHG)

O catalisador de Jacobsen foi inserido na matriz de alumina pelo processo sol-gel via rota não-hidrolítica, segundo adaptações à metodologia de Corriu (9), gerando um gel não hidrolítico (NHG).

O método é baseado na condensação do haleto de alumínio com o éter diisopropílico, através da clivagem da ligação O-R e da formação do haleto de alquila (equação abaixo). O gel contendo o catalisador de Jacobsen foi preparado pela reação de 1:1,5 mol de cloreto de alumínio/ éter diisopropílico, na presença do complexo salen.



A gelação da alumina origina-se da condensação não hidrolítica do haleto de alcoxila, com liberação do haleto de alquila. O alcóxido é produzido *in situ* através da formação do aduto de Lewis, seguido da substituição nucleofílica do carbono (9).



O cloreto de alumínio, na presença de alcóxidos ou cloroalcóxidos de alumínio, apresenta estiramentos das estruturas tipo μ-Cl e μ-OR, possibilitando dois tipos de reações: (a) ataque nucleofílico do cloro e eletrofílico do alumínio, e (b) formação da ligação Al-O-Al, pelo ataque nucleofílico do cloro e eletrofílico do carbono.

O aquecimento da solução na presença do catalisador de Jacobsen leva à formação da alumina gel contendo o complexo Mn(salen) confinado em seu esqueleto.

O refluxo é mantido após a gelação, levando à precipitação do Mn(salen)-NHG na forma de um sólido. É importante o contato do sólido com a água-mãe durante o envelhecimento do gel, pois foi observado nos experimentos anteriormente realizados que tempos mais longos de envelhecimento levaram a maiores rendimentos e maior ancoragem do catalisador na matriz. Até este estágio a rede é flexível, e reações adicionais de condensação e formação de novas ligações ocorrem durante o envelhecimento no líquido mãe e durante a remoção lenta do solvente. Este estágio é de grande importância para consolidar a rede de alumina e as novas ligações formadas ajudam a conter o Mn(salen) imobilizado no interior da rede de alumina.

O espectro de UV-Vis da água mãe após o envelhecimento revelou que não há bandas características do catalisador de Jacobsen, indicando que 100 % de complexo ficou imobilizado no material Mn(salen)-NHG. A mesma estratégia já foi utilizada para um dos grupos de pesquisa (Prof. Dra. K.J. Ciuffi) para a imobilização de metaloporfirinas (10), fons de terras raras (11) e complexo de níquel (12) em gel de alumina não hidrolítica.

O material Mn(salen)-NHG é um pó de coloração amarelada. A alumina gel sem a presença do Mn(salen) (branco da reação) apresenta uma coloração branca. A coloração amarela do material Mn(salen)-NHG é um indicativo da presença do complexo na matriz de alumínio.

Após a precipitação do material sólido e remoção de solventes foi realizado um tratamento térmico dos materiais a 110 °C. O pó amarelo resultante foi lavado com vários solventes para remover todo o catalisador de Jacobsen não imobilizado na rede formada. Após o final da lavagem do material Mn(salen)-NHG, o mesmo continua apresentando coloração amarela exibindo espectros de UV-Vis característicos do catalisador de Jacobsen a 325 e 438 nm. A banda em 325 nm é

atribuída à transição n→π* do cromóforo azometino e a banda em 438 nm é atribuída a transição d→d (13). A similaridade dos espectros UV-Vis em solução e entrapado em matrizes de alumina indica que a estrutura do complexo foi preservada na matriz de alumina.

A termogravimetria do Mn(salen)-NHG em nitrogênio (Figura 2) revelou que, entre 63 e 200 °C, houve perda de moléculas de água fracamente ligadas ou adsorvidas no material (~ 30% de massa). Apesar da síntese ter sido realizada em meio anidro, moléculas de água foram adsorvidas ao material após à sua síntese. Observou-se também outra perda de massa entre 200 a 750 °C, (~ 30%; 60% de perda de massa total) que corresponde à pirólise e oxidação de grupos residuais de haletos de alquilas.

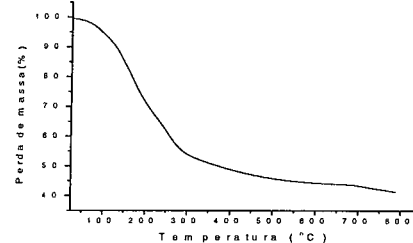


Figura 2. Termogravimetria (TG) do material Mn(salen)-NHG, em atmosfera de nitrogênio, utilizando um gradiente de temperatura entre a temperatura ambiente (-25 °C) até 110 °C, em uma velocidade de 20 °C por minuto, com o fluxo de nitrogênio em 100ml/min.

Atividade Catalítica

Para avaliar o potencial catalítico do Mn(salen)-NHG utilizou-se um substrato diagnóstico, (Z)-cicloocteno, em reações a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Observou-se que o catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina pelo processo sol-gel não hidrolítico é mais eficiente para catalisar a reação de epoxidação do cicloocteno do que o mesmo em meio homogêneo para todos os oxidantes utilizados. A grande eficiência do catalisador suportado é devido ao papel do suporte em orientar o substrato para o ciclo catalítico, além de evitar a destruição do catalisador ou sua dimerização que gera espécies inativas.

Verifica-se que o melhor oxidante para catalisar a epoxidação do (Z)-cicloocteno é o m-CPBA tanto em solução como no sistema heterogeneizado. Quando se utiliza este oxidante é possível a ocorrência de dois mecanismos para a ativação do oxigênio: um mecanismo envolve a clivagem homolítica da ligação O-O do peróxido, com o RO* como a espécie ativa, resultando numa baixa seletividade; o outro envolve a espécie metal-oxo produzida após a clivagem heterolítica da ligação O-O, com formação da espécie Mn(O)salen. Na reação deste oxidante com o catalisador, observou-se a formação seletiva de ciclooctenóxido, indicando que a reação ocorre via formação da espécie Mn(O)salen, originada da clivagem heterolítica do peróxido.

PhIO tem sido um dos oxidantes mais utilizados nas reações de oxidação catalisadas por metaloporfirinas e

sistemas similares (14), entretanto, no sistema em estudo forneceu rendimentos da ordem de 16 %. PhIAc₂ em presença de H₂O produz o PhIO *in situ* (15), que em seguida reage com o catalisador levando a epoxidação do (Z)-cicloocteno, porém com menores rendimentos que o PhIO, uma vez que a geração do PhIO *in situ* é lenta e depende da presença de H₂O no meio (16).

NaOCl é um oxidante barato, atóxico e de fácil manipulação. No entanto, este oxidante levou a rendimentos relativamente baixos. t-BOOH não atuou como oxidante, provavelmente devido a preferencial clivagem homolítica da ligação O-O deste oxidante nestas condições levando à espécies radicalares e reações paralelas competitivas.

Tabela 1. Resultados das reações de oxidação do cicloocteno usando os diferentes oxidantes, com o catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina e em meio homogêneo

	m-CPBA		PhIO		PhIAc ₂		NaOCl	
	TON	%*	TON	%	TON	%	TON	%
Mn(salen)-NHG	823	77	152	16	69	8	80	9
Mn(salen)	278	25	130	13	nd	nd	nd	nd

Condições: cicloocteno (5,0 x 10⁻⁴ mol); oxidante (2,5 x 10⁻⁶ mol); catalisador de Jacobsen (2,5 x 10⁻⁹ mol); nd: não detectado; TON ("turnover"): relação molar produto/catalisador; Reação branco (ausência de catalisador): - 8 %; oxidante t-BOOH não gerou produtos. * baseado no oxidante.

Solução aquosa 30 % de H₂O₂ não é capaz de epoxidar cicloocteno nestas condições. No entanto, quando se utiliza H₂O₂ 70%, o material Mn(salen)-NHG é capaz de catalisar a epoxidação seletiva do cicloocteno (Tabela 2), provavelmente porque a maior quantidade de água bloqueia os poros da matriz dificultando o acesso do substrato ao sítio ativo do catalisador e subsequente difusão dos produtos formados (17).

A alumina não é apenas um suporte, pois também apresenta propriedades catalíticas conforme relatado na literatura (6, 17), levando a rendimentos de até 8 % para os substratos olefinicos. As propriedades catalíticas da alumina ainda não são bem compreendidas. Entretanto, acredita-se que a ativação do peróxido de hidrogênio ocorra através da reação entre os sítios ácidos (Al-OH) da superfície da alumina para formar grupos hidroperóxidos (Al-OOH), que são responsáveis por transferir o oxigênio para a olefina (17).

Tabela 2. Resultados das reações de oxidação do cicloocteno usando os peróxidos de hidrogênio 30 e 70 %, com o catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina

	H ₂ O ₂ 30%		H ₂ O ₂ 70%	
	TON	%	TON	%
Mn(salen)-NHG	nd	nd	700	70

Condições: cicloocteno (5,0 x 10⁻⁴ mol); oxidante (2,5 x 10⁻⁶ mol); catalisador de Jacobsen (2,5 x 10⁻⁹ mol); nd: não

detectado; TON ("turnover"): relação molar produto/catalisador; Reação branco (ausência de catalisador): ~ 8 %;

Os resultados catalíticos da reação de oxidação do cicloexano são mostrados na Tabela 3. Observa-se que, tanto o catalisador de Jacobsen suportado como em meio homogêneo (com o t-BOOH) são seletivos para formação de ciclohexanona. Este produto é um importante intermediário para a produção de ácido adípico, que é usado na fabricação do Nylon 6 e Nylon-66 (18, 19). Verifica-se que o Mn(salen)-NHG é mais eficiente que o Mn(salen) em solução, pois a formação de dímeros inativos não ocorre com o catalisador suportado.

O rendimento é altamente dependente da natureza do oxidante, sendo t-BOOH o mais eficiente para a oxidação do substrato cicloexano, provavelmente devido ao t-BOOH conter grupos doadores de elétrons que tornam os radicais RO[•] e ROO[•] menos reativos e, portanto, favorecendo a clivagem heterolítica da ligação O-O com a formação da espécie Mn(V)Salen (20). Os oxidantes PhIO e PhIAC₂ foram pouco eficientes com este alceno inerte e com NaOCl e H₂O₂ 30 % não se observou a formação de produtos.

Tabela 3. Resultados das reações de oxidação do cicloexano usando os diferentes oxidantes com o catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina e em meio homogêneo

	m-CPBA		PhIO		PhIAC ₂		t-BOOH	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
Mn(salen)-NHG	68	4	13	1	12	1	463	45
Mn(salen)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	50	5

Condições: cicloexano (5,0 x 10⁻⁴ mol); oxidante (2,5 x 10⁻⁵ mol); catalisador de Jacobsen (2,5 x 10⁻⁶ mol); nd: não detectado; TON ("turnover"): relação molar produto/catalisador; Reação branco (ausência de catalisador): ~ 1 %.

Os resultados obtidos na oxidação do estireno catalisado por Mn(salen)-NHG estão apresentados na Tabela 4. Com o catalisador de Jacobsen em meio homogêneo não foram observados produtos, evidenciando a vantagem do suporte em impedir a formação de dímeros inativos e favorecer a catálise.

Todos os oxidantes com exceção do t-BOOH e H₂O₂ 30 % produziram o epóxido. Este mesmo comportamento foi observado com o substrato (Z)-cicloocteno, indicando que a natureza dos substratos e oxidantes influencia na seletividade e rendimento das reações.

Observa-se na Tabela 4 a formação de maior quantidade de fenilacetaldéido na reação utilizando PhIO e PhIAC₂. Reações controle usando óxido de estireno como substrato nas mesmas condições, mostraram que o fenilacetaldéido não é gerado a partir de rearranjos do deste epóxido, indicando que a formação de óxido de estireno compete com a formação de fenilacetaldéido. Groves (21) propôs que a formação do fenilacetaldéido está relacionada à reatividade das espécies intermediárias, caso estas espécies apresentem baixa

reatividade e longo tempo de vida, existe maior probabilidade de ocorrer rearranjo do hidrogênio análogo ao rearranjo NIH (22), conduzindo a formação do fenilacetaldéido. Assim, devido à baixa solubilidade do PhIO no meio de reação e a lenta geração do PhIO in situ no caso do PhIAC₂, a reação é lenta o suficiente para que ocorra o rearranjo do intermediário gerando rendimentos da ordem de 18 e 41 % para o fenilacetaldéido, respectivamente para PhIO e PhIAC₂ (Tabela 4).

A produção de benzaldeído na reação com m-CPBA é explicada pela oxidação aeróbica do estireno por mecanismo radicalar (23). Para minimizar a quantidade de aldeído nestas reações estas poderiam ser conduzidas sob atmosfera de argônio.

Tabela 4. Resultados das reações de oxidação do estireno usando os diferentes oxidantes com o catalisador de Jacobsen imobilizado em matriz de alumina.

Oxidante	Óxido de estireno		Benzaldeído		Fenilacetaldéido	
	TON	%	TON	%	TON	%
m-CPBA	132	8	407	25	7	< 1
PhIO	175	17	nd	nd	188	18
PhIAC ₂	184	16	nd	nd	464	41
NaOCl	104	11	nd	nd	nd	nd

Condições: estireno (5,0 x 10⁻⁴ mol); oxidante (2,5 x 10⁻⁵ mol); catalisador de Jacobsen (2,5 x 10⁻⁶ mol); nd: não detectado; TON ("turnover"): relação molar produto/catalisador; Reação branco (ausência de catalisador): ~ 8 %; oxidantes t-BOOH e H₂O₂ 30% não geraram produtos; catalisador de Jacobsen em meio homogêneo não catalisa a reação de epoxidação do estireno.

Para se investigar a estabilidade do catalisador Mn(salen)-NHG foram feitas reações com múltiplas adições de oxidante, nas quais, após 24 h de reação, adicionava-se a mesma quantidade de oxidante da reação inicial. Foram feitas seis adições sucessivas. A Figura 2 mostra os gráficos destas reações para todos os substratos estudados.

Verificou-se que após 144 h, ou seja, seis adições sucessivas de oxidante, o material Mn(salen)-NHG permanece estável, atingindo "turnovers" máximos da ordem de 5800 no caso da epoxidação do cicloocteno pelo m-CPBA (Figura 2, A), mantendo os rendimentos constantes entre as adições para os vários oxidantes.

Nam et al (24) acredita que nas reações catalisadas por ferroporfirinas a formação do epóxido ocorre via intermediário radical ferril porfirina π cation e a formação desta espécie é dependente do mecanismo de clivagem da ligação O-O (heterólise versus homólise), o qual depende do pH da reação. A heterólise é facilitada na presença de prótons (baixos pH), pois o próton ajuda a estabilizar a separação de cargas no estado de transição de clivagem heterolítica. Mecanismos e efeitos similares podem estar ocorrendo para o catalisador de Jacobsen.

O oxidante m-CPBA apresentou os melhores resultados na reação de epoxidação do cicloocteno. Este

composto é um ácido carboxílico com um substituinte que remove elétrons, estabilizando o ânion carboxilato e aumentando a acidez, o que está de acordo com o mecanismo proposto por Nam et al (24).

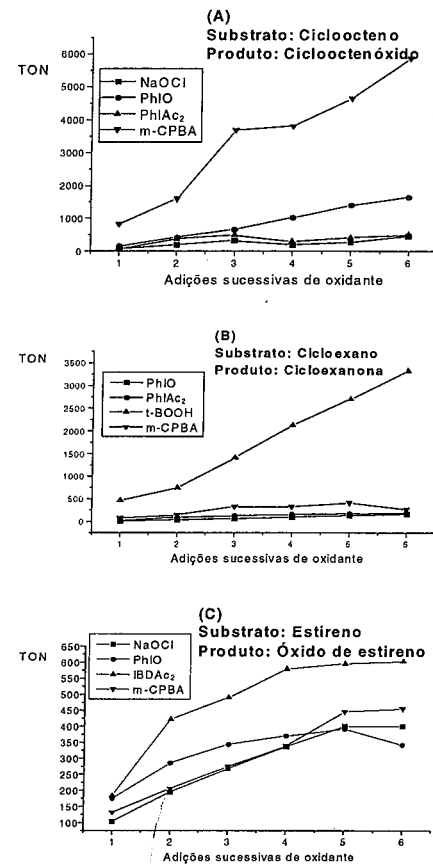


Figura 2. Gráficos da relação entre o número de "turnover" (TON) do produto formado e as adições sucessivas de oxidante a cada 24h; (A) Substrato: Cicloocteno; (B) Substrato: Cicloexano; (C) Substrato: Estireno.

Conclusões

O catalisador de Jacobsen imobilizado em matrizes de alumina pelo processo sol-gel não hidrolítico é capaz de catalisar mais eficientemente as reações de oxidação do cicloocteno, cicloexano e estireno quando comparado com o sistema em meio homogêneo, devido ao fato do suporte orientar o substrato para o ciclo catalítico, evitar a destruição e formação de dímeros inativos. Verificou-se que a natureza do substrato e do oxidante utilizados influencia na seletividade e rendimentos dos produtos.

Além disso, o Mn(salen)-NHG é estável até seis adições sucessivas de oxidante, atingindo altos "turnovers" sem perder a atividade.

Agradecimentos

FAPESP (nº processos: 04/01859-6, 00/04753-3 e 98/11022-3), CAPES.

Referências Bibliográficas

- S. Zolezzi; E. Spodine; A. Decinti; Polyhedron **2003**, *22*, 1653.
- G.A. Morris; S.T. Nguyen; J.T. Hupp; J. Mol. Catal. A: Chem. **2001**, *174*, 15.
- L. Canali; D.C. Sherrington; Chem. Soc. Rev. **1999**, *28*, 85.
- O.J. Lima; D.P. Aguirre; D.C. Oliveira; M.A. Silva; C. Mello; C.A.P. Leite; H.C. Sacco; K.J. Ciuffi; J. Mat. Chem. **2001**, *11*, 2476.
- C.M.C.P. Manso; E.A. Vidoto; F.S. Vinhado; H.C. Sacco; K.J. Ciuffi; P.R. Martins; A.G. Ferreira; J.R. Lindsay-Smith; O.R. Nascimento; Y. Iamamoto; J. Mol. Catal. A: Chem. **1999**, *150*, 251.
- J.M.A. Caiut; S. Nakagaki; O.J. Lima; C. Mello; C.A.P. Leite; E.J. Nassar; K.J. Ciuffi; Journal of Sol-Gel Science and Technology **2003**, *28*, 57.
- I. Gill; A. Ballesteros; J. Am. Chem. Soc. **1998**, *120*, 8587.
- J. Livage; Solid State & Material Science **1998**, *2*, 133.
- S. Acosta; R.J.P. Corriu; D. Leclercq; P. Lefevre; P.H. Mutin; A. Vioux; J. Non-Cryst. Solids **1994**, *170*, 234.
- O.J. de Lima, D.P. de Aguirre; D.C. de Oliveira; M.A. da Silva; C. Mello; C.A.P. Leite; H.C. Sacco; K.J. Ciuffi; J. Mater. Chem. **2001**, *11*, 2476.
- O.J. de Lima; K.J. Ciuffi; H.C. Sacco; E.J. Nassar; J. Non-Cryst. Solids **2002**, *304*, 126.
- J.M.A. Caiut; S. Nakagaki; O.J. de Lima; C. Mello; C.A.P. Leite; E.J. Nassar; K.J. Ciuffi; H.C. Sacco; J. Sol-gel Science and Tech **2003**, *28*, 57.
- B. Ortiz; S. Park; Bull. Korean Chem. Soc. **2000**, *21*, 405.
- A.A. Guedes; J.R.L. Smith; O.R. Nascimento; D.F.C. Guedes; M.D. Assis; J. Braz. Chem. Soc. **2005** in press.
- J.T. Groves; T.E. Nemo; R.S. Myers; J. A. Chem. Soc. **1979**, *105*, 1032.
- Z. Li; J. Mol. Catal. Chem. **2004**, *214*, 95.
- R. Rinaldi; U. Schuchardt; Journal of Catalysis **2004**, *227*, 109.
- M.T. Musser, Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, **1987**.
- U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pires, Applied Catalysis A: General **2001**, *211*, 1.
- N. Grootboom; T. Nyokong; J. Mol. Catal. A: Chem. **2002**, *179*, 113.
- J.T. Groves; R.S. Myers; J. Am. Chem. Soc. **1983**, *105*, 5791.
- A.A. Guedes; M.D.A. Assis; D.F.C. Guedes; in Anais do 2º Congresso Mercosur de Catálisis, Córdoba, Argentina **2003**, 135.
- C. Gilmartin; J.R.L. Smith; J. Chem. Soc. Perkin Trans. **2 1998**, 2221.
- S.J. Yang; W. Nam; Inorg. Chem. **1998**, *37*, 606.



Clorinação Oxidativa Regiosseletiva do Eugenol Catalisada pelo CuCl_2

Luciano Menini, Luciana Alves Parreira, Elena V. Gusevskaya*

Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, Departamento de Química, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brasil *elena@ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi desenvolvido um inédito e seletivo processo de oxidação do eugenol, matéria prima renovável de ocorrência natural, por dioxigênio em soluções do ácido acético utilizando como catalisador o CuCl_2 . A reação, definida como *clorinação oxidativa* do anel aromático do substrato, resulta em um único produto, um derivado clorado, com uma quimio e regiosseletividade próxima aos 100%, atingindo a conversão quase completa em 6 horas em condições brandas. O produto obtido pode ser utilizado como intermediário sintético em potencial aplicação direta. A metodologia pode ser estendida para a funcionalização de outros compostos aromáticos.

In the present work, a novel selective oxidation of eugenol, a renewable natural raw material, with dioxygen in acetic acid solutions using CuCl_2 as catalyst has been developed. The reaction, rationalized as *oxidative chlorination* of the aromatic ring of the substrate, results in only product, a chlorinated derivative, with near 100% chemo and regioselectivities achieving an almost complete conversion in 7 h under mild conditions. The product obtained, which can be used as synthetic intermediate besides its potential direct application. The method can be extended for the functionalization of other aromatic compounds.

Introdução

A oxidação heterolítica de olefinas em fase homogênea é um processo industrialmente importante, como por exemplo, na obtenção de acetaldeído a partir do etileno utilizando um sistema catalítico do tipo Wacker ($\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$) e dioxigênio como oxidante final [1]. A oxidação de alguns monoterpenos de origem natural catalisada por complexos de paládio vem sendo estudada por nosso grupo durante vários anos [2-8].

Uma outra possibilidade para oxifuncionalização de olefinas é autooxidação, ou seja, a oxidação homolítica pelo dioxigênio que envolve a formação dos radicais livres. A autooxidação de olefinas, especialmente de origem natural, catalisada por sais de cobalto ainda é pouco explorada, comparativamente àquelas que empregam o paládio. Entretanto, o catalisador Co/Br vem sendo utilizado em escala industrial na oxidação de compostos alquil-aromáticas [9]. Recentemente, estudamos a autooxidação de vários monoterpenos [10-13]. Uma inovação tecnológica na síntese de derivados oxigenados de monoterpenos naturais, que se encontra em desenvolvimento em nosso laboratório, é a utilização de catalisadores heterogêneos, mais especificamente ferritas dopadas com metais de transição, que permitem uma boa conversão e seletividade das reações [12].

Compostos alil e propenil aromáticos, tais como o eugenol, o safról, o estragol, isoeugenol, etc. são também olefinas de ocorrência natural que podem ser obtidas a baixo custo a partir dos óleos essenciais de várias espécies vegetais. Os derivados oxigenados dessa matéria-prima renovável apresentam atividades biológicas e fitossanitárias e são úteis para indústrias de flavorizantes, perfumes e fármacos. O Brasil é um dos principais produtores e exportadores mundiais dos óleos essenciais contendo estas substâncias [15,16].

Entretanto, a oxidação de olefinas alil aromáticas é relativamente pouco estudada. A oxidação do safról pode levar a um importante derivado como o piperonal utilizado como intermediário em síntese orgânica e em inseticidas e desinfetantes devido ao seu forte caráter anti-séptico [16]. Um importante produto de oxidação do eugenol e do seu isômero, o isoeugenol, de grande interesse comercial é a vanilina, empregada na aromatização de doces, chocolates, sorvetes e tabacos, sendo a substância característica do cheiro e do sabor de baunilha [16,17].

Recentemente foi iniciado o estudo de processos oxidativos, tanto heterolíticos, quanto homolíticos envolvendo olefinas alil e propenil aromáticas. O objetivo inicial deste trabalho foi investigar as aplicações

do sistema Wacker e de sais de cobalto na oxidação catalítica do eugenol por dioxigênio em soluções de ácido acético. Ao longo deste estudo, descobrimos que o CuCl_2 , na ausência de Pd(II), catalisa uma inédita oxidação aeróbica do eugenol que resulta em um único produto. Neste trabalho foi desenvolvido a cloração oxidativa do eugenol, altamente quimio e regiosseletiva, que consiste na substituição de um dos hidrogênios aromáticos da molécula para o átomo do cloro e utiliza o dioxigênio como oxidante final.

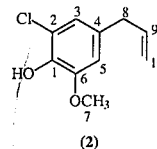
Experimental

As reações foram conduzidas em um reator de vidro (25,0 mL) tritubulado, sob aquecimento e com agitação magnética, conectado à uma bureta para monitoramento volumétrico do consumo de oxigênio. As reações foram também acompanhadas por cromatografia gasosa (CG) (Shimadzu 17A equipado com coluna Carbowax 20M). Em um experimento típico, uma solução de 5,0 mL do catalisador e do substrato em ácido acético como solvente, foi agitada durante 6 horas na temperatura 40-80°C em atmosfera de oxigênio molecular com amostragem periódica. O produto foi isolado do meio de reação por neutralização do solvente por bicarbonato de sódio e em seguida foi separada em funil de separação utilizando éter etílico como solvente orgânica. O produto isolado foi identificado por CG/EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas) (Hewlett-Packard MSD/Series II, 70 eV) e espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C (Bruker DRX-400, tetrametilsilano, CDCl_3 , COSY, HMQC, DEPT E NOESY experimentos).

Dados de espectroscopia de massas do produto (2):

4-alil-2-cloro-6-metoxifenol (2) (*m/z*:int rel.): 200/13 (M^+2); 198/47 (M^+); 183/12; 131/78; 119/22; 103/78; 91/100; 77/42; 65/60; 51/47.

Dados de RMN do 4-alil-2-cloro-6-metoxifenol (2):



RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ 3,29 [d, 2H, $J_{8,9}$ = 6,6 Hz (H-8)], 3,85 [s, 3H, OCH_3], 5,06 [m, 1H, (H-10)], 5,09 [m, 1H, (H-10)], 5,90 [m, 1H, (H-9)], 6,59 [s, 1H, (H-5)], 6,77 [s, 1H, (H-3)].

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz): δ 39,58 [C(8)], 56,04 [OCH_3 (7)], 109,99 [C(5)], 116,18 [C(10)], 119,30 [C(2)], 121,63 [C(3)], 132,05 [C(4)], 136,80 [C(9)], 140,35 [C(6)], 147,27 [C(1)].

Resultados e Discussão

Na presença do sistema Wacker, $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$, as soluções do eugenol (1) em ácido acético consomem o

oxigênio e a concentração do substrato relativamente rápido diminui-se. Entretanto, o balanço material da reação (determinado semi-qualitativamente por CG) é insatisfatório, sendo que a maior parte do eugenol é convertido em produtos não detectáveis por CG, provavelmente de alto peso molecular. Além disso, os produtos detectados por CG são numerosos, sem a presença de um produto principal. As tentativas de otimizar o processo variando a temperatura, concentração de componentes, etc, não resultaram em seletividade satisfatória para qualquer produto específico. O produto esperado da oxidação convencional do tipo Wacker da dupla ligação terminal do eugenol, uma cetona com o grupo C=O no carbono 8, foi obtido com uma seletividade abaixo de 20%. Ao longo deste estudo, realizamos um teste retirando o componente principal do catalisador - PdCl_2 . Surpreendentemente, as soluções de eugenol, CuCl_2 e LiCl em ácido acético continuavam consumir o oxigênio mesmo na ausência do paládio. A análise CG da mistura revelou a formação de um único produto com tempo de retenção característico para o substrato funcionalizado. O produto foi isolado e após uma completa caracterização pelo RMN e CG/EM foi identificado como sendo o composto(2). A quantificação cromatográfica utilizando o produto(2) isolado confirmou o balanço de massa próximo a 100%.

Desta maneira, podemos concluir que nas condições utilizadas ocorreu uma transformação oxidativa do eugenol que formalmente consistiu em uma substituição nucleofílica de um hidrogênio aromático pelo Cl⁻ e a oxidação do H⁺ por Cu(II) - *clorinação oxidativa* ou *oxiclorinação* (Figura 1). A forma reduzida do cobre - CuCl - é rapidamente re-oxidada por dioxigênio em soluções de ácido acético contendo íons cloreto. Até onde sabemos, esta transformação do eugenol e o composto(2) são inéditos. Oxiclorinação do etileno em 1,2-dicloroetano, utilizando ácido clorídrico e dioxigênio, catalisada por cloretos de cobre(I) e (II) é um processo conhecido e empregado na indústria na versão heterogênea [18]. Entretanto, a oxihalogenação dos aromáticos catalisada por cobre utilizando o dioxigênio como oxidante é muito pouco estudada [19,20]. Em todos os trabalhos publicados, baixas conversões e baixas seletividades foram relatadas, sendo que somente compostos aromáticos simples foram testados.

Os resultados do estudo da cloração oxidativa do eugenol estão apresentados na Tabela I. Na Exp. 1 foi utilizada a quantidade sub-estequiométrica dos íons cloretos, pois o produto(2) ainda não havia sido identificado como o composto clorado. Foi observada uma conversão de 26% do substrato por 4 horas de reação, que se manteve desde então estagnado, correspondendo a quantidade do cloro presente (a proporção molar Cl⁻/I = 0,30). Por causa da falta do cloro, a reação não foi completa e no final da reação foi

observada a formação do precipitado branco de CuCl, pouco solúvel em ácido acético na ausência de excesso de íons cloreto.

Na ausência de catalisador, o eugenol não foi convertido a produtos de nenhuma natureza por 6 horas, mostrando-se estável a estas condições (Exp. 2,3). A substituição do CuCl₂ por CoCl₂ também praticamente suprimiu a conversão do eugenol (Exp. 4), confirmando assim a função especial dos íons de Cu(II) como catalisadores da oxicloração. Importante ressaltar a estabilidade do eugenol encontrada neste experimento na presença do CoCl₂. Em trabalhos anteriores observamos que, em condições similares, vários monoterpenos sofrem rápidas e pouco seletivas reações promovidas por CoCl₂ de natureza radicalar.

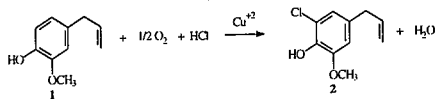


Figura 1. Oxicloração do eugenol com dióxigênio catalisada por CuCl₂.

O papel de catalisador do CuCl₂ e da importância deste sal específico foi adicionalmente comprovado nas experiências 5 e 3. Pois quando CuCl₂ foi substituído por Cu(OAc)₂ (Exp. 5) ou quando o cátion Cu⁺² foi retirado do meio reacional (Exp. 3) nas mesmas condições da experiência 1 não foi observada a conversão do eugenol.

Um fato interessante nesse tipo de reação e a importância da concentração de íons cloreto. Nas experiências em que o íon Cl⁻ não se encontra em quantidades estequiométricas, o mesmo se torna um fator limitante da reação. Por um lado, a conversão do eugenol não se completa (Exp. 1 e 6). Por outro lado, com o término dos íons Cl⁻ disponíveis no meio reacional o cátion Cu⁺² quando reduzido a Cu⁺ precipita na forma de um sal branco CuCl interrompendo o ciclo catalítico baseado na redução do Cu⁺² a Cu⁺ e a posterior oxidação do mesmo pelo dióxigênio a Cu⁺² que tem a capacidade de oxidar uma molécula do substrato novamente. Com o aumento da concentração de Cu⁺² e Cl⁻, a reação se torna mais rápida e mais completa (compare Exp. 1 e 6).

A oxidação completa do eugenol foi realizada utilizando-se as quantidades sobre-estequiométricas do cloreto e quantidades catalíticas do cobre (Exp. 7). Foi obtida uma conversão de 97% após 7 horas de reação, no qual o substrato foi convertido único e exclusivamente em um só produto (2), sem formação do precipitado do CuCl. Importante ressaltar uma alta regioseletividade do processo: somente um dos hidrogênios aromáticos (o do carbono 2) foi substituído.

O mecanismo desta reação é completamente desconhecido. Até o mecanismo da oxihalogenação do etileno catalisada por cobre em condições homogêneas

não foi ainda estudado. Nem a formação intermediária da ligação Cu-C pode ser formulada, o que permitiria classificar o fenômeno como a catálise organometálica [18]. No entanto, considerando a alta seletividade do processo, a possibilidade de um mecanismo radicalar parece ser pouco provável.

Por se tratar de uma reação pouco comum, foi proposto um experimento (Exp. 12) no qual a reação foi conduzida em atmosfera de argônio. O objetivo é estabelecer a importância do dióxigênio na reação classificando-a como uma reação de oxidação. Observou-se que em 7 horas de reação, nas mesmas condições da experiência realizada em atmosfera de O₂ (Exp. 7), somente 12% de conversão foi obtido o que equivale à conversão do 0,05 mol.L⁻¹ do substrato. Desta maneira, o produto (2) foi formado em quantidades equimolares em relação a quantidade do cobre presente no meio reacional. Embora o mecanismo não esteja claro ainda, este experimento reforça a idéia que o cátion Cu⁺² é reduzido a Cu⁺ no ciclo catalítico, o qual na ausência de dióxigênio, oxidante final, não é recuperado.

Na oxidação do eugenol catalisada por cobre, o efeito da temperatura e particularmente notável (Exp. 7,9,10). Observa-se que a 40°C (Exp. 10) em 7 h de reação obtiveram-se uma conversão de 43%. Entretanto nas mesmas condições a 80°C (Exp. 7) com 2 h de reação obteve-se 51% de conversão atingindo 97% em 7 horas.

A rapidez da reação depende drasticamente da concentração de Cu⁺². Com concentração do catalisador de 0,01 mol.L⁻¹ (Exp. 11), a conversão de apenas 32% foi alcançada em 6 horas, enquanto que a utilização de 0,05 mol.L⁻¹ do catalisador permite uma conversão quase completa em mesmo tempo.

Como foi mencionado, mesmo se tratando de um estudo recente onde o mecanismo de reação ainda não está bem definido, a excelente química e regioseletividade da reação nos parece ser muito promissora, o que nos motiva a desenvolver um estudo mais detalhado a fim de conhecer melhor as ferramentas químicas que promovem este tipo específico de reação e avaliar a possível aplicação a outros sistemas aromáticos e outros nucleófilos.

Tabela 1. Clorinação oxidativa do eugenol (1) por dióxigênio catalisada por CuCl₂^a.

Exp	Catalisador/mol L ⁻¹	LiCl (mol L ⁻¹)	Temp (°C)	Tempo (h)	Conv.(%)	Selet (%)
1	CuCl ₂ /0,02	0,1	80	2	21	100
				4	26	100
				6	26	100
2	-	-	60	6	0	0
3	-	0,1	80	6	0	0
4	CoCl ₂ /0,02	0,1	60	6	0	0
5	Cu(OAc) ₂ /0,05	-	60	6	0	0
6	CuCl ₂ /0,05	0,2	80	2	43	100
				4	46	100
				6	51	100
7	CuCl ₂ /0,05	0,8	80	2	51	100
				4	78	100
				6	93	100
				7	97	100
8 ^b	CuCl ₂ /0,05	0,8	80	2	6	100
				4	7	100
				6	12	100
9	CuCl ₂ /0,05	0,8	60	2	23	100
				4	44	100
				6	65	100
				7	75	100
10	CuCl ₂ /0,05	0,8	40	2	18	100
				4	28	100
				6	38	100
				7	43	100
11	CuCl ₂ /0,01	0,8	80	2	7,4	100
				4	20	100
				6	32	100

^aVolume reacional= 5,0 mL, eugenol = 0,4 mol L⁻¹, solvente HOAc, 0,1 MPa de O₂; conversão e seletividade são baseadas na quantidade do substrato consumido e produto formado determinados por CG;^b Reação realizada em atmosfera de argônio.

Conclusões

Em resumo, neste trabalho foi desenvolvido um inédito e seletivo processo de cloração oxidativa do eugenol, matéria prima renovável de ocorrência natural catalisado por cloreto de cobre(II). A reação ocorre em condições brandas resultando em um único produto clorado, com quimio e regioseletividade próximo a 100% na conversão quase completa. O produto obtido é um composto que pode ser utilizado como intermediário sintético além de potencial aplicação direta em defensivos agrícolas. Como mostraram testes preliminares, a metodologia pode ser estendida para a halogenação de outros compostos aromáticos, uma importante etapa na síntese de agroquímicos e inseticidas.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro oferecido.

Referências Bibliográficas

1. J. Chimidt, et al., *Angw. Chem.*, 1959, 176; J. Chimidt, *Chem. Ind.*, London, 1962, 54; J. Chimidt, et al., *Angw. Chem., Int. Engl.*, 1962, vol.1, 80.
2. E. V. Gusevskaya, J. A. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A*, 1997, 131, 121.
3. E. V. Gusevskaya, V. S. Ferreira, P.A. Robles-Dutenhefner, *Appl. Catal. A*, 1998, 177, 174.
4. J. A. Gonçalves, O. W. Howarth, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, 2002, 17, 185.
5. J. A. Gonçalves, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 2004, 93, 258.
6. M. J. da Silva, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 2001, 23, 176.
7. M. J. da Silva, E. V. Gusevskaya, *J. Braz.Chem. Soc.* 2003, 83, 14.
8. J. A. Gonçalves, M. J. da Silva, R. B. Alves, O. W. Howarth, E. V. Gusevskaya, *J. Organomet. Chem.* 2004, 302, 689.
9. W. Partenheimer, *Catal. Today*, 1995, 69, 23.
10. M. J. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner, L. Menini, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 2003, 71, 201.
11. P. A. Robles-Dutenhefner, M.J. da Silva, L.S. Sales, E. M. B. Sousa, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* 2004, 139, 217.
12. L. Menini, M. J. da Silva, M. F. F. Lelis, J. D. Fabris, R. M. Lago, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* 2004, 117, 269.
13. M. J. da Silva, E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal.*, 2001, 23, 176.

14. C. L. Bailey, R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, 321, 79.
15. P. R. R. Costa, *Química Nova* 2000, 357, 3.
16. K. B. G. Torssel, *Nat. Prod. Chem.*, John Wiley & Sons, Chichester, 1983.
17. V. Weiss e J. M. Edwards, *The Biosynthesis of Aromatic Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, 1983.
18. B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996, vol. 1, 549.
19. J. G. P. Born, P. Mulder, R. Louw, *Environm. Scienc. Tec.* 1993, 27, 1849.
20. R. Raja, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 1997, 170, 244.



13^o Congresso Brasileiro de Catalise
3^o Congresso de Catalise do Mercosul



Influência da acidez do suporte na redução de NO_x com etanol.

Karina Tamião de Campos Roseno*, Maria Auxiliadora S. Baldanza, Martin Schmal.

NUCAT/PEQ/COPPE e EQ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, Brasil.

* karina@peq.peqmail.coppe.ufrj.br[†]

Resumo-Abstract

A influência da acidez do suporte na redução de NO com etanol foi estudada sobre catalisadores Pd/HZSM-5 e Pd/NaZSM-5. Análises de TPD de etanol e TPSR de etanol adsorvido sob fluxo de NO mostraram que as amostras apresentam alta seletividade para a desidratação do etanol a etileno. Os resultados dos testes catalíticos indicaram que os catalisadores possuem seletividade semelhante para as espécies de nitrogênio. Porém, acetaldeído foi formado na redução de NO quando o paládio está suportado sobre a NaZSM-5.

The influence of the acidity of the support in the reduction of NO with ethanol was studied on catalysts Pd/HZSM-5 and Pd/NaZSM-5. Analyses of TPD-ethanol and TPSR of ethanol under flow of NO showed that the samples present high selectivity for the dehydration of the ethanol to ethylene. The results of the catalytic tests denoted that the catalysts possess similar selectivity for the species of nitrogen. However, acetaldehyde was formed in the reduction of NO when the palladium is supported in NaZSM-5.

Introdução

A poluição atmosférica é um dos maiores problemas do mundo atual, causando danos ao meio ambiente e a saúde dos seres humanos. Os veículos constituem uma grande fonte de poluição atmosférica. Dentre os compostos poluentes que merecem atenção, o NO_x (mistura de NO e NO₂) destaca-se por contribuir para a formação da chuva ácida, atacando construções, aumentando a acidez dos solos e dos cursos d'água, além de provocar a fumaça urbana e favorecer o efeito estufa (1).

A utilização de álcool misturado à gasolina, como combustível para veículos automotivos, vem sendo empregada no controle da poluição do ar. A adição do etanol reduz a emissão de olefinas, compostos aromáticos, hidrocarbonetos complexos e SO_x. Entretanto, o uso do etanol acarreta a emissão de aldeídos (acetaldeído e formaldeído) e álcool não reagido ao meio ambiente, isto é uma desvantagem devido aos efeitos cancerígenos desses produtos (2). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores eficientes para estes

poluentes presentes nas descargas dos carros movidos à álcool ou, até mesmo, de carros movidos à gasolina misturado à álcool anidro é de grande interesse.

Catalisadores suportados em zeólitas foram intensamente investigados para a redução catalítica seletiva (SCR), e entre eles o paládio se destacou apresentando excelente desempenho na redução do NO mesmo em presença de vapor d'água (1). O catalisador de paládio é muito ativo na reação de NO com metano em ausência de oxigênio, mas em sua presença a seletividade depende do suporte utilizado (3, 4). Loughran e Resasco (4) verificaram que quando o suporte não possui características ácidas a combustão do metano ocorre preferencialmente, enquanto o NO não reage. Já os catalisadores de Pd suportados em materiais ácidos como HZSM-5, H-mordenita e zircônia sulfatada apresentam maior seletividade na redução do NO. Portanto, o bom desempenho dos materiais a base de paládio foi relacionado à acidez do suporte (5).

Trabalhos recentes mostraram que a adição de MoO₃ ao catalisador Pd/Al₂O₃ promove a dissociação do NO a

N₂ durante a reação NO + CO (6, 7). Este efeito foi explicado através de um mecanismo redox onde o NO adsorve e dissocia sobre o óxido de molibdênio parcialmente reduzido e o oxigênio da molécula de NO oxida o CO sobre os sítios Pd. Estes catalisadores foram testados na redução do NO com etanol. Neste caso, o efeito promotor da adição de MoO₃ ao catalisador Pd/Al₂O₃ não foi verificado.

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da acidez do suporte na reação de redução do NO_x com etanol utilizando catalisadores de paládio suportados em zeólitas ZSM-5.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Os catalisadores Pd/NaZSM-5 e Pd/HZSM-5 foram preparados pelo método da troca iônica dos suportes NaZSM-5 e HZSM-5, respectivamente, utilizando uma solução aquosa Pd(NH₃)₄(NO₃)₂ (Aldrich). A troca iônica foi realizada a 80°C por 24h, sob constante agitação e a seguir a solução foi filtrada e lavada com água deionizada. O sólido obtido foi seco em estufa a 110°C por 24h e em seguida calcinado sob fluxo de ar a 300 cm³/min até 400°C, por 2h (8). Os catalisadores apresentam a composição de 1% em peso de metal.

Dessorção a Temperatura Programada de NH₃ (TPD-NH₃).

Para a determinação da força ácida dos suportes foi feito uso da técnica de TPD de NH₃. Cerca de 100 mg de amostra sofreu um pré-tratamento sob fluxo de He a 350°C, por 1h. Em seguida, a amônia foi adsorvida a 150°C e logo após realizou-se uma limpeza sob fluxo de He na temperatura de adsorção. Assim, iniciou-se a dessorção de NH₃ com o aumento da temperatura de 150 a 700°C.

Infravermelho de Piridina (IV-piridina).

Medidas de adsorção de piridina por espectro de infravermelho foram realizadas a fim de se determinar a natureza dos sítios ácidos (Lewis e Brønsted) dos suportes. Os espectros foram realizados em um aparelho Perkin-Elmer modelo System 2000 FTIR. A concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis foram calculados para os suportes através da intensidade das bandas a 1540 e 1450 cm⁻¹, respectivamente e pelos coeficientes de extinção molar (ε) correspondentes (9).

Dessorção a Temperatura Programada de etanol (TPD-etanol).

A unidade destinada a realização das análises de TPD de etanol consistiu de um microreator de vidro aquecido por um forno cuja temperatura foi controlada por um programador de temperatura. Os gases efluentes do reator foram analisados por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA). As amostras foram pré-

tratadas sob fluxo de He a 400°C por 30 min. Após o resfriamento a temperatura ambiente, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo H₂ a 450°C por 1h, seguida pela purga em He por 30 min a 450°C e resfriamento sob fluxo de He a temperatura ambiente. A adsorção do álcool foi realizada fazendo-se passar He através de um saturador contendo etanol absoluto mantido a temperatura ambiente. Após a adsorção as amostras foram purgadas com He e então, iniciou-se a dessorção do etanol elevando-se a temperatura até 500°C.

Reação Superficial a Temperatura Programada de etanol adsorvido sob fluxo de NO (TPSR etanol-NO).

As análises de TPSR tiveram o mesmo procedimento de pré-tratamento, redução e adsorção desenvolvido para o TPD de etanol. Porém, a dessorção do etanol foi realizada sob fluxo de 1%NO/He, com a elevação da temperatura ambiente até 500°C.

Testes catalíticos - Redução de NO com etanol.

A redução de NO por etanol foi estudada a 320°C sob condições reductoras. O reator foi alimentando com uma carga reagente que consistia de 0,3%NO, 0,2%etanol e He como diluente, a uma vazão total de 250 cm³/min. Estas condições foram selecionadas com base em trabalhos anteriores (10, 11).

Resultados e Discussão

TPD de etanol

Os perfis de TPD após a adsorção de etanol foram obtidos monitorando a dessorção dos produtos através da técnica de espectroscopia de massas. As massas acompanhadas foram: m/e=44 (CO₂), m/e=31 (etanol), m/e=29 (acetaldeído), m/e=27 (etileno), m/e=18 (H₂O), m/e=15 (CH₄), m/e=28 (CO) e m/e=2 (H₂). Foram utilizados em alguns casos os fragmentos secundários, por exemplo, o CH₄ (m/e=15), cujo fragmento principal (m/e=16) sofre interferência da água (m/e=18, 17 e 16).

A Figura 1 mostra o perfil de TPD de etanol do catalisador de paládio suportado na zeólita HZSM-5 (ressalta-se que acetal. refere-se ao acetaldeído e em alguns casos dividiu-se ou multiplicou-se a intensidade da massa do produto a fim de obter melhor visualização no gráfico, por exemplo, m/e=18/10). Foi observado que a formação de etileno (m/e=27), atribuída a desidratação do etanol nos sítios ácidos da HZSM-5, foi inferior a obtida na zeólita HZSM-5 (Figura 2), possivelmente, pela perda dos sítios ácidos do suporte durante a preparação do catalisador. Observa-se a dessorção de etanol (m/e=31) e parte dele sofre desidrogenação a acetaldeído (m/e=29) a 250°C, e houve ainda formação simultânea de CO (m/e=28), CH₄ (m/e=15) e H₂ (m/e=2). Além disso, um pico largo de H₂ foi evidenciado a partir de 300°C.

Cordi e Falconer (12) investigaram a dessorção de etanol sobre alumina e Pd/alumina. A desidratação do

etanol a etileno e água foi a decomposição predominante observada no TPD após a adsorção de etanol sobre alumina. Simultaneamente, houve a desidrogenação do etanol formando acetaldeído e H₂, porém três vezes mais H₂ foi desorvido do que acetaldeído. Os autores propuseram que o acetaldeído restante permaneceu, provavelmente, na superfície onde pode reagir posteriormente, desidrogenando e gerando espécies de carbono. Uma pequena quantidade de CO₂ foi desorvida acima de 530°C devido, provavelmente, a decomposição de acetaldeído. Já o catalisador de paládio, os principais produtos identificados foram CO, CH₄ e H₂. Uma pequena quantidade de etanol foi desidratada a etileno e desidrogenada a acetaldeído, na mesma temperatura.

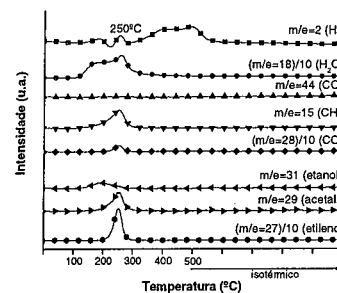


Figura 1. Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/HZSM-5.

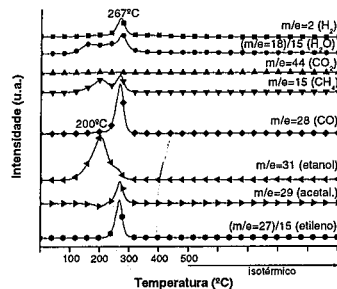


Figura 2. Perfil de TPD de etanol do suporte HZSM-5.

Um aspecto importante que deve ser ressaltado no perfil de TPD de etanol do suporte NaZSM-5 (Figura 3) foi com respeito a quantidade de etileno desorvido. Sobre este suporte a intensidade de etileno formada pela desidratação do etanol foi inferior a quantidade de etileno desorvida da zeólita HZSM-5. Este resultado comprova a presença da maior concentração de fortes

sítios ácidos no suporte HZSM-5 em comparação a NaZSM-5, como pode ser verificado na Tabela 1 pelos resultados de TPD de NH₃ e IV de piridina.

Tabela 1. Características ácidas dos suportes, resultados obtidos através das técnicas de TPD de NH₃ e IV de piridina.

Amostra	TPD de NH ₃			IV de piridina		
	Consumo (μmolNH ₃ /g _{cat})	Dessorção de NH ₃ (°C)	Força ácida (%)	Sítios de Lewis (%)	Sítios de Brønsted (%)	
				Pico 1	Pico 2	
NaZSM5	178,3	350 e 477	44,1	55,9	98,7	1,3
HZSM5	277,6	282 e 450	2,2	97,8	11,2	88,8

O TPD de etanol do catalisador Pd/NaZSM-5 pode ser visualizado na Figura 4. Neste perfil observa-se além da dessorção de etanol entre 96 e 304°C, a formação simultânea de etileno (m/e=27), acetaldeído (m/e=29), CO (m/e=28), CH₄ (m/e=15) e H₂ (m/e=2), situada em um pico máximo a 267°C. A partir de 300°C somente houve a formação de um ombro largo de H₂. Considerando a hipótese de Cordi e Falconer (12), a grande quantidade de H₂ formada sobre este catalisador pode ser atribuída a desidrogenação do etanol a acetaldeído e H₂, mas parte do acetaldeído permanece na superfície do material onde, posteriormente, pode reagir desidrogenando e gerar espécies de carbono. Porém, o TPD de etanol do presente trabalho foi realizado somente até 500°C, não verificando, portanto, produtos originados do acetaldeído que permanece na superfície.

Estes perfis de TPD de etanol indicam que os catalisadores apresentam alta seletividade para a desidratação do etanol a etileno, devido à presença de sítios ácidos fortes em ambos os suportes (análises de TPD-NH₃ e IV-piridina). A integração da área de etileno formado sobre os materiais estudados mostraram que realmente a zeólita HZSM-5 teve maior quantidade de etileno formada em relação a NaZSM-5, devido a sua maior força ácida. No entanto, a introdução de paládio na HZSM-5 diminuiu a quantidade de etileno formada, provavelmente, pela diminuição dos sítios ácidos. Um fato interessante foi verificado com o catalisador Pd/NaZSM-5, o qual apresentou maior formação de etileno do que as amostras NaZSM-5 e Pd/HZSM-5, sendo ligeiramente inferior a quantidade de etileno formada sobre a zeólita HZSM-5. Análises de TPD de NH₃ e IV de piridina após a introdução de paládio sobre os suportes devem ser realizadas para o melhor esclarecimento destes resultados.

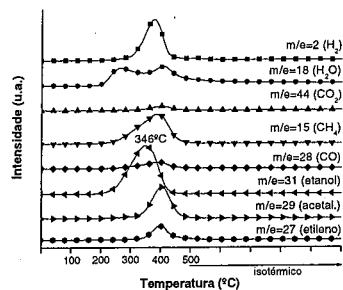


Figura 3. Perfil de TPD de etanol do suporte NaZSM-5.

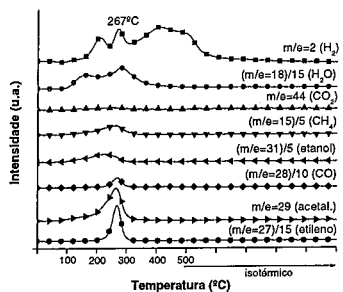


Figura 4. Perfil de TPD de etanol do catalisador Pd/NaZSM-5.

TPSR de etanol-NO

As análises de TPSR foram realizadas de forma a se determinar, de maneira mais fundamental, se há competição, adsorção seletiva e/ou reação dos compostos utilizados nos sítios ativos dos catalisadores.

O perfil de TPSR de etanol-NO do catalisador Pd/HZSM-5 pode ser visualizado na Figura 5. Este perfil mostrou, inicialmente, um perfil bastante semelhante ao observado para o TPD de etanol (Figura 1), com a formação de produtos derivados das reações de desidrogenação e decomposição do etanol. No entanto, em torno de 400°C ocorreu o consumo de NO (m/e=30) com o aumento simultâneo dos sinais m/e=44, 28 e 12. Foi verificado, também, a esta temperatura o consumo do sinal m/e=15 (CH₄). Uma possível explicação para este comportamento seria a reação do NO da corrente gasosa com as espécies carbonáceas intermediárias adsorvidas no catalisador (espécies acetato provenientes do acetaldeído, sugerido por Mello (13)). Neste caso haveria a formação de CO (m/e=28 e 12) e/ou CO₂ (m/e=44, 28 e 12), além de N₂O (m/e=44 e 30) e/ou N₂ (m/e=28). Porém, a complexidade das análises de TPSR não permite a distinção entre os compostos formados, para

isso seria necessário a utilização de moléculas marcadas. Pode, também, estar ocorrendo a decomposição do NO em N₂ (m/e=28), como foi observado no perfil de TPD-NO deste catalisador (Figura 6). Nesta segunda hipótese, o etanol e o NO competem pelos mesmos sítios de adsorção e como o etanol foi inicialmente adsorvido a temperatura ambiente, foi necessário a dessorção e/ou dissociação do etanol para que o NO possa adsorver e dissociar na superfície do catalisador. O consumo de CH₄ pode ser sugerido devido a reação do NO com o metano originando os produtos de sinais m/e=44, 28 e 12, isto é suportado por TPSR de NO-CH₄ deste catalisador (Figura 7), o qual mostrou o início da reação do NO com o CH₄ a partir de 300°C.

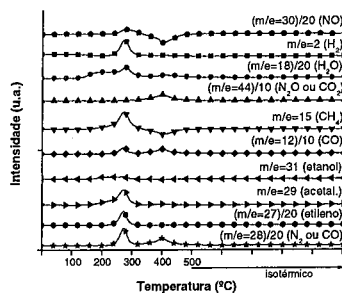


Figura 5. Perfil de TPSR de etanol-NO do catalisador Pd/HZSM-5.

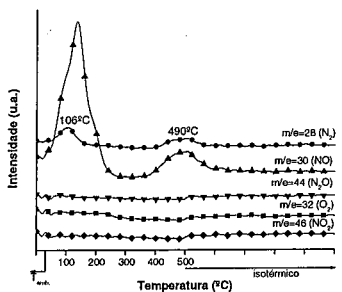


Figura 6. Perfil de TPD de NO do catalisador Pd/HZSM-5.

Na Figura 8 pode-se observar o perfil de TPSR do catalisador Pd/NaZSM-5. Verificou-se as reações de desidrogenação e decomposição do etanol que já haviam sido identificadas durante o TPD de etanol (Figura 4). A 356°C deu-se o consumo máximo de NO (m/e=30) com a formação simultânea dos sinais m/e=44, 28 e 12.

Observa-se, também, o consumo de CH₄ (m/e=15). Vale para este catalisador a mesma discussão do Pd/HZSM-5, ou seja, o NO reage com as espécies carbonáceas adsorvidas na superfície, as quais são derivadas das reações do etanol (desidrogenação e decomposição) formando CO (m/e=28 e 12) e/ou CO₂ (m/e=44, 28 e 12), além de N₂O (m/e=44 e 30) e/ou N₂ (m/e=28).

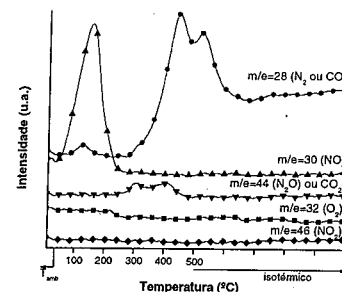


Figura 7. Perfil de TPSR de NO-CH₄ do catalisador Pd/HZSM-5.

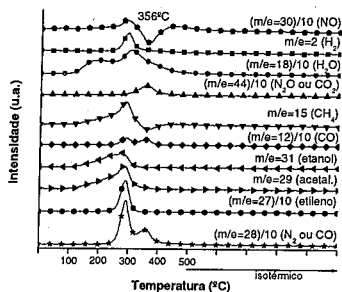


Figura 8. Perfil de TPSR de etanol-NO do catalisador Pd/NaZSM-5.

Os perfis de TPSR dos suportes NaZSM-5 e HZSM-5 (Figuras 9 e 10, respectivamente) foram bastante semelhantes aos respectivos TPD's de etanol, não houve consumo de NO, portanto, não ocorre reação entre o etanol adsorvido e o NO. Foi verificado apenas as reações de desidratação, decomposição e desidrogenação do etanol.

Textos Catalíticos - Redução de NO com etanol

Os resultados obtidos na reação de redução do NO com etanol sobre os catalisadores preparados encontram-se na Tabela 2. Entre os materiais analisados, as zeólitas NaZSM-5 e HZSM-5 não mostraram atividade para a redução do NO, como já havia sido verificado pelas

análises de TPSR etanol-NO, onde não foi observado consumo de NO. Mas sobre o suporte HZSM-5 a conversão de etanol foi 100%. Neste caso, parte do etanol reagiu sobre os sítios ácidos da zeólita, formando etileno, enquanto uma fração menor de etanol daria origem ao CO₂. Com a zeólita NaZSM-5 o comportamento foi diferente, somente 62% do etanol se converteu formando etileno, CO₂ e acetaldeído.

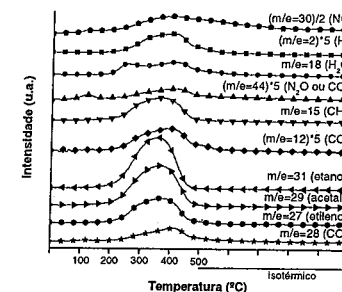


Figura 9. Perfil de TPSR de etanol-NO do suporte NaZSM-5.

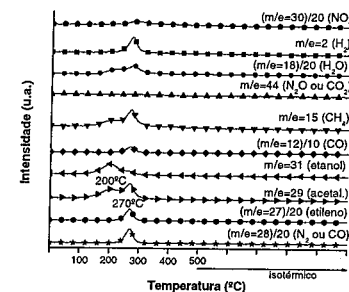
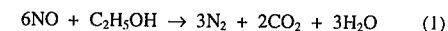


Figura 10. Perfil de TPSR de etanol-NO do suporte HZSM-5.

Um fato interessante que pode ser verificado na Tabela 2 é que a conversão do etanol é superior a esperada. Devido ao excesso de etanol, conforme a equação 1, e condição redutora, utilizada no experimento, seria necessária uma quantidade de etanol, para a redução total do NO, menor que a observada. Este fato pode ser devido a reação paralela do etanol com o suporte, que mostrou ser bastante ativo para desidratar o etanol a etileno.



Observou-se a maior conversão de NO sobre o catalisador Pd/NaZSM-5 (52%) em relação ao

Pd/HZSM-5 (35%). Quanto aos produtos nitrogenados formados não há uma variação entre eles. Com respeito à formação de espécies de carbono foi verificado acetaldeído somente com o catalisador Pd/NaZSM-5, o que é inconveniente já que este produto causa sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente.

Tabela 2. Resultados de testes catalíticos da redução de NO por etanol realizados a 320°C sob condições redutoras.

Amostra	Conversão (%)		Seletividade (%)					
	NO	Etanol	Espécies N		Espécies C			
			N ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	Acet.	Etil.
NaZSM5	0	62	0	0	0	20	33	47
HZSM5	0	100	0	0	0	17	0	83
Pd/NaZSM5	52	100	49	51	0	3	13	84
Pd/HZSM5	35	100	49	51	0	29	0	71

Onde: Acet. refere-se a acetaldeído e Etil. a etileno.

Conclusões

As análises de TPD-etanol e TPSR etanol-NO, assim como os resultados dos testes catalíticos mostraram que os catalisadores apresentam alta seletividade para a desidratação do etanol a etileno, reação sugerida ocorrer sobre os sítios ácidos das zeólitas. Foi verificado a diminuição na quantidade de etileno formado com a incorporação do paládio na HZSM-5, provavelmente, devido a perda de sítios ácidos. Já o catalisador Pd/NaZSM-5 apresentou formação de etileno superior aos materiais NaZSM-5 e Pd/HZSM-5, o que não era esperado. No entanto, um possível esclarecimento deste resultado poderá ser obtido através de futuras análises para a determinação da acidez dos catalisadores.

Os testes catalíticos mostraram que os suportes não são ativos na redução do NO, como já havia sido evidenciado nas análises de TPSR etanol-NO. Com respeito ao etanol, este foi 100% convertido a etileno e CO₂ sobre a HZSM-5, enquanto a NaZSM-5 converteu 62% do álcool a etileno, CO₂ e acetaldeído. A seletividade das espécies nitrogenadas foram semelhantes em ambos os catalisadores, Pd/NaZSM-5 e Pd/HZSM-5. Entretanto, quanto as espécies de carbono, a amostra Pd/NaZSM-5 assim como a zeólita NaZSM-5 foram seletivas ao acetaldeído, o que é uma desvantagem pois este produto tem efeito nocivo.

Agradecimentos

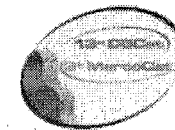
Agradecimentos a CAPES pela bolsa de estudo (KTCR).

Referências Bibliográficas

1. Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999, 3, 30.
2. J. R. Moreira, J. Goldemberg, *Energy Policy* 1999, 27, 229.
3. M. Misono, Y. Hirao, C. Yokoyama, *Catal. Today* 1997, 38, 157.
4. C. J. Loughran, D. E. Resasco, D. E., *Appl. Catal. B* 1995, 7, 113.
5. N. Li, A. Wang, L. Li, X. Wang, L. Ren, T. Zhang, *Appl. Catal. B*, in press.
6. M. Schmal, M. A. S. Baldanza, M. A. Vannice, *J. Catal.* 1999, 185, 138.
7. M. A. S. Baldanza, L. F. Mello, A. Vannice, F. B. Noronha, M. Schmal, *J. Catal.*, 2000, 192, 64.
8. K. T. C. Roseno, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
9. J. M., Jehng, A. M., Turek, I. E., Wachs, *Appl. Catal. A* 1992, 83, 179.
10. L. F. de Mello, F. B. Noronha, M. Schmal, *J. Catal.* 2003, 220, 358.
11. A. L. S. M. Salgado, F. B. Passos, M. Schmal, *Catal. Today*, in press.
12. E. M. Cordi, J. L. Falconer, *J. Catal.* 1996, 162, 104.
13. L. F. Mello, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Influência das condições analíticas na avaliação da performance do catalisador Mo/Al₂O₃ na oxidação de material particulado diesel.

Isabela C. L. Leocadio¹, Silvana Braun^{2*}, Martin Schmal¹

¹NUCAT/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, bl. G, s. 128, RJ, 21945-970

²DQ, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, R. Marquês de São Vicente, 25, RJ, 22453-900
braun@rdc.puc-rio.br

Resumo-Abstract

O desenvolvimento de conversores catalíticos para material particulado diesel (PM), os quais seriam capazes de reter e oxidar o PM nas condições de exaustão, é a opção mais promissora para diminuir a emissão desse poluente. Recentemente, vários sistemas catalíticos têm sido estudados, e, geralmente, a performance desses tem sido avaliada por análises de Oxidação com Programação de Temperatura de PM. Entretanto, as condições utilizadas nesses trabalhos são muito distintas, o que, além de dificultar a comparação dos resultados, pode levar a conclusões equivocadas, visto que o sistema real é bastante complexo e transiente. Neste trabalho, utilizando-se um planejamento fatorial completo, verificou-se que as condições experimentais interferem bastante na performance do catalisador Mo/Al₂O₃. Além disso, os resultados proporcionaram ferramentas para uma avaliação mais crítica dos resultados da literatura, e, ainda, permitiram determinar as condições que conjugam as características desse tipo de análise com aquelas das condições reais de operação dos conversores catalíticos, as quais são: razão catalisador:PM = 49:1, vazão de gás = 59 mL.min⁻¹, e taxa de aquecimento = 2 K.min⁻¹.

Catalytic traps are considered a promising alternative for reducing diesel soot emission. These traps with catalyst coating should combine retention and oxidation of the emitted soot under diesel exhaust conditions. Recently many catalytic systems have been studied, and their performance has usually been evaluated by temperature programmed oxidation analysis of soot. However different analytical conditions have been used which can difficult performance comparisons and can also induce wrong conclusions since the real conditions are very transient and complex. In this work, using a complete factorial experiment design, it was verified that the experimental conditions strongly interfere on the performance of Mo/Al₂O₃ catalyst. In addition, the results give essential tools for a critical evaluation of catalytic performance from literature and, also, permit to determine the best conditions of experimental analysis taking into account the real operation conditions, which are: cat:MP ratio = 49:1, flow rate = 59 mL.min⁻¹ and heat rate = and the medium 2 K.min⁻¹.

Introdução

Os efeitos tóxicos dos gases emitidos na exaustão dos motores automotivos são conhecidos desde a invenção desses motores. Esses gases são formados na combustão de todo e qualquer combustível, os fósseis e os derivados de biomassa, podendo conter compostos orgânicos e inorgânicos, cuja toxidez pode causar danos à saúde em curto e longo prazo (1).

No caso dos motores a diesel, sua alta eficiência e a baixa emissão de CO₂ e óxidos de nitrogênio (NO_x), em

comparação aos motores de Ciclo Otto, são vantagens que não sobrepõem o problema da emissão de material particulado (PM) (2). Dentre os poluentes provenientes dos motores a diesel, o PM é o mais complexo, sendo composto por uma fração sólida, formada por núcleos de carbono agregados, e uma fração condensada ou adsorvida, composta por hidrocarbonetos, por ácido sulfúrico ou sulfatos, e água (2).

Eliminar esse PM da exaustão de motores a diesel é uma preocupação para a indústria automotiva, que, em

parceria com grandes centros de pesquisa, vem buscando soluções tecnológicas para se adaptar a limites de emissão cada vez mais severos, principalmente nos EUA, Japão e países da Europa (3, 4). Porém, o problema ambiental ainda não foi satisfatoriamente solucionado, embora já tenham ocorrido alguns avanços (5).

O desenvolvimento dos conversores catalíticos para PM, os quais consistiriam de filtros com revestimento catalítico, capazes de reter e oxidar continuamente o PM nas condições de exaustão, é a opção mais promissora que pode efetivamente diminuir a emissão desse poluente. Porém, uma cobertura catalítica suficientemente ativa, que diminua a temperatura de combustão do PM, de cerca de 900 K, para os níveis encontrados na exaustão dos motores a diesel (573 K), e que seja estável nas condições transientes dessa exaustão, de forma a possibilitar a auto-regeneração do filtro, ainda deve ser estabelecida (2).

Vários sistemas catalíticos têm sido estudados para a combustão do PM (6-12), e, geralmente, a performance desses tem sido avaliada por análises de Oxidação com Programação de Temperatura (TPO). Considerando-se que o PM é consumido no curso da reação, para fins de comparação de performance catalítica, a temperatura onde ocorre o máximo consumo de O₂, chamada de temperatura de combustão (T_C), tem sido utilizada. Entretanto, nessas análises, não se verifica uma uniformidade nas condições utilizadas, as quais são: 1- a maneira de misturar o catalisador com o PM: alguns autores têm utilizado moinho de bolas para esse fim (chamado de "contato forte", (6)) (7-9), enquanto outros preparam essa mistura com o auxílio de espátula, ou apenas, com leve agitação do frasco que a contém ("contato fraco", (6)) (10, 11); 2- a proporção catalisador:PM: alguns trabalhos utilizam uma razão baixa (2:1) (12), enquanto outros utilizam proporções de catalisador muito maiores (100:1) (10); 3- a percentagem de O₂ na fase gasosa: que tem sido utilizada desde 6% (7) até 20% (9, 11); 4- a taxa de aquecimento: que pode variar de 0,2 K.min⁻¹ (12) a 50 K.min⁻¹ (13); e, 5- a vazão do fluxo gasoso: que varia de 20 mL.min⁻¹ (8) a 500 mL.min⁻¹ (10). Assim, embora sejam reportadas diminuições da T_C de cerca de 200 K (9) para sistemas catalíticos simples (sem adição de promotores), os desempenhos relatados devem ser vistos com cautela, uma vez que condições diferentes de análise devem, com certeza, influenciar a resposta do sistema, ou seja, a performance catalítica.

Em trabalho anterior, foi mostrado que o catalisador Mo/Al₂O₃ apresenta atividade e estabilidade promissoras, já que a T_C foi reduzida em até 100 K (14, 15), e a performance foi praticamente a mesma em três análises de TPO sucessivas (16). Assim, o objetivo deste trabalho é verificar o efeito das condições de análise na performance do catalisador Mo/Al₂O₃ na reação de combustão do PM. Espera-se, com isso, obter

ferramentas que permitam uma avaliação mais crítica dos resultados da literatura, e espera-se, ainda, identificar o conjunto de condições experimentais mais apropriado para a avaliação da performance catalítica, visto que o sistema real é bastante complexo e transiente.

Experimental

O catalisador Mo/Al₂O₃ foi preparado com teor nominal de 14% em massa de MoO₃, pelo método de espalhamento térmico (17). Como material particulado, foi utilizado um PM modelo (Printex-V, Degussa).

As análises de TPO foram realizadas em uma unidade de testes acoplada a um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200, onde pôde-se quantificar os produtos de reação e o agente oxidante consumido.

Para se estudar a influência das condições experimentais das análises de TPO na avaliação da performance catalítica, executando-se o mínimo possível de experimentos, empregou-se um planejamento fatorial completo (18). Considerando-se que trabalhos de J. Moulijn e colaboradores (6, 12) mostraram que o tipo de contato cat:PM influencia muito a performance do catalisador, sendo que o "contato fraco" é o que mais se assemelha ao que se observa em condições reais, esse foi o utilizado em todos os experimentos. Além disso, devido a limitações experimentais, a quantidade de oxigênio na mistura gasosa de entrada foi restringida a 5% O₂/He (V/V₀). Portanto, foram estudadas três variáveis (condições de análise): razão cat:PM, taxa de aquecimento (R_{aq}) e vazão da mistura O₂/He. Para a verificação dos efeitos dessas variáveis, os experimentos foram realizados utilizando-se dois níveis, um máximo e um mínimo, os quais foram escolhidos com base na literatura (6-13) e em resultados anteriores (15): razão cat:PM = 2:1 e 95:1; R_{aq} = 2 e 20 K.min⁻¹; e vazão = 5 e 115 mL.min⁻¹. Os parâmetros de avaliação da performance catalítica, obtidos a partir dos perfis de TPO, foram: a seletividade para CO₂ (S_{CO2}), a temperatura de combustão (T_C), e a temperatura que corresponde a 25% de conversão do PM (T₂₅).

As misturas cat:PM estudadas foram submetidas a um pré-tratamento sob fluxo de He, numa vazão de 60 mL.min⁻¹, com aquecimento de 10 K.min⁻¹ até 473 K, permanecendo nessa temperatura por 2 h, com o qual se visou eliminar possíveis compostos adsorvidos, tanto no catalisador, quanto no PM. Após atingir a temperatura ambiente, os sistemas foram aquecidos com taxa R_{aq} até 923 K, sob fluxo da mistura O₂/He, permanecendo em 923 K até que os produtos da reação não fossem mais detectados, ou seja, que todo PM tivesse sido consumido, o que foi confirmado pelo balanço de massa.

O volume dos leitos de mistura cat:PM foi mantido constante, a fim de se ter tempos de residência comparáveis. Os efeitos que cada variável exercem nos parâmetros de avaliação catalítica, bem como os efeitos

de interação entre duas variáveis, foram determinados através da estimativa dos coeficientes do seguinte modelo para um planejamento fatorial completo (18):

$$y(x_1, x_2, x_3) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + e(x_1, x_2, x_3)$$

onde $y(x_1, x_2, x_3)$ representa a resposta do sistema, sendo (x_1, x_2, x_3) o conjunto das condições de análise, b_0 representa a média global de todas as respostas obtidas, b_1 , b_2 e b_3 representam os valores dos efeitos de cada fator, ou efeitos principais, b_{12} , b_{13} e b_{23} são os valores dos efeitos resultantes da interação dos fatores, ou seja, os efeitos de interação, e $e(x_1, x_2, x_3)$ representa o resíduo, ou o erro, associado à determinação da resposta.

Foram realizadas, ainda, análises de TPO utilizando-se os valores médios de cada variável (ponto central), ou seja, cat:PM igual a 49:1, R_{aq} igual a 11 K.min⁻¹ e vazão igual a 59 mL.min⁻¹. As análises no ponto central foram realizadas com o intuito de melhorar o ajuste do modelo estatístico na região estudada, e foram replicadas para se estimar o erro experimental, o qual foi considerado igual para todos os experimentos. Dessa forma, foram realizados 11 experimentos, cuja ordem de realização foi estabelecida através de sorteio, como é estatisticamente recomendado (18).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 traz os valores dos efeitos principais, ou seja, os efeitos que cada um dos fatores exercem sobre cada resposta (S_{CO2}, T_C e T₂₅), e os valores dos efeitos de interação, ou seja, os efeitos que resultam de possíveis interações entre os fatores, dois a dois; esses valores foram estimados adotando-se o modelo descrito anteriormente, a partir dos resultados encontrados nos experimentos realizados. Também se encontram na tabela, os erros estimados para os efeitos considerando-se um intervalo de confiança de 95%. A partir do erro, a significância dos efeitos é avaliada, ou seja, aqueles efeitos que tiverem valores menores que os erros estimados podem ser considerados nulos, enquanto que aqueles com valores maiores são significativos.

A partir dos resultados obtidos para as análises replicadas nas condições de ponto central (não mostrados), observou-se que o desvio padrão para S_{CO2} foi igual a 4 pontos percentuais, e, para T_C, foi igual a 5 K, o que representa cerca de 5% da S_{CO2} e 0,6% da T_C, e indica uma boa reprodutibilidade desses experimentos.

Com relação aos efeitos principais, sinais negativos indicam que o fator e a resposta variam de forma inversa, ou seja, quando o valor do fator aumenta o valor da resposta diminui, ou vice-versa, enquanto sinais positivos indicam que o fator e a resposta variam de forma direta, ou seja, quando o fator aumenta a resposta também aumenta, ou vice-versa. Assim, observando-se os efeitos principais dos fatores estudados sobre a S_{CO2},

verifica-se que o valor do efeito da razão cat:PM é igual a 9±7, e é muito próximo do valor do efeito principal da taxa de aquecimento, que é igual a 11±7. Portanto, embora ambos os valores estejam muito próximos do valor do erro, indicando que a razão cat:PM e a taxa de aquecimento exercem uma pequena influência na seletividade para CO₂, o valor positivo dos efeitos indica que o aumento no valor da variável estudada favorecerá o aumento da seletividade, ou vice-versa. Em contra partida, o valor do efeito da vazão de gás (-22±7) é o maior valor absoluto calculado, e seu sinal negativo indica que uma vazão de gás baixa acarreta em uma seletividade alta, ou vice-versa. Em suma, verifica-se que a seletividade para CO₂ é fortemente influenciada pela vazão de gás, sendo fracamente influenciada pela razão cat:PM e pela taxa de aquecimento.

Tabela 1. Efeitos principais e efeitos de interação das variáveis estudadas sobre a seletividade para CO₂ (S_{CO2}), a temperatura de combustão (T_C), e a temperatura quando 25% de PM foi convertido (T₂₅), estimados de acordo com o modelo estatístico utilizado.

		S _{CO2} (±7)	T _C (±8)	T ₂₅ (±12)
	Cat:PM	9	-61	-33
Efeitos Principais	R _{aq}	11	59	72
	Vazão	-22	0,4	-14
	Cat:PM x R _{aq}	-1	-25	-12
Efeitos de interação	Cat:PM x vazão	8	58	-6
	R _{aq} x vazão	10	-1	-33

*desvio considerando 95% de confiança.

Com relação aos efeitos de interação entre dois fatores, os valores positivos significam que, quando os dois fatores foram estudados no valor máximo ou no valor mínimo, a resposta apresentou um valor médio elevado, ou, ainda, quando um dos fatores foi máximo e o outro foi mínimo, a resposta apresentou um valor médio baixo. Assim, observando-se os efeitos de interação entre duas variáveis sobre a seletividade para CO₂, verifica-se, que o valor do efeito resultante da possível interação entre a razão cat:PM e a taxa de aquecimento é nulo (-1±7), o que indica que não existe um efeito que resulte da interação desses fatores. Além disso, o efeito de interação entre a razão cat:PM e a vazão de gás vale 8±7, e o efeito de interação entre a vazão de gás e a taxa de aquecimento vale 10±7, sendo, portanto, pouco significativos. Assim, os valores obtidos indicam que a seletividade para CO₂ é pouco sensível à interação desses fatores.

Com relação à temperatura de combustão, verifica-se que o efeito principal com maior valor absoluto é o da razão cat:PM, igual a -61 ± 8 , o qual é muito próximo ao valor absoluto do efeito da taxa de aquecimento, que é igual a 59 ± 8 . Contudo, esses fatores influenciam de forma diferente a T_C , pois o efeito da razão cat:PM é negativo, ou seja, quanto maior a proporção de catalisador na mistura cat+PM, menor será a T_C , ou vice-versa, enquanto o efeito da taxa de aquecimento é positivo, ou seja, um aquecimento mais rápido acarreta em uma T_C mais elevada, ou vice-versa. Na verdade, verificou-se, pelos perfis de TPO obtidos, que a taxa de aquecimento tem uma influência preponderante, não apenas sobre a T_C , mas sobre todo o perfil de consumo de O_2 , ou seja, a utilização de taxas elevadas desloca todo o perfil para temperaturas mais altas, e vice-versa. Por outro lado, o efeito da vazão de gás sobre a T_C é nulo ($0,4 \pm 8$).

Considerando-se os efeitos de interação sobre a temperatura de combustão, o efeito de interação entre a razão cat:PM e a taxa de aquecimento é negativo e significativo, e vale -25 ± 8 . O sinal negativo para esse efeito indica que, quando a razão cat:PM e a taxa de aquecimento têm valores máximos, ou quando ambas têm valores mínimos, a T_C tende a ser baixa; caso contrário, quando uma variável tem valor máximo e a outra tem valor mínimo, a temperatura de combustão tende a ser elevada.

Quanto ao efeito de interação entre a razão cat:PM e a vazão de gás sobre a T_C , verifica-se que seu valor é positivo e significativo (58 ± 8). Contudo, é de se admirar que esse efeito de interação seja tão pronunciado uma vez que se verifica que o efeito principal da vazão de gás sobre a T_C é nulo, e que o efeito principal da razão cat:PM é significativo e negativo. Na verdade, essa ambigüidade pode ser melhor compreendida ao se observar os perfis de TPO obtidos quando a vazão de gás foi utilizada no nível mínimo (não mostrados). Nesses, se verifica um achatamento das curvas de consumo de O_2 , o que indica que possa ter ocorrido limitação da reação pela falta de O_2 ; dessa forma, é possível que a determinação da T_C tenha ficado prejudicada, já que o ponto de máximo consumo de O_2 não ficou bem definido. Assim, uma vez que a utilização da vazão no valor mínimo acarretou em limitação da reação, e, considerando-se que os resultados das análises de TPO mostram que o efeito da razão cat:PM é mais pronunciado quando a vazão de gás foi utilizada no valor mínimo, pode-se concluir que a limitação da reação foi responsável pelo valor equivocado do efeito de interação entre a razão cat:PM e a vazão de gás. Da mesma maneira, com relação à seletividade para CO_2 , a limitação da reação pode explicar o elevado valor do efeito principal da vazão de gás sobre a seletividade.

Com relação à temperatura quando 25 % de PM é convertido (T_{25}), verifica-se que o erro padrão dos efeitos

dos fatores é igual a 12, o qual é maior do que aquele encontrado para os efeitos desses fatores sobre a temperatura de combustão, igual a 8. Isso se deve à maior incerteza na determinação de T_{25} do que na determinação da T_C , uma vez que a primeira depende do cálculo da conversão do PM, enquanto a segunda é feita diretamente a partir dos perfis de TPO.

Quando se observam os valores dos efeitos principais dos fatores sobre a T_{25} , verifica-se que o efeito principal da taxa de aquecimento é significativo (72 ± 12), o que era esperado, uma vez que, conforme discutido anteriormente, a utilização de taxas elevadas desloca todo o perfil para temperaturas mais elevadas, e, portanto, desloca também a T_{25} . Verifica-se também que o efeito da razão cat:PM é negativo e significativo (-33 ± 12), enquanto o efeito da vazão de gás é pouco significativo (-14 ± 12).

Considerando-se os efeitos de interação dos fatores sobre a T_{25} , verifica-se que o único efeito significativo resulta da interação entre a vazão de gás e a taxa de aquecimento, cujo valor é igual a -33 ± 12 . Esse resultado indica que existe uma tendência para que 25 % de conversão de PM ocorra em temperaturas mais baixas quando a taxa de aquecimento e a vazão de gás forem elevadas, ou quando ambas forem baixas. Dessa forma, pode-se sugerir que esse efeito de interação observado deva representar uma correlação entre a difusão de calor e o tempo de residência. Assim, para se obter T_{25} baixas quando se utilizam taxas de aquecimento elevadas, devem ser utilizadas vazões de gás elevadas para uma melhor difusão do calor gerado na combustão. Por outro lado, para se obter T_{25} baixas quando se utilizam taxas de aquecimento baixas, é necessária a utilização de vazões de gás baixas a fim de se obter um maior tempo de residência da fase gás.

Assim, os resultados apresentados na Tabela 1, demonstram que a seletividade para CO_2 é significativamente influenciada pela vazão de gás, enquanto a temperatura de combustão e a temperatura quando 25% de PM é convertido são fortemente influenciadas pela taxa de aquecimento e pela razão catalisador:PM. Além disso, nota-se que a T_{25} é um parâmetro interessante para a avaliação da performance catalítica, já que ficou evidenciado que esse é influenciado pelos três fatores estudados.

É interessante citar que, dentre os nove experimentos realizados, três apresentaram perfis de TPO com um ombro a baixas temperaturas, os quais foram obtidos quando os seguintes valores de razão cat:PM, R_{eq} e vazão de gás, respectivamente, foram utilizados: 95:1, 2 $K.min^{-1}$, 115 $mL.min^{-1}$; 95:1, 20 $K.min^{-1}$, 115 $mL.min^{-1}$; e 49:1, 11 $K.min^{-1}$, 59 $mL.min^{-1}$, e cujos perfis de formação de CO_2 estão mostrados nas Figuras 1A, 1B e 1C, respectivamente. Essa característica pode indicar uma informação importante acerca da combustão catalisada do PM, que não aparece nos demais perfis

obtidos (não mostrado), devido às condições desses ensaios.

De acordo com esses resultados, pode-se sugerir que esse ombro em temperatura mais baixa possa estar evidenciando a ocorrência da reação catalisada em baixa temperatura, enquanto, em temperaturas mais elevadas, a reação catalisada e a não-catalisada poderiam ocorrer simultaneamente. Outra suposição seria a de que as condições empregadas nessas análises de TPO possam estar discriminando a ação de diferentes espécies ativas de Mo presentes no catalisador. Contudo, novas investigações são necessárias para que se possa esclarecer esse fenômeno.

Além disso, comparando-se as Figuras 1A e 1B, pode-se visualizar o efeito da taxa de aquecimento, como discutido anteriormente, onde se observa que, quando a taxa aumenta de 2 (Figura 1A) para 20 $K.min^{-1}$ (Figura 1B), há um deslocamento de todo o perfil para temperaturas mais elevadas.

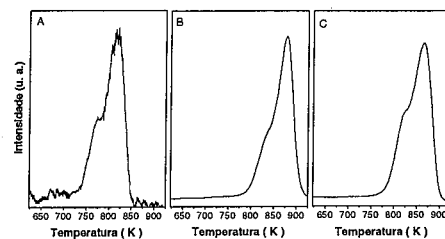


Figura 1. Perfis de formação de CO_2 , obtidos pelas análises de TPO da combustão de material particulado com o catalisador Mo/Al_2O_3 , para os ensaios realizados utilizando-se os seguintes valores de razão cat:PM, taxa de aquecimento e vazão de gás: (A) 95:1, 2 $K.min^{-1}$ e 115 $mL.min^{-1}$, (B) 95:1, 20 $K.min^{-1}$ e 115 $mL.min^{-1}$ e (C) 49:1, 11 $K.min^{-1}$ e 59 $mL.min^{-1}$.

Assim, considerando-se que, dos nove experimentos realizados, como apenas três apresentam um ombro no perfil de TPO, pode-se inferir que isso foi devido às condições utilizadas nessas análises, sendo interessante notar que, nessas análises, foram utilizadas razão cat:PM e vazão de gás no valor médio ou no valor máximo. Por outro lado, para se determinar as condições mais apropriadas para as análises de oxidação à temperatura programada na reação de combustão de PM, devem ser conjugadas as características particulares das análises de TPO com aquelas das condições reais de operação dos conversores catalíticos de PM diesel. Dessa forma, como em condições reais espera-se que não ocorra acúmulo de PM no conversor a fim de se evitar perda de carga na exaustão do motor, com um conseqüente aumento de consumo de combustível (19), ao se considerar as análises de laboratório, seria mais apropriada a utilização de misturas cat:PM com elevada proporção de

catalisador. Da mesma maneira, visto que a velocidade espacial da exaustão também é elevada em condições reais, seria apropriada a utilização de uma vazão elevada nas análises de TPO. Por outro lado, embora a temperatura de exaustão dos motores a diesel varie bastante durante os ciclos de operação, pode-se considerar que, em boa parte do tempo de operação, a temperatura da exaustão permaneça em torno de 573 K; assim, pode-se sugerir que, para fins de análise, a utilização de taxas de aquecimento baixas é apropriada. A partir dessas considerações, pode-se, a princípio, propor que as condições mais apropriadas para as análises de TPO seriam: quantidade de catalisador na mistura cat:PM elevada, taxa de aquecimento baixa e vazão elevada. Neste trabalho, o ensaio realizado em condições que mais se aproximam dessas é aquele onde foram utilizadas razão cat:PM igual a 95:1, taxa de aquecimento igual a 2 $K.min^{-1}$ e vazão de gás igual a 115 $mL.min^{-1}$ (Figura 1A). Por outro lado, comparando-se as Figuras 1A e 1C, verifica-se que ambas apresentam o perfil de formação de CO_2 muito semelhante, exceto o fato de todo o perfil de TPO obtido nas condições de ponto central (Figura 1C) estar deslocado para temperaturas mais elevadas, o que pode ser atribuído à utilização de elevada razão de aquecimento (11 $K.min^{-1}$). Assim, poderia ser utilizada uma taxa de 2 $K.min^{-1}$ juntamente com as outras condições do ensaio no ponto central, o que permitiria também uma certa economia de recursos (catalisador e mistura gasosa), em comparação com o ensaio realizado com valores máximos de razão cat:PM e vazão de gás (Figura 1A).

Assim, os resultados deste trabalho permitem sugerir que as condições mais apropriadas para se efetuar análises de oxidação à temperatura programada de material particulado diesel seriam a seguintes: razão catalisador:PM média (49:1), vazão de gás média (59 $mL.min^{-1}$), e taxa de aquecimento mínima (2 $K.min^{-1}$).

Conclusões

Verificou-se que as condições das análises de oxidação à temperatura programada de material particulado diesel interferem bastante na performance do catalisador Mo/Al_2O_3 . Dessa forma, este trabalho proporcionou as ferramentas necessárias para uma avaliação mais crítica dos resultados de performance catalítica apresentados na literatura, e, ainda, permitiu determinar as condições experimentais que conjugam as características desse tipo de análise com aquelas das condições reais de operação dos conversores catalíticos de PM diesel, as quais são: razão catalisador:PM igual a 49:1, vazão de gás igual a 59 $mL.min^{-1}$, e taxa de aquecimento igual a 2 $K.min^{-1}$.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Degussa pela doação da alumina e do material particulado utilizados. Isabela C. L. Leocadio agradece ao CNPq pela bolsa de Doutorado.

Referências Bibliográficas

1. P. Degobert, *Automobiles and Pollution*, edição traduzida do francês, Warrendale, Society of Automotive Engineers, Inc, 1995.
2. J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.*, **1996**, *47*, 1.
3. P. Greening, *Top. Catal.*, **2001**, *16*, 5.
4. B. I. Bertelsen, *Top. Catal.*, **2001**, *16*, 15.
5. DIESELNET, *Technology Guide: Paper Abstracts*, acesso em outubro de 2003, <http://www.dieselnet.com/tinfo/abstracts>
6. J. P. A. Neeft, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **1996**, *8*, 57.
7. E. E. Miró, F. Ravelli, M. A. Ulla, L. M. Cornaglia, C. A. Querini, *Catal. Today*, **1999**, *53*, 631.
8. Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Appl. Catal. B*, **2001**, *34*, 73.
9. J. van Doorn, J. Varloud, P. Merraudeau, V. Perrichon, M. Chevrrer, C. Gauthier, *Appl. Catal. B*, **1992**, *1*, 117.
10. S. Liu, A. Obuchi, J. Uchisawa, T. Nanba, S. Kushiya, *Appl. Catal. B*, **2002**, *37*, 309.
11. B. Dernaika, D. Uner, *Appl. Catal. B*, **2003**, *40*, 219.
12. B. A. A. L. van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **2000**, *28*, 253.
13. U. Hoffmann, J. Ma, *Chem. Eng. Technol.*, **1990**, *13*, 251.
14. S. Braun, L. G. Appel, M. Schmal, *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, *201*, 227.
15. I. C. L. Leocadio, S. Braun, M. Schmal, *J. Catal.*, **2004**, *223*, 114.
16. I. C. L. Leocadio, S. Braun, M. Schmal in Anais do 18th North American Catalysis Society Meeting, Cancun, 2003, 205.
17. S. Braun, L. G. Appel, V. L. Camorim, M. Schmal *Journ. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584.
18. B. Barros, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, UNICAMP Ed.; Campinas, SP, **2003**; 2^a edição.
19. P. Zelenka, W. Cartellieri, P. Herzog, *Appl. Catal. B*, **1996**, *10*, 3.



Infrared study of the thermal decomposition of methanol over a Pd/ α,β -Ga₂O₃ catalyst

Sebastián E. Collins, Miguel A. Baltanás, and Adrian L. Bonivardi*

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC). Güemes 3450, S3000GLN Santa Fe, Argentina
e-mail: aboni@intec.unl.edu.ar

Abstract

The thermal decomposition of adsorbed methanol on 2 wt% Pd/silica, 2 wt% Pd/gallia and pure gallia, was studied by temperature-programmed surface reaction (TPSR) between 323 and 723 K under He flow using FTIR spectroscopy. After methanol adsorption on Pd/silica at 323 K, the concentration of methoxy species on silica decreased during the TPSR experiment but some methoxy groups still remained on this support even at 723 K. Simultaneously, methanol decomposed over metallic Pd to yield, stepwise, HCO and CO_s. On clean gallium oxide, methanol is Lewis-bound adsorbed to the surface as well as dissociatively adsorbed as methoxy (CH₃O), but the position of the infrared bands indicates a stronger interaction of these species on gallium oxide than on silica. Methoxy species on gallia are decomposed to (mono- and bi-dentate) formate groups (m- and b-HCOO) at T > 473 K. We suggest that CO and CO₂ are further produced by the non-stoichiometric transformation of those formates leading to the release of atomic hydrogen on the surface of the oxide, as detected by the Ga-H stretching infrared band. In the presence of Pd on the gallia surface, the dehydrogenation of CH₃O species goes faster than over the pure oxide, and we propose the following mechanism for methanol decomposition: i) methanol reacts with OH groups on the gallia surface to produce methoxy species and water, ii) the dehydrogenation of the latter carbonaceous group leads to methylenbisoxo, first, and then to m-HCOO and b-HCOO, and iii) the hydrogen atoms released in the previous steps are transferred from gallia to the Pd surface where they recombine and desorb as H₂(g).

Introduction

The production of hydrogen from methanol appears as one of the most promising alternatives to be used in fuel cell technologies (1). To this end, Iwasa and co-workers studied the steam reforming of methanol (SRM) on Pd-supported catalyst at 493 K (2). They found that Ga₂O₃, In₂O₃ and ZnO yielded the most active materials, as compared to Pd/SiO₂, with selectivity to CO₂ higher than 95% in all cases.

In a previous work some of us proved that methanol could be successfully synthesized on Ga₂O₃-Pd/SiO₂ catalysts (3) from a mixture of CO₂ and H₂ (that is, the SRM reverse reaction). Later on, we presented a mechanism for the synthesis of methanol from carbon dioxide on Pd/gallia (4). The intermediate species were followed by *in situ* FT-IR during temperature programmed reaction experiments.

Because the SRM occurs alongside with the thermal decomposition of methanol when the reactor is fed with a low water to methanol ratio, the present work aims at the understanding of the nature of the possible reaction intermediates in SRM by studying first the adsorption

and decomposition of methanol on pure Ga₂O₃ and Pd/Ga₂O₃.

Experimental

Catalysts

Pd/SiO₂ (2 wt% Pd) was obtained by ion exchange of Pd(II) acetate (Sigma, 99.97%) onto silica (Davison 59; BET surface area= 301 m²/g) at pH= 11 in NH₄OH(aq). The exchanged material was washed at the same pH, and dried at 423 K. The resulting diammine palladium complex was then calcined in flowing air (200 cm³/min), by heating from 298 to 673 K (2 h) at 2 K/min to obtain dispersed PdO on the surface. The PdO/SiO₂ was reduced in a 5% v/v H₂/Ar mixture (200 cm³/min), heating from 298 to 723 K (2 h) at 2 K/min. Finally, the catalyst was passivated at 298 K by flowing O₂/Ar mixtures (200 cm³/min) with increasing O₂ content, from 0.1 to 5% v/v. The Pd metal dispersion of the reduced catalyst, measured by CO dynamic -pulse-chemisorption, was equal to 58%.

α - and β -Ga₂O₃ were obtained from Ga(NO₃)₃.xH₂O (Strem, 99.99 wt% Ga) as previously described (5). The presence of single crystallographic phases was verified by XRD (Shimadzu model XD-D1 diffractometer; CuK α

radiation). The specific surface area of the gallia polymorphs was measured by the BET isotherm (N₂, 77 K) in a Micromeritics Accusorb 2001E unit (20 and 64 m²/g for α - and β -Ga₂O₃, respectively).

Pd/ α , β -Ga₂O₃ (2 wt% Pd) catalyst was prepared by incipient impregnation of a commercial α , β -Ga₂O₃ (Strem, 99.998 %Ga) with Pd(II) acetate (Sigma, 99.97%) in acetone. The "wet" precursor was air dried at 343 K for 1 h to get Pd(AcO)₂/ α , β -Ga₂O₃. This material was then calcined in flowing air (673 K, 2 h) to obtain dispersed PdO on the surface. The PdO/ α , β -Ga₂O₃ was reduced (723 K, 2 h) and passivated (298 K), with the same protocol used with Pd/SiO₂. The BET surface area was 21 m²/g and the Pd metal dispersion was 8 %.

FTIR experiments

In situ transmission infrared spectroscopy was performed using 30 mg for Pd/ α , β -Ga₂O₃, α - or β -Ga₂O₃ and 10 mg for Pd/SiO₂, which were pressed into self-supported wafers (dia. = 13 mm) at 5 ton/cm². These wafers were located in turn in a Pyrex[®] IR cell, with water-cooled NaCl windows, which was attached to a conventional high-vacuum system (base pressure = 1.33 × 10⁻⁴ Pa), equipped with a manifold for gas flow. Before any experiment was done each sample was exposed to the following pretreatment procedure, to remove the artificial bands in the 3000–2800 cm⁻¹ region, which arise from oil contamination during wafers preparation: first, O₂ was admitted into the cell (100 cm³/min) and the temperature was raised from 298 to 723 K at 5 K/min and immediately lowered to 323 K under He flow. Next, the cell was heated to 723 K at 5 K/min under H₂ (100 cm³/min). After 30 min at this last temperature the flow was switched to He (60 cm³/min) and kept at this temperature for 20 min. Finally, the temperature was gradually decreased under He flow, to allow reference IR spectra of the "clean wafers" to be taken.

Methanol (Carlo Erba RPE, 99.9%) was purified by a series of freeze-thaw cycles under vacuum to remove dissolved gases and stored (298 K) in a glass bulb attached to the manifold. Methanol vapor was then allowed into a small section of the manifold (which featured a sampling loop), and then swept from the loop by flowing He (60 cm³/min) and admitted into the IR cell, at 323 or 373 K (see below). After methanol adsorption, the cell was purged for 30 min by flowing He at 60 cm³/min. Then, the temperature was decreased to 323 K. IR spectra were taken every 5 min along the process.

The temperature-programmed surface reaction (TPSR) experiments were performed over each methanol-pretreated sample, by heating the IR cell from 323 to 723 K at 10 K/min under flowing He (60 cm³/min). An IR spectrum was recorded every 25 K interval.

A Shimadzu 8210 FT-IR spectrometer using a DLTGS detector (4 cm⁻¹ resolution, 100 scans) was

used to acquire infrared transmission spectra. Further processing of the spectra was carried out with the Microcal Origin[®] 4.1 software.

H₂ (AGA UHP grade 99.999%) and He (AGA UHP 99.999%) were further purified prior to use through a molecular sieve (3-Å Fisher) and MnO/Al₂O₃ traps, to remove water and oxygen impurities. O₂ (AGA Research grade 99.996%) was passed through a molecular sieve (3-Å Fisher) and a Ascarite[®] traps to remove water and CO₂.

Results and Discussion

Decomposition of methanol on Pd/SiO₂

Methanol decomposes extensively on silica-supported Pd at 373 K. Therefore the adsorption of CH₃OH (g) on the clean Pd/SiO₂ catalyst was performed at 323 K. After purging the cell in flowing He (30 min), various species were detected on the catalyst surface (Fig. 1). Several bands appeared in the CH stretching region (Table 1), which are identical to the ones obtained after exposing pure SiO₂ to methanol (6). The most intense signals, at 2960 and 2860 cm⁻¹, are frequently assigned to the symmetric and antisymmetric CH stretching of adsorbed methoxylate species, $\nu_{as}(CH_3)$ and $\nu_s(CH_3)$, respectively. However, a more detailed IR analysis based on the adsorption of methanol on activated Al₂O₃ (7), quantum mechanic calculations of methoxy species on Cu(100) (8) and the use of model molecules such as methanol, methyl esters and dimethyl ether (9), allowed us to conclude that a more realistic assignment is the following: The high frequency bands correspond to two strongly adsorbed species, methanol (CH₃OH_s) and methoxy (CH₃O-) on the support surface. The $\nu_{as}(CH_3)$ mode gives a weaker band at higher wavenumbers than the $\nu_s(CH_3)$ mode. Thus, the 2997 cm⁻¹ signal is assigned to the asymmetric stretching of CH of both surface species, while the $\nu_s(CH_3)$ mode of these species can be resolved into two bands, at 2961 (CH₃OH_s) and 2952 (CH₃O-) cm⁻¹. A weak overlapped band at lower frequency, 2925 cm⁻¹, is assigned to the $2\delta_{as}(CH_3)$ overtone of both species, and the band close to 2860 cm⁻¹ is the result of the overlapping of the overtones of the CH symmetric deformation, $2\delta_s(CH_3)$, of methanol and methoxy species (2860 and 2848 cm⁻¹), respectively. Unfortunately, the least intense bands -proper of the $\delta_{as}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, in plane $\delta(OH)$ modes- remained undetected under our experimental conditions.

The broad band centered around 3500-3300 cm⁻¹ decreased in intensity during the IR cell purge with He flow. This band corresponds, in part, to the $\nu(OH)$ mode of adsorbed methanol on the silica surface. The strong downshift of the signal with respect to gaseous methanol (3645 cm⁻¹), together with the appearance of a negative band at 3730 cm⁻¹ due to the lost of isolated terminal silanol groups (SiO-H), suggest a strong hydrogen bonding between the surface OH groups and methanol.

Concurrently with the methanol adsorption, a band at 1629 cm⁻¹ due to adsorbed water [$\delta(OH)$ mode] showed up over Pd/SiO₂. This can be readily interpreted, as some amount of water produced between surface OH species and H coming from methoxy formation.

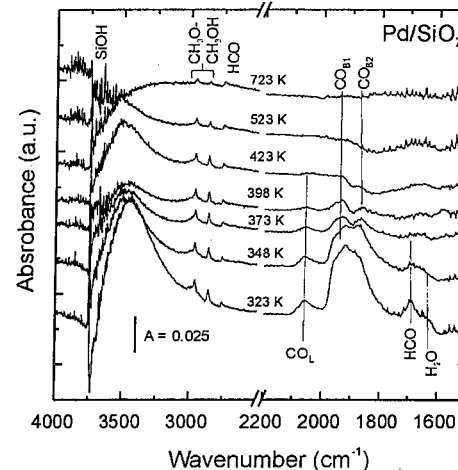


Figure 1. IR spectra during the TPSR of adsorbed methanol on Pd/SiO₂.

Additionally, other features arose in the 1700–2200 cm⁻¹ region during the methanol adsorption on Pd/SiO₂ (see Fig. 1). These bands are due to CH₃OH decomposition on the palladium surface to give several bands at 2060, 1930 (broad and overlapped), and 1875 cm⁻¹. The integrated intensity of these signals increased during the exposure to gaseous methanol and then remained constant through the He purge. These bands correspond to carbon monoxide chemisorbed (CO_s) on Pd (10). The band above 2000 cm⁻¹ is attributed to terminal, mono-coordinated or linearly bonded CO (CO_L), while the broad, convoluted bands under 2000 cm⁻¹ are assigned to multicoordinated, bridging CO (CO_B). The latter have been further classified from single-crystal studies as CO_{B1}, corresponding to dicoordinated bridging CO on structurally open crystal planes such as (100) or (210), close to 1970 cm⁻¹, and CO_{B2}, corresponding to dicoordinated CO on Pd(111), around 1900 cm⁻¹ (10).

Two other bands can be discerned after the methanol adsorption process: 2759 and 1708 cm⁻¹, and are both assigned to the $\nu(CO)$ and $\nu(CH)$ modes of formyl groups (HCO) chemisorbed onto the palladium metal (11).

As the temperature of IR cell was increased from 323 to 723 K, the bands originated by adsorbed methanol and

water on Pd/SiO₂ progressively faded out, together with the recovery of the base line at 3730 cm⁻¹ -that is, of the isolated SiOH groups-.

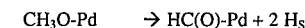
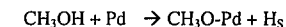
The concentration of stable methoxy species also decreased with heating, but they still remained on the surface of the silica even at 723 K (6). Simultaneously,

Table 1. Infrared bands for methanol and methoxy species on Pd/SiO₂, Ga₂O₃ and Pd/Ga₂O₃.

Vibration l mode	Pd/SiO ₂		β -Ga ₂ O ₃ or Pd/ α - β -Ga ₂ O ₃	
	CH ₃ OH _s (cm ⁻¹)	CH ₃ O- (cm ⁻¹)	CH ₃ OH _s (cm ⁻¹)	CH ₃ O- (cm ⁻¹)
$\nu_{as}(CH_3)$	2997	2997	2990	2990
$\nu_s(CH_3)$	2961	2952	2858	2940
$2\delta_{as}(CH_3)$	2925	2925	2907	2907
$2\delta_s(CH_3)$	2860	2848	2836	2825
$\delta(CH_3)$	-	-	1315	-
$\delta(CH_3)$	-	-	1468	1468
$\Gamma(CH_3)$	-	-	1187	1140
$\nu(CO)$	-	-	1030	1070

the concentrations of HCO_s and CO_s also reduced on the palladium surface. Neither CO_L nor CO_B is present from 448 K onward. The intensity of the 1708 cm⁻¹ band almost mimicked that of CO_s, vanishing from 423 K. However, it is interesting to notice that the intensity of the signal at 2759 cm⁻¹ first declined, but then slightly increased, shifting to 2749 cm⁻¹. These last observations can plausibly be interpreted as follows: some of the formyl groups decomposed fast to give CO_s, while others desorbed as formaldehyde, which is re-adsorbed (leaving methylene species) on the silica surface.

Several authors agree that methanol decomposition/dehydrogenation, CH₃OH → CO + 2 H₂, proceeds fast on the palladium surface, even at sub-ambient temperature (6,11). Moreover, IR signals attributed to CH₃OH-Pd and CH₃O-Pd were observed by exposing Pd/SiO₂ to methanol even at 213 K (6). Further, formyl groups and adsorbed formaldehyde have been postulated as surface intermediates in the catalytic decomposition of methanol on Pd and Cu catalysts (6,11,12). Thus, the mechanism of methanol decomposition over Pd/SiO₂ is envisioned as follows:



That is, chemisorbed methoxy species lose surface hydrogen (H₂) stepwise to give formyl and CO_s entities; and two H₂ recombine to desorb as H₂.

Decomposition of methanol on Ga₂O₃

Fig. 2 displays the infrared spectra obtained after the adsorption/decomposition of methanol on the surface of the β -Ga₂O₃ at 373 K.

The IR spectrum at 323 K indicate that methanol exposure at 373 K produces both associatively adsorbed,

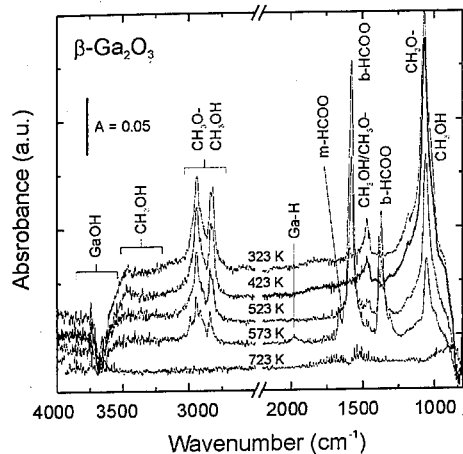


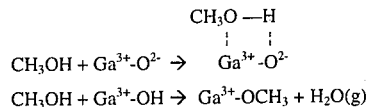
Figure 2. IR spectra during the TPSR of adsorbed methanol on β -Ga₂O₃.

intact methanol, Lewis-bound to the surface (CH₃OH_s), as well as dissociatively adsorbed methoxy (CH₃O) (7,13-15). The frequencies of the IR bands, which are typical of these species, are shown in Table 1. The CH stretching and bending overtone modes of each species were also present in the Pd/SiO₂ spectrum at 323 K, but at higher frequencies, which indicates a stronger interaction of methanol and methoxy on gallium oxide than on silica.

In the high frequency region (> 3000 cm⁻¹) a broad band developed between 3500 and 3300 cm⁻¹, mainly due to the ν (OH) mode of molecularly adsorbed methanol. The negative band at approximately 3650 cm⁻¹, concurrent with the methanol adsorption, has to be ascribed to the depletion of different types of gallia surface hydroxyl groups (16). The δ (OH) mode at 1630 cm⁻¹, which is usual in the presence of molecularly adsorbed water on different oxides, was not observed on Ga₂O₃, probably due to the high temperature of methanol adsorption and further He purging. Actually, in an extra experiment using mass spectrometry we were able to detect gaseous water upon adsorbing methanol on gallia under identical experimental conditions to the ones used in this study.

The transparency of gallia in the low frequency region (< 1500 cm⁻¹), as opposed to silica, allowed to detect the CH₃ bending and rocking vibrations (1468, 1190 and 1113 cm⁻¹), and the CO stretching mode (1070 and 1030 cm⁻¹) of both methoxy and methanol groups. A negative band was seen below 900 cm⁻¹ (Fig. 2), and it is attributed to the perturbation of the surface Ga-O-Ga mode, like that of the Al-O-Al mode in δ -Al₂O₃ (7).

Summarizing, the adsorption of methanol on gallia at 373 K can be written as:



The TPSR experiment showed the decrease of CH₃OH_s species at increasing temperature, to vanish at 500 K (Figs. 2 and 3). The concentration of methoxy groups grew slightly at first (T < 423 K), but promptly diminished, to finally disappear at 623 K.

From 473 K, that is, from the sharp consumption of methoxy group, several peaks emerged in the 1650-1300 cm⁻¹ region, which were assigned to monodentate and bidentate formate species on gallia (m-HCOO and b-HCOO, respectively, in Table 2). The CH stretching vibration of b-HCOO species was located at 2898 cm⁻¹, and the combination band [$\nu_{\text{comb}} = \nu_{\text{as}}(\text{CO}_2) + \delta(\text{CH})$] at 2991 cm⁻¹ (see also Fig. 2). The unambiguous assignment of these whole set of bands was reported in a previous work using isotopic exchange experiments (4).

Table 2. Infrared bands for bidentate and monodentate formate species on Ga₂O₃.

Vibrational mode	m-HCOO (cm ⁻¹)	b-HCOO (cm ⁻¹)
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1640	1580
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1298	1372
$\delta(\text{CH})$	1350	1386
$\nu(\text{CH})$	-	2898
ν_{comb}	-	2991

The surface concentration of both formate groups reached a maximum at 573 K, and from 673 K these species became undetectable.

The thermal evolution of the formate species was followed by the appearance of Ga-H species on the surface of gallia as revealed by the GaH stretching band at approximately 2000 cm⁻¹ (Fig. 3) (5,17). However, no signals proper to formyl or formaldehyde species were observed over the bare gallium oxide at any temperature.

Another interesting feature of the IR spectra during the decomposition of methanol on gallium oxide was the recovery of the Ga-OH surface groups [that is, of the ν (OH) band] along the whole temperature ramp. Up to

523p3 K, the partial desorption for methanol could be a suitable explanation, but other surface reaction has to take place to account for the development of these OH groups at higher temperatures. For example, formate species can be synthesized over the gallia surface either by reaction between Ga-H species and adsorbed CO₂ (as carbonates) (4) or by reactive chemisorption of CO gas into Ga-OH sites (18). Hence, the reverse reactions can also occur over the gallia surface. Once again, the abovementioned

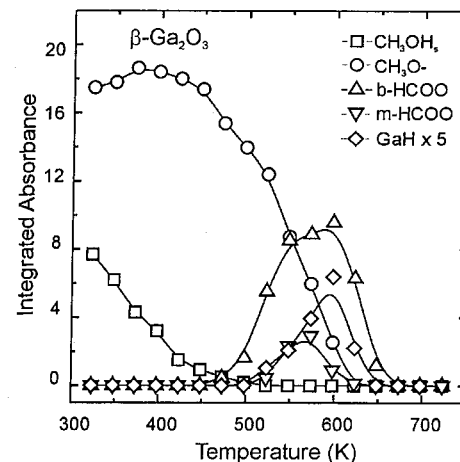
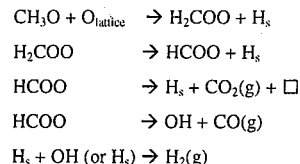


Figure 3. Thermal evolution of the intensity of the IR bands of the surface species during the TPSR on β -Ga₂O₃.

experiment using mass spectrometry allowed us to confirm the release of CO and CO₂ to the gas phase during the decomposition of formate groups. Lastly, at > 600 K, the Ga-H and Ga-OH species recombine releasing H₂ gas, and Ga-O-Ga (5).

According to these combined observations, the decomposition of methoxy species over the gallia surface proceeds as follows:



where \square stands for an oxygen vacancy.

Although the surface methylenbisoxo species (H₂COO) was not identified on Ga₂O₃ in our experiments, we can assume that it is very unstable on this oxide, and it rapidly decomposes to either m- or b-

formate groups (4). The absence of surface carbonate species was to be expected as they are weak intermediates that can be formed on the surface of gallia only under the continuous presence of CO₂ in the gas phase (4,18).

Finally, it is worth noticing that we have proved in a previous work that the amount and coordination (octahedral or tetrahedral) of Ga³⁺ surface cations of the different gallia polymorphs can be determined by H₂ adsorption. Half of these Ga³⁺ cations are in octahedral coordination on the surface of the β -gallia phase, while only these type of cations prevail on α -gallia (5). However, we did not find any different IR signal on the alpha phase from those observed over the beta one after methanol adsorption/decomposition. Consequently, we do not expect a different chemical behavior for the α , β -Ga₂O₃ material used in this work to obtain the gallia-supported palladium catalyst.

Decomposition of methanol on Pd/ α , β -Ga₂O₃

The adsorption of methanol on Pd/ α , β -Ga₂O₃ at 373 K lead not only to the formation of adsorbed methanol and dissociatively adsorbed methoxy species but also to the earlier decomposition of such groups, as compared to the pure gallia, to yield both m- and b-formate species on gallia and chemisorbed CO on Pd. The main IR bands of these species are shown in Fig. 4.

During the TPSR ramp in flowing He, the surface concentration of CH₃OH_s and CH₃O- species continually decreased, until they disappeared over 473 K (Figs. 4 and 5). Concurrently, the amount of m-formate came up to a maximum at 350 K and b-formates reached their highest coverage at ca. 400 K. The interconversion between m- and b-formate species was already underscored in a previous work of us (4), as well as the higher thermal stability of the bidentate group, which remains over the gallia surface up to 600 K. So, as the b-formate band begins to lose intensity at about 50 K higher temperature than that of m-formate, this might well be interpreted as a stepwise transformation of m-HCOO into b-HCOO prior to further decomposition.

Similar to the Pd/SiO₂ catalyst, methanol partially decomposed on the metal, leaving chemisorbed CO [$\nu(\text{CO}_{\text{L}}) = 2060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}_{\text{B1}}) = 1913 \text{ cm}^{-1}$ and $\nu(\text{CO}_{\text{B2}}) = 1850 \text{ cm}^{-1}$]. The bands corresponding to CO_s evolved up to ca. 375 K and then decreased during the temperature ramp (Fig. 5). CO_s and CO_{B1} are the first species to disappear at 400 K, while CO_{B2} remained to almost 500 K. Unfortunately, we could not detect vibrational modes of formyl species on this catalyst, most likely due to the low metal dispersion in the Pd/ α , β -Ga₂O₃ (8 %) as compared to the Pd/SiO₂ (58 %).

Our investigation of methanol synthesis from CO₂/H₂ on Pd/ β -Ga₂O₃ has shown that HCOO and CH₃O- are formed at lower temperatures and at higher rates than on clean β -Ga₂O₃ (4). We suggested there that the hydrogen required for these hydrogenation reactions to take place was supplied by H₂ spillover from Pd to the oxygenated carbonaceous intermediates located on gallia.

During the decomposition of adsorbed methanol on gallia and Pd/gallia, the conversion of CH_3O - to HCOO requires one oxygen atom to proceed (from the gallia lattice, for example) and a sink for atomic hydrogen. Certainly, we showed that Ga-H species are formed on pure gallium oxide. Nevertheless, in the presence of metallic palladium on the gallia surface, the dehydrogenation of methoxy groups goes faster than over the clean oxide. Then, it seems reasonable to suggest that

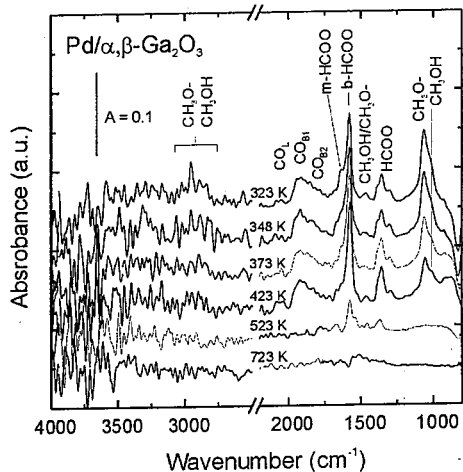


Figure 4. IR spectra during the TPSR of adsorbed methanol on $\text{Pd}/\alpha,\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

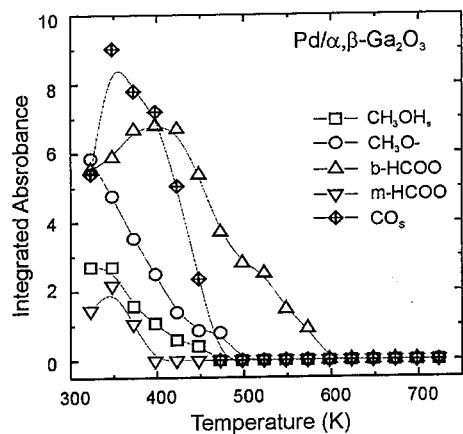


Figure 5. Evolution of the intensity of the IR bands of the surface species during the TPSR on $\text{Pd}/\alpha,\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

H_2 is transferred from Ga_2O_3 to Pd by reverse spillover, where it finally recombines and desorbs as $\text{H}_2(\text{g})$.

In summary, we suggest the following rational mechanism for methanol decomposition on $\text{Pd}/\alpha,\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: The methanol molecules interact with OH groups on the gallia surface to give methoxy species. The dehydrogenation of the latter leads to methylenebisoxo, first, and then to m-HCOO and b-HCOO on gallia. The hydrogen atoms released from the carbonaceous species are transferred from the gallium oxide surface to the Pd crystallites. The products, CO, CO_2 , H_2 and H_2O , are the result of the described bifunctional pathway for the methanol decomposition on the $\text{Pd-Ga}_2\text{O}_3$ system. Additionally, but in a much lower extension, some methanol is also decomposed on metallic palladium to yield CO and H_2 .

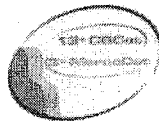
It seems clear, then, that in the SRM reaction on this system, water provides the oxygen atoms needed to replenish the oxygen vacancies on the surface of the gallium oxide. Thus, the high selectivity to CO_2 reported by Iwasa et al. during the SRM on Pd/gallia as compared to $\text{Pd}/\text{SiO}_2(2)$, can be justly explained.

Acknowledgements

This work was supported by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET) y Técnicas and the Agencia Nacional para la Promoción de la Ciencia y la Tecnología (ANCyT) of Argentina.

References

1. L. Carrette; K. A. Friedrich; U. Stimming *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5.
2. N. Iwasa; T. Mayanagi; N. Ogawa; K. Sakata; N. Takezawa *Catal. Lett.* **1998**, *54*, 119.
3. A. L. Bonivardi; D. L. Chiavassa; C. A. Querini; M. A. Baltanás *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130D*, 3747.
4. S. E. Collins; M. A. Baltanás; A. L. Bonivardi *J. Catal.* **2004**, *226*, 410.
5. S. E. Collins; M. A. Baltanás; A. L. Bonivardi *Langmuir* **2005**, *21*, 962.
6. G. C. Cabilla; A. L. Bonivardi; M. A. Baltanás *J. Catal.* **2001**, *201*, 213.
7. G. Busca; P. F. Rossi; V. Lorenzelli; M. Benaissa; J. Travert; J. C. Lavalley *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5433.
8. M. P. Andersson; P. Uvdal; A. D. MacKerell, Jr. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5200.
9. J. Derouault; J. Le Calve; M. T. Forel *Spectrochim. Acta* **1972**, *28A*, 359.
10. G. C. Cabilla; A. L. Bonivardi; M. A. Baltanás *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 147 and references therein.
11. J. Raskó; J. Bontovics; F. Solymosi *J. Catal.* **1994**, *146*, 22.
12. I. A. Fisher; A. T. Bell *J. Catal.* **1999**, *184*, 357.
13. L. J. Burcham; M. Badlani; I. E. Wachs *J. Catal.* **2001**, *203*, 104.
14. J. C. Lavalley *Catal. Today* **1996**, *27*, 377.
15. G. Busca *Catal. Today* **1996**, *27*, 457.
16. M. Rodríguez Delgado; C. Otero Areán *Mat. Lett.* **2003**, *57*, 2292.
17. S. E. Collins; M. A. Baltanás; A. L. Bonivardi *J. Catal.* **2002**, *211*, 252.
18. S. E. Collins; M. A. Baltanás; A. L. Bonivardi. Unpublished results.



Investigação das causas de desativação de catalisadores automotivos comerciais envelhecidos em banco de provas

Fatima Maria Zanon Zotin^{1*}, Mauri José Baldini Cardoso², Otávio da Fonseca Martins Gomes³, Arnaldo Alcover Neto³, Gilson Fracalossi Bortolon²

1. Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Instituto de Química – Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã – Rio de Janeiro – RJ – e-mail: fzotin@uerj.br
2. PETROBRAS – CENPES – Ilha do Fundão – 21.949-900 – Rio de Janeiro – RJ
3. Centro de Tecnologia Mineral – Cidade Universitária – 21.941-590 – Rio de Janeiro – RJ

Resumo-Abstract

A desativação de catalisadores automotivos é de grande relevância, pois envolve aspectos ambientais e econômicos. Foi realizado um estudo envolvendo um conjunto de catalisadores automotivos comerciais, envelhecidos em banco de provas, em teste de 300h. Foi dada ênfase ao uso da técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios (XPS) na caracterização desses catalisadores. Através dela foram identificadas possíveis causas de desativação como a perda de material catalítico (washcoat), a interação entre os óxidos, a coalescência das partículas metálicas, a contaminação pelo enxofre e por aditivos do óleo lubrificante e a possibilidade de encapsulamento e/ou volatilização do paládio.

Automotive catalyst deactivation has a remarkable importance since it involves environmental and economic aspects. A set of commercial automotive catalysts aged in engine bench was used in this study. The engine ageing was carried out in the exhaust gas stream during a 300-hour period. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was the main technique used for the catalysts' characterization. The possible reasons for deactivation were identified as loss of washcoat material, interactions among the oxides, metal particle coalescence, contamination by sulfur and lubricant oil additives and even an encapsulation and / or volatilization of palladium particles.

Introdução

Catalisadores automotivos configuram a maior aplicação de catalisadores heterogêneos no mundo (1). O mercado atual de catalisadores automotivos abrange, aproximadamente, 22% do mercado mundial de catalisadores heterogêneos que corresponde a 9 bilhões de dólares (1,2). Assim, é indiscutível a importância ambiental e econômica desses catalisadores.

As leis governamentais rígidas estabelecendo prazos para a adoção de tecnologias de minimização de emissões veiculares promoveram e vêm promovendo o desenvolvimento de materiais nunca necessários em catalise, tendo em conta o meio hostil da exaustão de automóveis (3). A simultaneidade de eventos como elevado fluxo de gases, alta temperatura de operação, a exposição contínua a contaminantes e choques eventuais, muitas vezes intensos em sua estrutura, mapeiam esse cenário pouco comum em outras aplicações catalíticas.

Essas elevadas temperaturas de operação têm sido uma das principais causas da desativação de catalisadores

automotivos. Muitos aditivos foram estudados para melhorar a estabilidade térmica do sistema evitando a perda de área específica dos óxidos Al_2O_3 e CeO_2 e coalescência da fase metálica (4). Outro aspecto associado à agressividade do meio e que responde por uma outra importante causa de desativação catalítica, menos entendida que a anterior, é o efeito do envenenamento dos sítios ativos por contaminantes oriundos da gasolina e do óleo lubrificante (5-10).

Neste trabalho foi caracterizado um conjunto de catalisadores automotivos, novos e exaustos, visando identificar as principais causas de desativação através de técnicas de medida de área específica, volume de poros, microscopia eletrônica de varredura com EDS acoplado (MEV) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).

Experimental

Catalisadores

No desenvolvimento deste trabalho foi utilizado um conjunto de seis catalisadores automotivos comerciais do mesmo fabricante (A, B, C, D, E e G). No ensaio de

envelhecimento foi utilizado um motor 1.0 à gasolina, equipado com injeção eletrônica digital multiponto, o qual funcionou durante 300 horas (11) repetindo continuamente um ciclo a baixa rotação do motor e temperatura de escapamento entre 150°C a 250°C, a média rotação e temperatura entre 400°C a 500°C e a alta rotação e temperaturas superiores a 550°C. A exceção foi o catalisador C cujo teste teve duração de 150h. Foram também analisados dois catalisadores novos, H e I, como amostras de referência, uma vez que não há como caracterizar os catalisadores antes do envelhecimento que é realizado com o catalisador em sua estrutura original, ou seja, no invólucro de aço. O teste de envelhecimento foi realizado utilizando dois tipos de combustível que diferiam em relação aos teores de enxofre: 700 ppm, usado no envelhecimento dos catalisadores A, B e G, e 400 ppm usado para envelhecer os catalisadores C, D e E. Os catalisadores E e G foram aprovados no teste de emissões. Salienta-se que os testes de envelhecimento não foram idênticos. Para cada catalisador, foram variados os parâmetros temperaturas, tempo dos ciclos e velocidade, de forma a simular condições reais de operação, inclusive situações drásticas de mau funcionamento do motor.

A amostragem para a retirada dos corpos de prova variou de acordo com a técnica de análise. Para a determinação da área específica BET e volume de poros eram removidos pequenos fragmentos do catalisador das regiões da entrada, meio (centro) e saída do monolito, por clivagem, incluindo a estrutura cordierítica. Nas análises de XPS, os corpos de prova também foram obtidos por clivagem do monolito, mas constituindo uma única peça para cada região, e não foram submetidos a qualquer pré-tratamento. A amostragem usada nas análises de MEV está descrita em outro artigo [12].

Técnicas de Caracterização

As análises de superfície por espectrometria fotoeletrônica de raios X foram efetuadas em um espectrômetro VG Scientific modelo Escalab Mk II. Essas amostras foram excitadas com radiação $Mg K\alpha$ com energia de 1,253,6 eV a 10 kV e 10 mA e a energia de passagem do analisador (CAE) foi mantida constante em 20 eV. A energia de ligação (EL) do $Al2p$ em 74,5 eV foi tomada como referência para correção de energia dos demais elementos. Área específica BET e isotermas de adsorção dos catalisadores foram obtidas em um analisador Gemini 2375. Análises de microscopia eletrônica foram efetuadas em um microscópio eletrônico de varredura LEO S440, equipado com EDS, Link ISIS L300 com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta algumas características texturais dos catalisadores. Em geral, observa-se que os valores de área BET e de microporos, bem como o volume de poros, pouco variou ao longo do catalisador, não se observando uma tendência definida. Por outro lado, esses valores diferiram muito entre os catalisadores estudados. Esse aspecto está relacionado ao tipo de envelhecimento a que cada um foi submetido. Infere-se que os de menor área, que também têm menor volume de poros, devem ter sido submetidos a condições de operação mais drásticas por exemplo, com temperaturas mais elevadas e/ou por um tempo mais longo. Os catalisadores aprovados no teste de emissão veicular (E e G) apresentaram área e volume de poros da mesma ordem de grandeza dos catalisadores novos. Todos os catalisadores apresentaram características de mesoporosidade.

Tabela 1: Características texturais dos catalisadores.

Catalisador	Posição	Área específica (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
A	e	4,7	2,1	0,011
	m	4,0	1,2	0,008
	s	3,7	2,1	0,007
B	e	3,6	1,4	0,011
	m	3,0	1,7	0,006
	s	5,3	1,7	0,010
C	e	1,1	0,9	0,001
	m	1,3	1,8	0,001
	s	0,9	1,2	0,001
D	e	7,0	1,3	0,035
	m	7,4	1,3	0,025
	s	8,8	1,4	0,042
E	e	16,8	1,1	0,056
	m	20,5	0	0,065
	s	23,2	0	0,074
G	e	20,7	2,8	0,070
	m	19,3	0,5	0,066
	s	18,3	0	0,066
H	e	29,3	2,7	0,070
	m	28,2	5,4	0,070
	s	24,6	4,9	0,057
I	e	36,4	0,3	0,090
	m	33,4	0	0,090
	s	33,4	0	0,090

e = região da entrada, m = região central, s = região da saída

Os resultados de XPS relativos à composição química superficial encontram-se nas Figuras 1-3. A Figura 1 apresenta as razões atômicas em relação ao Al dos elementos tradicionais da fase ativa como cério, zircônio, níquel, lantânio e paládio.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de razão atômica dos elementos fósforo, cálcio e enxofre sugerindo indícios de desativação química. P e Ca são aditivos do óleo lubrificante que são liberados durante uma queima indesejável e o enxofre é gerado durante a combustão da gasolina, no caso com 400 ou 700 ppm de compostos orgânicos sulfurados, originando emissões de

SO_x. Observa-se que o enxofre está presente em todos os catalisadores envelhecidos, mas não se verifica uma correlação entre o seu teor na superfície do catalisador e a quantidade de enxofre presente na gasolina. Os catalisadores E e G (aprovados no teste de emissão) apresentaram os maiores teores de fósforo superficial.

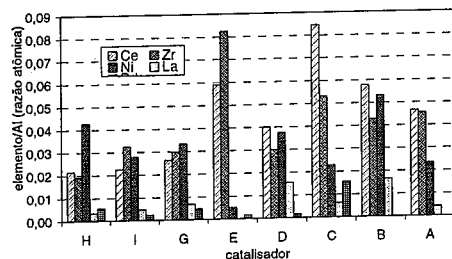


Figura 1: Razões atômicas dos elementos Ce, Zr, Ni, La e Pd (em relação ao Al).

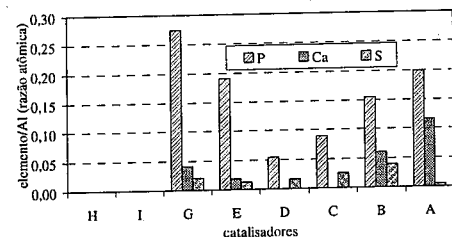


Figura 2: Razões atômicas dos contaminantes P, Ca e S (em relação ao Al).

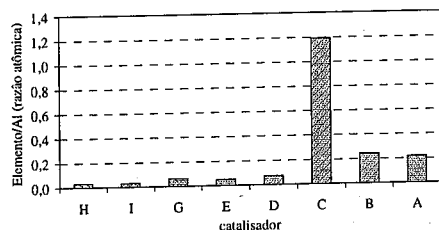


Figura 3: Razão atômica Si/Al.

A perda de material catalítico pode contribuir significativamente no processo de desativação [12]. Uma forma de avaliar esse aspecto por XPS é comparar as razões atômicas Si/Al obtidas para cada catalisador (Figura 3) uma vez que o silício não está presente na fase

ativa do catalisador e é um dos componentes do suporte cerâmico de cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂). Seria um indicio da exposição do suporte.

Observa-se que os resultados relativos aos catalisadores A, B e, principalmente, C indicaram uma quantidade de silício muito superior à obtida para os outros catalisadores, o que está de acordo com uma possível exposição da cordierita devido a perdas de *washcoat* nesses catalisadores. É importante considerar que em todos os catalisadores observa-se a presença de uma pequena quantidade de Si, atribuída à forma de preparo da amostra para análise, que consistiu na utilização de um fragmento removido do monolito, que, nas trincas, apresenta cordierita exposta. Dessa forma, para os três catalisadores onde se verificou perda de *washcoat* os valores de razão atômica elemento/Al estão afetados pelo sinal de Al₂O₃ da cordierita. Cálculos para se estimar o valor exato dessa contribuição visando sua subtração são muito complexos, pois a perda ocorre de forma aleatória e o *washcoat* apresenta espessuras diferentes ao redor de cada canalículo do monolito, o que dificulta uma modelagem da situação. A opção de se utilizar um outro elemento de referência, por exemplo, o Ce ou o Zr, que não estão presentes na composição da cordierita tem a desvantagem desses elementos serem mais susceptíveis a alteração de composição no catalisador. Como o percentual atômico de alumínio praticamente não sofreu alteração para os catalisadores I, H, G, E e D, este foi selecionado como a melhor opção para a comparação desejada. Dessa forma, para os catalisadores A, B e C pode-se esperar razões atômicas elemento/Al maiores que as apresentadas nas figuras anteriores. Nota-se que esses catalisadores, onde a perda de Si foi importante, também apresentaram um baixo valor de área específica e de volume de poros o que é coerente pois a área da cordierita é praticamente desprezível.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores A, B, C e I (novo) vem realmente confirmar a exposição de cordierita/perda de *washcoat* nos mesmos, mostrando que as técnicas são coerentes entre si (Figura 4). Essa perda foi atribuída a dois fenômenos: o descolamento do *washcoat* proporcionado pela fragilização da estrutura resultante do envelhecimento térmico (catalisadores B e C) e a perda de material catalítico devido ao problema de erosão (catalisador A e E, principalmente o A). Os outros catalisadores mostraram-se íntegros.

Os resultados de XPS relativos às energias de ligação permitem inferências sobre o número de oxidação dos elementos superficiais. A Figura 5 apresenta três espectros obtidos para Ce3d nos catalisadores I (novo), C e D (envelhecidos). Para o CeO₂, os níveis 3d_{5/2} e 3d_{3/2} localizam-se em 889,5 eV e 908,1 eV respectivamente. Além disso, cada nível tem picos satélites *shake down* (883,1 eV e 901,6 eV) e *shake up* (898,8 eV e 917,2 eV). O pico característico do Ce⁴⁺ encontra-se em 917,2 eV. Para o padrão Ce₂O₃, os níveis 3d_{5/2} e 3d_{3/2} estão em 885,2 eV e 903,8 eV, respectivamente. Os picos de

energia de ligação menores em 880,9 eV e 899,5 eV e em 896,2 e 914,8 eV são satélites (13).

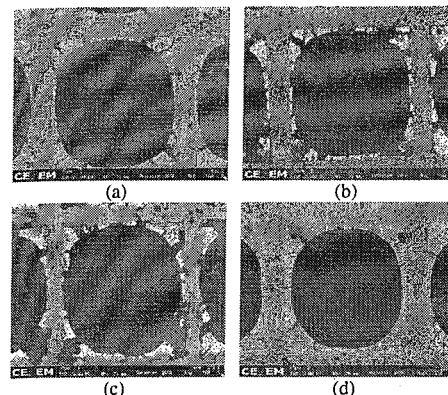


Figura 4: Imagens de MEV para os catalisadores (a) A, (b) B, (c) C e (d) I, para um aumento de 160 vezes.

Observa-se que os espectros dos catalisadores comerciais estudados, na maioria dos casos, são uma mescla dos espectros do CeO₂ e do Ce₂O₃, conforme também observado por Schmiege e Belton [13]. Os catalisadores novos, como o I (Figura 5(a)), tiveram um comportamento semelhante, pois, em geral, são submetidos a um tratamento em atmosfera redutora que finaliza seu preparo, deixando sua superfície parcialmente reduzida [14]. O catalisador C mostra picos em 903,3 e 885,1 eV, típicos do espectro do Ce₂O₃, bem mais pronunciados que no espectro do catalisador I. Não foi observado o pico característico do Ce⁴⁺, o que pode indicar que houve comprometimento das propriedades oxirredutoras desse catalisador. O catalisador D apresentou um comportamento intermediário, com picos 903,3 e 885,1 eV mais expressivos que o do catalisador I, porém menores que os observados no C, além de apresentar o pico em 916-917 eV (característico do CeO₂) menos intenso que o observado no catalisador I. Essa análise mostra a ocorrência de mudanças importantes nos espectros de XPS do Ce3d após a etapa de envelhecimento, de acordo com o observado por Battistoni e col. (15) e Wu e col. (16). Também se deve ressaltar que, segundo Suhomen e col. [17] a análise de XPS não permite identificar a composição de óxidos mistos Ce-Zr uma vez que os picos na região do Zr3d_{5/2} e do Ce3d_{5/2} estão localizados essencialmente nos mesmos valores de energia de ligação, dependendo da composição do óxido de Ce-Zr. Óxidos mistos com 15-80% Ce apresentam a posição do pico de Zr3d_{5/2} em 181,7-181,8 eV e de Ce3d_{5/2} em 881,8-882,1 eV. Nelson e Schultz (18) observaram uma ligeira evolução nas energias de ligação do Zr3d quando se variava o teor de cério de 0 a 100% no sistema Ce_xZr_{1-x}O_{2-y}, com Zr 3d_{5/2} ficando entre 181,5 (x=0,9) e 182,4 para os outros

valores de x, inclusive para o ZrO₂, valores também observados neste trabalho para os catalisadores novos. Para os catalisadores envelhecidos foi verificado que houve um deslocamento desse pico para valores maiores, entre 182,7 e 183 eV.

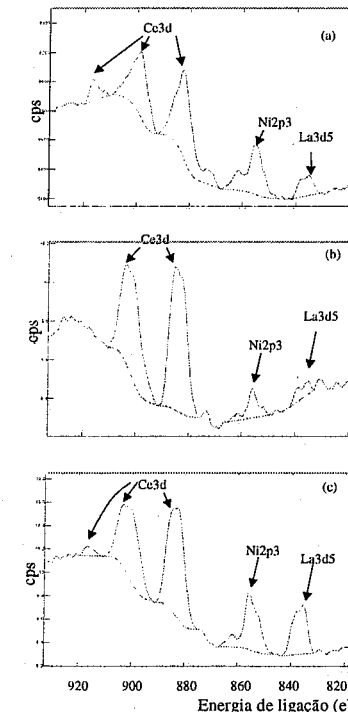


Figura 5: Espectros de XPS do Ce3d, Ni2p3 e La3d5 para os catalisadores (a) I, (b) C e (c) D.

A Figura 6 apresenta um gráfico onde foi estimada a razão Ce⁴⁺/Ce³⁺ para os catalisadores estudados, determinada através da relação entre os picos u^{''} (Ce⁴⁺ 3d_{3/2}) em 917 eV e Ce3d (todo envelope envolvendo os picos do Ce³⁺ e Ce⁴⁺), seguindo a nomenclatura de Burroughs e col. (19). Esses resultados mostraram que os catalisadores A, B e C não apresentaram Ce⁴⁺ após o envelhecimento sofrido, enquanto que os catalisadores D, E e G ainda contém um percentual significativo do mesmo. Conforme discutido anteriormente, os valores de área específica, volume de poros e imagens de MEV dos catalisadores A, B e C permitem inferir que os mesmos foram submetidos a um envelhecimento térmico drástico. Wu e col. (16) observaram um aumento significativo na quantidade de íons Ce³⁺ em Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ quando o mesmo era submetido a temperaturas de 1000°C em ar,

em contraste com o catalisador novo onde Ce^{4+} eram as espécies dominantes. Segundo os autores, esses resultados indicariam uma diminuição da mobilidade do oxigênio no interior do óxido misto devido a incorporação de zircônio na matriz do CeO_2 .

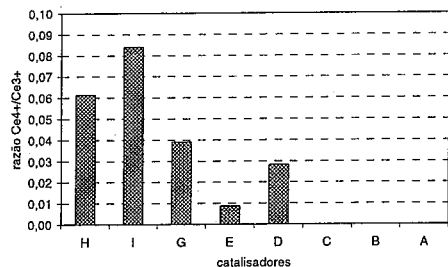


Figura 6: Valores aproximados da razão Ce^{4+}/Ce^{3+} .

Durante o envelhecimento, mudanças no estado químico e a estabilização das fases metálicas ativas são de grande importância. Qualquer mudança no estado químico do paládio e ródio afeta consideravelmente a atividade e a estabilidade térmica do catalisador (20). Assim, a seguir analisa-se a região do espectro relativa ao $Pd3d$ e ao $Rh3d$.

A Figura 7 apresenta os espectros gerais, ainda sem deconvolução dos picos da região do Zr, Pd, Ca, P e Rh, obtidos para os catalisadores I (novo), D e A. Nota-se a presença de Pd e, provavelmente, Rh nos catalisadores I e D, este último envelhecido, mas ainda apresentando Ce^{4+} no *washcoat*. Em catalisadores novos, normalmente observa-se a presença de $Rh3d_{5/2}$ com energia de ligação ao redor de 308,8 eV atribuído a Rh_2O_3 , ou seja, Rh^{3+} (20). Essa espécie foi também observada para o catalisador novo I. No catalisador D foi observada uma espécie de $Rh3d_{5/2}$ em 310,4 eV. Um processo de envelhecimento térmico pode promover um deslocamento da energia de ligação do Rh para valores maiores, ao redor de 310 eV. Duas interpretações são apresentadas pela literatura, na primeira infere-se que o Rh_2O_3 difunde-se pela alumina durante o envelhecimento térmico em meio oxidante resultando em uma forte interação entre o Rh e a alumina (20). Outra hipótese atribui esse deslocamento à formação de RhO_2 , ou seja, Rh^{4+} . Nesse caso, essa constatação se baseou em resultados de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) após tratamento em ar a alta temperatura de catalisadores suportados em alumina, onde foi observada a presença desse óxido (21). No catalisador A nenhum metal nobre foi identificado por XPS. Esse catalisador já apresenta um histórico de envelhecimento drástico, pelos resultados de área específica, volume de poros e ausência de Ce^{4+} . Segundo Lassi (20) a intensidade dos picos de $Rh3d$ diminui como uma função da temperatura de envelhecimento e pode justificar a ausência de Rh não apenas nesse catalisador como na maioria dos catalisadores

envelhecidos onde nenhum sinal de Rh foi verificado. A explicação provavelmente se deve a um encapsulamento resultante da alta temperatura a que foi submetido e/ou a uma baixa dispersão do mesmo devido à sinterização e/ou perda de material catalítico, ou ainda devido a mudanças estruturais no suporte, acompanhado de perda de volume de poros e mudanças de fase a partir da γ -alumina passando pela δ -alumina, θ -alumina, até chegar na α -alumina, levando a sinais de encapsulamento e, conseqüentemente, a teores de Rh inferiores ao limite de detecção do equipamento.

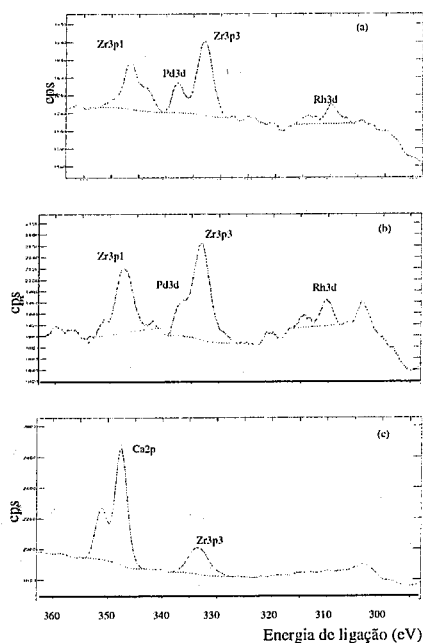


Figura 7: Espectros de XPS do $Pd3d$ e $Rh3d$ para os catalisadores (a) I, (b) D e (c) A.

Ao contrário do ródio, foi possível encontrar paládio na maioria dos catalisadores estudados, excetuando-se os catalisadores A e B. Os resultados obtidos mostraram diferentes energias de ligação na região do $Pd3d_{5/2}$. Os catalisadores novos, H e I, apresentam um pico em 337,9 eV; os catalisadores D e E em 337,1-337,3 eV e os catalisadores C e G em 336,1-336,2 eV.

Segundo Wu e col. (16), para catalisadores automotivos novos, um espectro do $Pd3d_{5/2}$ mostra picos em 335,3 eV e 336,3 eV; o primeiro atribuído Pd metálico e o segundo a PdO, ou seja, Pd^{2+} . Após o envelhecimento dos catalisadores (ar estático a 1 atm e 1000°C por 20 h) através da análise do espectro de $Pd3d$ foi observado que

o pico em menores energias de ligação desloca-se de 335,7 para 336,1 eV. A provável razão, segundo esses autores, estaria no processo de envelhecimento que gera significativa sinterização do paládio devido à formação de espécies de Pd mais oxigenadas, restando poucas espécies de Pd⁰. Schmitz e col. (22) que estudaram sistemas envolvendo $Pd/CeO_2/Al_2O_3$, atribuem esse pico que está entre Pd⁰ e PdO, a um complexo formado entre o Pd e o Ce durante a oxidação superficial do $CeAlO_3$.

Schmitz e col. (22), estudando catalisadores automotivos comerciais também obtiveram os picos em 338,3 e 336,9eV e atribuíram a PdO disperso e PdO particulado, respectivamente, com base em estudos da interação Pd / alumina. Essa avaliação está coerente com os resultados obtidos neste trabalho já que o pico próximo a 338 eV foi observado apenas nos catalisadores novos, onde é mais provável encontrar PdO disperso. Nos catalisadores D e E, submetidos ao envelhecimento, é razoável admitir a presença de PdO particulado. O pico em 336,1 provavelmente deve-se a paládio sinterizado parcialmente oxidado.

Os catalisadores A e B não apresentaram picos na região do $Pd3d_{5/2}$. Como eles foram submetidos a altas temperaturas é possível que esteja ocorrendo volatilização ou encapsulamento do metal (20). Segundo Lassi (20), a pressão de vapor do Pd é 10^{-6} torr a 1000°C e 10^{-5} torr a 1100°C mostrando um aumento importante desse parâmetro com a temperatura.

A presença de contaminantes também é observada por XPS, como já comentado. Na maioria dos catalisadores foi encontrado um pico em $169,5 \pm 0,5$ eV na região do S2p atribuído a sulfatos e sulfitos (23), o que está de acordo com o esperado uma vez que o enxofre pode interagir com os óxidos formando sulfato superficial. Foi também observado um pico em $133,4 \pm 0,6$ eV na região de P2p atribuído a fosfato (≈ 133 eV), indicando que algum fosfato estável foi formado como $CePO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, etc (15).

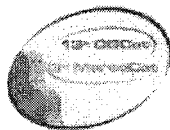
Conclusões

A desativação de catalisadores automotivos mostra ser um processo complexo. Na maioria dos casos os efeitos observados resultam de um somatório de ocorrências tendo a elevação da temperatura como um dos mais nocivos, uma vez que pode acarretar diminuição na área ativa do catalisador promovendo coalescência e/ou encapsulamento dos metais; volatilização do paládio e fragilização da aderência da fase ativa no suporte de cordierita com conseqüente descolamento e perda de material catalítico, entre outros, comprometendo todo o funcionamento do catalisador. Esse fenômeno foi observado nos catalisadores avaliados neste trabalho, nas condições de envelhecimento realizadas. Assim, foi possível observar que a desativação química aparentemente não se mostrou tão nociva como a desativação térmica. Essas conclusões foram obtidas tendo em conta que os catalisadores aprovados no teste

de emissão veicular, E e G, apresentaram Ce^{4+} na superfície, não apresentaram perda de material significativa, apresentaram valores de área específica e volume de poros da ordem de grandeza dos catalisadores novos. Além disso, a presença do maior percentual de fósforo no catalisador D não impediu sua aprovação no teste de emissões. Finalmente, um aumento de 300 ppm de enxofre na gasolina (400 ppm para o E e 700 ppm para o G) aparentemente não interferiu no desempenho do catalisador, apesar desse enxofre ter sido detectado tanto por XPS como por MEV-EDS.

Referências Bibliográficas

1. J. Kaspar, P. Fornasiero *J. Sol. State Chem.* **2003**, *171* 19.
2. G. Centi, P. Ciambelli, S. Perathoner, P. Russo *Catal. Today* **2002**, *75*, 3.
3. R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technologies*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.
4. A. Talo, J. Lahtinen, P. Hautojärvi *Appl. Catal. B* **1995**, *5*, 221.
5. A.E. Nelson, J. Yip, K.H. Schulz *Appl. Catal. B* **2001**, *30*, 375.
6. H.N. Rabinowitz, S.J. Tauster, R.M. Heck *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 215.
7. T. Luo, J.M. Vohs, R.J. Gorte *J. Catal.* **2002**, *210*, 397.
8. S. Matsumoto, *Catal. Today*, **2004**, *90*, 183.
9. C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. López Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M. Furió, R. Fernández Ruiz, *Appl. Catal. B* **2003**, *40*, 305.
10. C. Larese, F. Cabello Galisteo, M. López Granados, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, P.S. Lambrou, A.M. Efstathiou *J. Catal.* **2004**, *226*, 443.
11. G.C. Kultsakis, A.M. Stamatelos, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1997**, *23*, 1.
12. F.M.Z. Zotin, O.F. Martins Gomes, C.H. Oliveira, M.J.B. Cardoso, in Anais do XIX Simpósio Iberoamericano de Catalise, Mérida - México, 2004.
13. S.J. Schmiege, D. Belton *Appl. Catal. B* **1995**, *6*, 127.
14. A. Talo, J. Lahtinen, P. Hautojärvi *Appl. Catal. B* **1995**, *5*, 221.
15. C. Battistoni, V. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144*, 390.
16. X. Wu, L. Xu, D. Weng *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *221*, 375.
17. S. Suhonen et al, *Appl. Catal. A* **2001**, *218*, 151.
18. A.E. Nelson, K.H. Schultz, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *210*, 206.
19. P. Burroughs et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1686.
20. U. Lassi, Tese de Doutorado, University of Oulu, Finland, 2003.
21. U. Lassi, R. et al *Appl. Catal. A* **2001**, *263*, 241.
22. P.J. Schmitz, K. Otto, J.E. deVries *Appl. Catal. A* **1992**, *92*, 59.
23. E.J. Romano, K.H. Schulz *Appl. Catal. A* **2004**, in press.



Novos materiais baseados em nióbia e óxidos de ferro para degradação catalítica de corantes em meio aquoso

Luiz C. A. Oliveira¹, Maraísa Gonçalves¹, Mário C. Guerreiro¹, José D. Fabris², Paulo R. C. Couceiro², Karim Sapag³

¹Universidade Federal de Lavras, Depto. de Química, Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras, MG. ²Universidade Federal de Minas Gerais, Depto. de Química, ICEx, Campus - Pampulha, CEP 31270-910 Belo Horizonte, MG. ³Universidade Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700 San Luis, Argentina.

*luizoliveira@ufla.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, compósitos baseados em nióbia (Nb₂O₅) e óxido de ferro foram testados na oxidação do corante têxtil vermelho reativo, em meio com peróxido de hidrogênio. Os compósitos foram preparados em misturas de nióbia:óxido de ferro nas proporções 1:1 (amostra nióbia 1/1), 1:5 (nióbia 1/5) e 5:1 (nióbia 5/1). Foram utilizados também o óxido de ferro e a nióbia puros. Os compósitos foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP), espectroscopias Mössbauer do ⁵⁷Fe e no infravermelho (FT-IR). Os dados Mössbauer e as análises de DRX mostraram que houve a formação de nióbia com uma mistura de óxidos de ferro, sendo que as principais fases de ferro formadas foram a goethita (fórmula ideal, αFeOOH) e a maghemita (γFe₂O₃). O compósito nióbia 1/1 apresentou maior atividade de degradação do corante.

In this work, composites based on niobia (Nb₂O₅) and iron oxides were tested as catalysts on the oxidation of the textile dye red reactive, in a hydrogen peroxide presence. The composites were prepared as a mixture of niobia:iron oxides at ratios of 1:1 (sample labeled niobia 1/1), 1:5 (niobia 1/5) and 5:1 (niobia 5/1). Pure samples of niobia and iron oxide were also used. The composites were characterized with the programmed reduction temperature technique, ⁵⁷Fe Mössbauer and FT-infrared spectroscopies and powder X-ray diffractometry. Results show that the samples are formed by a mixture of niobia and iron oxides, namely goethite (ideal formula, αFeOOH) and maghemite (γFe₂O₃). The composite niobia 1/1 showed the highest activity of discoloration of the dye.

Introdução

O Brasil possui a maior reserva de nióbia (essencialmente, Nb₂O₅) do mundo, o que torna interessante o estudo do comportamento desse material em diferentes processos catalíticos. A nióbia é um material que tem sido cada vez utilizado como catalisador e como suporte catalítico. Catalisadores à base de nióbia são muito eficientes em diferentes processos catalíticos, tais como, oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação, eliminação de poluentes e polimerização. A oxidação catalítica é, provavelmente, o processo tecnológico em que esses materiais são mais comumente aplicados (1, 2).

Por sua vez, os óxidos de ferro apresentam grande importância tecnológica devido às suas propriedades texturais, eletrônicas, magnéticas e catalíticas (3-4).

Recentes trabalhos utilizando óxidos de ferro como catalisadores podem ser encontrados na literatura (5-7).

No presente trabalho, foram sintetizados compósitos do tipo nióbia/óxido de ferro, combinando as propriedades catalíticas dos materiais, para a oxidação do corante têxtil vermelho reativo, em meio aquoso com peróxido de hidrogênio.

Experimental

1. Preparação dos compósitos nióbia/óxido de ferro.

Os compósitos de nióbia/óxido de ferro foram preparados gotejando-se NaOH (5 mol L⁻¹) em um becker contendo os sais FeCl₃ (7,8 g, 28 mmol) e FeSO₄ (3,9 g, 14 mmol) a 70 °C e nióbia. A quantidade adicionada de nióbia foi ajustada para se obter relações de nióbia/óxido de ferro de 1/1, 1/5 e 5/1.

2. Caracterização dos compósitos.

Os Materiais foram caracterizados por FT-IR (Perkin Elmer), difratometria de raios X (XRD; Rigaku Geigerflex with Ni filtered Cu-K α, λ = 1.5418 Å), redução a temperatura programada (ChemBet 3000 Quantachrome).

3. Testes de oxidação.

A oxidação de 10 mL do corante têxtil vermelho reativo (250 mg L⁻¹) em presença de H₂O₂ foi feita com 10 mg do compósito, monitorado por medidas no UV/Vis (Beckman DU 640), em 543 nm.

Resultados e Discussão

1. Oxidação do corante têxtil vermelho reativo

Foi estudada a oxidação do corante têxtil vermelho drimarem por compósitos de nióbia:óxido de ferro, em diversas proporções, em meio contendo H₂O₂. A Figura 1 mostra o perfil de degradação do corante vermelho reativo medido pela diminuição da absorbância em 543 nm.

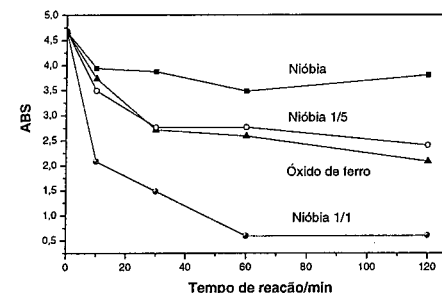


Figura 1. Perfil de degradação do corante vermelho reativo pelos compósitos de nióbia.

Pode-se observar na Figura 1 que o compósito contendo quantidades iguais de nióbia e óxido de ferro (nióbia 1/1) apresentou maior capacidade de degradação do corante têxtil vermelho reativo. Isto pode ser devido a efeitos sinérgicos dos materiais na formação de sítios mais ativos neste compósito. Por outro lado, o óxido de ferro puro e compósito contendo maior teor de óxido de ferro (nióbia 1/5) foram menos eficientes e com capacidade de degradação semelhante. É interessante observar, ainda, que a nióbia pura apresentou apenas ligeira atividade na degradação do corante, sugerindo a formação de espécies oxidantes em presença de peróxido de hidrogênio. É importante ressaltar que apenas H₂O₂ (sem compósito) não apresentou descoloração no tempo de reação testado.

Foram efetuados ainda estudos de lixiviação de ferro para evidenciar o caráter heterogêneo na degradação do corante. A Figura 2 mostra as análises de ferro presentes nas soluções nos mesmos tempos em que foram efetuadas as reações de degradação. Observa-se após 60

min de reação, tempo em que os materiais apresentam máximo de capacidade de degradação do corante (Figura 1), a quantidade de ferro em solução foi de aproximadamente 0,20 mg L⁻¹. Testes utilizando essa quantidade de ferro em solução mostraram não serem ativas na degradação do corante estudado.

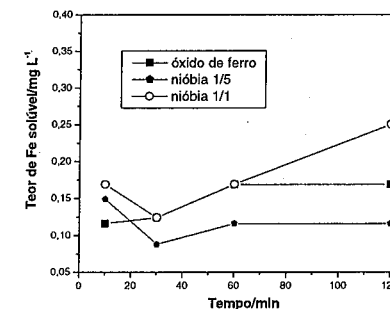


Figura 2. Análise do teor de ferro lixiviado durante os estudos de degradação do corante têxtil.

2. Estudo do mecanismo: adsorção e oxidação

A Figura 3 mostra um possível esquema do mecanismo de degradação do corante. Estudos preliminares sugerem que a decomposição do H₂O₂ e a oxidação do corante, são processos competitivos e ocorrem via o radical HO* ou HOO* formados através de um processo tipo Fenton durante a reação (Equações 1-4):

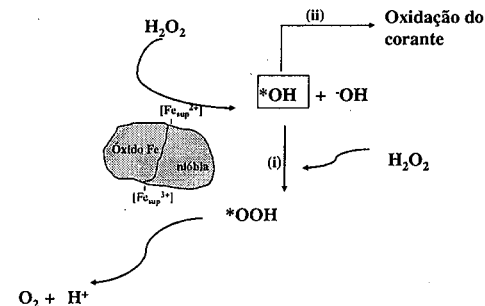
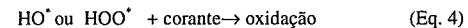
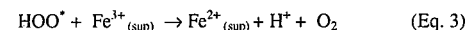
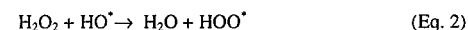
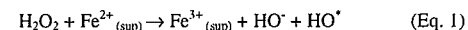


Figura 3. Esquema da degradação do corante pelo compósito.

É importante ressaltar que o processo de degradação poderá ocorrer por dois caminhos. Em um dos casos, o radical *OH oxida o contaminante previamente adsorvido na superfície do composto ou ainda a oxidação ocorreria na solução próxima à superfície do material.

O óxido de ferro, material que apresentou maior capacidade de adsorção do corante (80 mg g⁻¹), foi tratado como H₂O₂ após o processo de adsorção. Análises por FT-IR (Figura 4) mostraram os sinais referentes ao corante adsorvido na superfície do óxido e também o desaparecimento destes, após o tratamento com peróxido de hidrogênio, sugerindo que parte da degradação do corante deve estar ocorrendo na superfície do sólido.

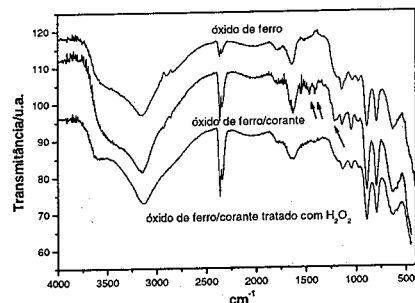


Figura 4. Espectros FT-IR de óxido de ferro após adsorção do corante vermelho reativo e tratamento com H₂O₂.

Resultados semelhantes foram obtidos utilizando o composto de nióbia/óxido de ferro, conforme mostrado na Figura 5. Esses resultados sugerem que, mesmo ocorrendo inicialmente a eliminação do corante via adsorção, ocorrerá em seguida a oxidação do material na superfície do composto.

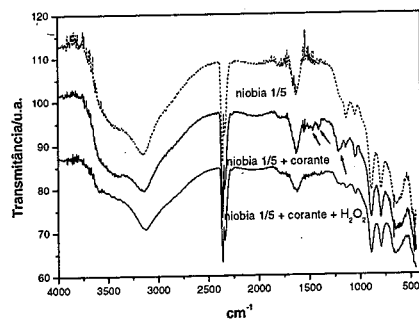


Figura 5. Espectros FT-IR do composto de nióbia após adsorção do corante vermelho reativo e tratamento com H₂O₂.

3. Caracterização dos compostos

A Figura 6 apresenta os perfis de redução para os compostos estudados.

O perfil de redução do óxido de ferro, semelhante ao comumente encontrado na literatura [8], retrata um pico próximo a 400 °C, de redução de Fe³⁺ e uma banda larga entre 500 e 900 °C referente à formação de Fe⁰.

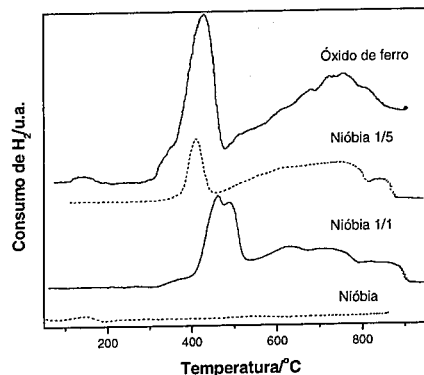


Figura 6. Perfis RTP dos compostos de nióbia.

Quanto aos compostos, a amostra nióbia 1/5, contendo maior teor de óxido de ferro, apresentou perfil semelhante ao óxido puro, sugerindo a presença de fases de óxidos de ferro semelhantes. Por outro lado, para o composto contendo relações iguais de nióbia e óxidos de ferro (nióbia 1/1), dois picos com máximos próximos a 450 e 500 °C, o que sugere a presença de fases de ferro distintas das do composto nióbia 1/5; os óxidos de ferro do composto 1/1 respondem pela maior atividade na degradação do corante vermelho reativo.

Os espectros Mössbauer dos materiais são mostrados na Figura 7 e os parâmetros Mössbauer estão listados na Tabela 1. Os dupletos A e B apresentam parâmetros hiperfinos característicos de Fe³⁺ de alto spin, devidos à relaxação superparamagnética de óxidos com pequeno tamanho médio de partículas.

Os sextetos A e B apresentam deslocamentos isoméricos (δ) e quadrupolar (ϵ) bem abaixo dos valores característicos para a goethita, possivelmente, por efeito dos pequenos tamanhos de partícula, com padrões espectrais de linhas muitas alargadas.

A nióbia 1/1 parece apresentar maior quantidade de partículas de pequeno tamanho, como mostra o maior efeito de relaxação no espectro da Figura 7.

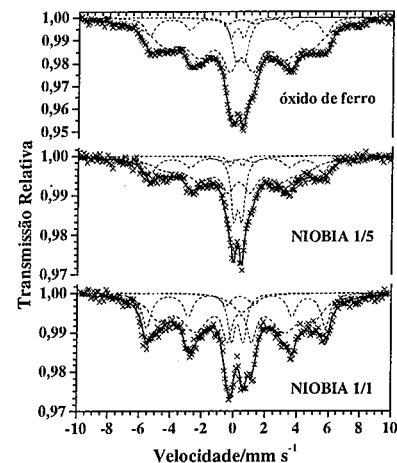


Figura 7. Espectros Mössbauer dos compostos de nióbia à temperatura ambiente.

Tabela 1. Parâmetros Mössbauer dos espectros obtidos a temperatura ambiente. δ = deslocamento isomérico, relativo ao α ; Δ = desdobramento quadrupolar; ϵ = deslocamento quadrupolar e B_{hf} = campo magnético hiperfino.

Amostra		$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta, \epsilon/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T
Óxido de ferro	Dupletto A	0,34	0,80	
	Dupletto A	0,43	0,54	
	Sexteto A	0,36	-0,22	34,5
	Sexteto B	0,39	-0,21	28,7
Nióbia 1/5	Dupletto A	0,24	0,78	-
	Dupletto A	0,37	0,51	-
	Sexteto A	0,34	-0,20	33,7
	Sexteto B	0,28	-0,27	27,1
Nióbia 1/1	Dupletto A	0,64	-0	
	Dupletto A	0,34	0,74	
	Sexteto A	0,37	-0,26	35,1
	Sexteto B	0,35	-0,27	30,2

δ = deslocamento isomérico; ϵ = deslocamento quadrupolar e B_{hf} = campo hiperfino.

Informações mais precisas, como a formação de partículas de pequeno tamanho evidenciadas pela relaxação nos espectros, deverão ser obtidas a partir de análises Mössbauer a 80 K [8], que serão realizadas na sequência do trabalho.

Conclusões

Os novos materiais baseados em nióbia apresentaram elevada capacidade de degradação do corante têxtil vermelho reativo, por um mecanismo químico do tipo Fenton. Além disso, a nióbia pura, muito utilizada como suporte catalítico, por sua conhecida pouca reatividade, apresentou ligeira capacidade de degradação do corante estudado. A relação nióbia e óxido de ferro que apresentou maior atividade de degradação do corante foi 1/1. A maior atividade apresentada por esse composto pode estar relacionada à ocorrência de fases de ferro mais ativas para a formação do radical *OH, como sugerem as análises RTP ou, ainda, por maior dispersão das fases de ferro como sugerem os espectros Mössbauer.

Análises por espectroscopia Mössbauer de superfície (CEMS) e também por XPS deverão ser realizadas para a total identificação das fases de ferro presentes na superfície dos compostos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG o suporte financeiro e à Petrobras por fornecer a amostra de nióbia.

Referências Bibliográficas

- C.L. Silva; V.L.L. Camorim; J.L. Zotin; M.L.R.D. Pereira *Catal. Today* **2000**, 57,209.
- I.E. Wachs; J.M. Jehng; G. Deo; H. Hu; N. Arora *Catal. Today* **1996**, 28,199.
- M.H. Mendonça; M. Godinho; M.A. Catarino; F.M. Costa *Solid State Sci.* **2002**, 4,175.
- Y. Tarnaura; M. Kojima; N. Hasegawa; M. Tsuji; A. Steinfeld *J. Physique IV* **1997**, 7,675.
- L.C.A. Oliveira; J.D. Fabris; R.R.A. Rios; W.N. Mussel; R.M. Lago *Appl. Catal. A: General* **2004**, 259,253.

6. L.C.A. Oliveira; J.D. Fabris; R.R.A. Rios; W.N. Mussel; R.M. Lago *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 2165.
7. R.C.C. Costa; F. Leles; L.C.A. Oliveira; R.R.A. Rios; R.M. Lago *Catal. Commun.* **2004**, *4*, 525.
8. L.C.A. Oliveira; R.R.A. Rios; J.D. Fabris; K. Sapag; V. Garg; R.M. Lago *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.



Oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso com peróxido de hidrogênio utilizando bases como catalisadores

Flávia C. C. Moura, Cristina N. Silva, Maria H. Araujo e Rochel M. Lago*

Dep. Química - ICEx. UFMG. Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brasil. *Rochel@ufmg.br

Resumo-Abstract

Resumo: Neste trabalho, um novo processo avançado de oxidação baseado em H_2O_2/OH foi utilizado para a oxidação de um contaminante orgânico modelo, *i.e.* o corante azul de metileno. Duas reações foram estudadas utilizando as bases NaOH, CaO e MgO como catalisadores: (i) a decomposição do H_2O_2 para O_2 , e (ii) a oxidação do corante por H_2O_2 . A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada em pHs que variaram de 5 a 14, os resultados mostraram que a velocidade de reação aumenta com o aumento do pH. A oxidação do azul de metileno também é fortemente promovida pela presença da base. O mecanismo de reação é discutido pela reação do $\cdot OH$ com H_2O_2 gerando a espécie $\cdot OOH$. Esta espécie, reduz o H_2O_2 gerando os radicais $\cdot OH$ e $\cdot OOH$.

Abstract: In this work, a novel advanced oxidation process based on H_2O_2/OH was investigated for the oxidation of organic model contaminant, *i.e.*, the dye methylene blue. Two reactions were studied using the bases NaOH, MgO and CaO as catalyst: (i) the H_2O_2 decomposition to O_2 , and (ii) the oxidation of organics with H_2O_2 . The hydrogen peroxide decomposition was studied in pHs varying from 5 up to 14. The results obtained showed an increase of the peroxide decomposition rate with the increase of the pH. The oxidation of methylene blue was strongly promoted by the presence of the bases studied. The reaction mechanism is discussed in terms of a reaction between $\cdot OH$ and H_2O_2 generating $\cdot OOH$. The $\cdot OH$ species, in this mechanism, reduce the H_2O_2 generating the $\cdot OH$ and $\cdot OOH$ radicals.

Introdução

O peróxido de hidrogênio tem sido um dos oxidantes mais utilizados no tratamento de águas devido à sua disponibilidade, fácil manipulação e custo relativamente baixo [1-8]. No entanto, o peróxido de hidrogênio, quando utilizado sozinho, não é capaz de oxidar de forma eficiente compostos orgânicos. Vários trabalhos descritos na literatura têm utilizado o peróxido de hidrogênio em presença de catalisadores ou ativadores, como por exemplo, o sistema Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) [9-14] ou sistemas utilizando H_2O_2/UV [15]. Estes sistemas apesar de mostrarem altas atividades apresentam várias desvantagens. O sistema Fenton demanda grandes quantidades de Fe^{2+} , opera em pH próximo a 3, que após a neutralização formam-se grandes quantidades de lodo - $Fe(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ - que deve ser tratado, aumentado assim mais uma etapa no processo. Os processos que utilizam radiação UV mostram a desvantagem de

necessitar instalações especiais com alto custo operacional.

Neste trabalho estudou-se o efeito catalítico de algumas bases simples como NaOH, CaO e MgO para a geração de radicais livres, *in situ*, a partir do peróxido de hidrogênio. Os radicais livres, principalmente os radicais hidroxila, são altamente oxidantes, e foram utilizados para a oxidação de matéria orgânica em meio aquoso. Como contaminante orgânico modelo foi utilizado o corante azul de metileno.

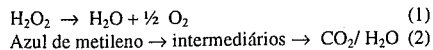
Experimental

A decomposição do peróxido de hidrogênio foi estudada através da medida da formação do O_2 gasoso. Medidas típicas foram realizadas a partir de 7 mL de solução de H_2O_2 ($2,7 \text{ mol L}^{-1}$) e bases para produzir pH entre 7 e 14 sob agitação constante e temperatura de 25 ± 1 °C. A oxidação do azul de metileno ($0,05 \text{ g L}^{-1}$) a 25 ± 1

°C com H₂O₂ (2,7 mol L⁻¹) foi monitorada, através do desaparecimento da cor, via UV/Vis (Varian Cary 50 Conc).

Resultados e Discussão

Duas reações foram estudadas utilizando bases como catalisadores: (i) a decomposição do H₂O₂ para O₂ (Equação 1), e (ii) a oxidação do corante azul de metileno por H₂O₂ (Equação 2).



Decomposição do peróxido de hidrogênio

A Figura 1 mostra a decomposição do peróxido de hidrogênio estudada em concentrações de OH⁻ que variaram de 1,00 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ (pH 5) a 0,91 mol L⁻¹ (pH 14).

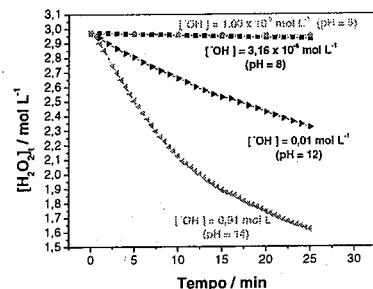


Figura 1. Decomposição do peróxido de hidrogênio em presença de diferentes quantidades de NaOH.

Podem ser observados que a concentração de OH⁻ influencia diretamente na decomposição de peróxido. O aumento da concentração de OH⁻ até 0,91 mol L⁻¹ aumenta fortemente a velocidade de decomposição do H₂O₂.

O comportamento linear dos gráficos de decomposição [H₂O₂] versus tempo, nos primeiros 10 minutos de reação sugerem que, sob as condições experimentais utilizadas, a velocidade inicial de decomposição do H₂O₂ (V_{H₂O₂}) tem uma dependência de ordem zero em relação à concentração de H₂O₂, V_{H₂O₂} = k_{H₂O₂}[H₂O₂]⁰. Após 10 min de reação observa-se um significativo desvio do comportamento cinético de ordem zero.

Oxidação do corante azul de metileno utilizando NaOH

O corante azul de metileno foi utilizado como molécula modelo nos estudos de oxidação de matéria orgânica na presença de NaOH. A oxidação do corante foi monitorada através de medidas de absorção no UV/Vis. A Figura 2 mostra as mudanças no espectro UV/Vis do corante azul de metileno em pH 14 ([OH⁻] = 0,60 mol L⁻¹), por um período de 60 min. Observa-se que as bandas de absorção nos comprimentos 615 e 665, diminuem gradativamente ao longo do tempo, até praticamente desaparecerem em 60 min, quando a solução já se apresenta incolor.

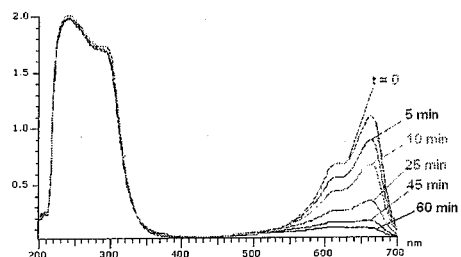


Figura 2. Espectros no U.V./vis do corante azul de metileno (0,05 g L⁻¹) em pH 14 ([OH⁻] = 0,60 mol L⁻¹) com H₂O₂ obtidos em diferentes tempos de reação.

A oxidação do azul de metileno foi realizada em diferentes concentrações de OH⁻, através de medidas no comprimento de onda de absorção máxima (λ_{máx} 662 nm), até 30 min de reação. A Figura 3 mostra o acompanhamento cinético desta reação, onde é possível observar que o aumento da concentração de OH⁻ até 5,3 x 10⁻³ mol L⁻¹, favorece a descoloração do corante.

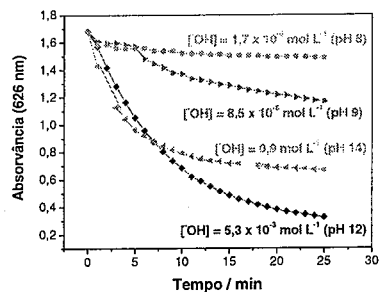


Figura 3. Oxidação do azul de metileno com H₂O₂ em diferentes concentrações de OH⁻.

O tratamento cinético dos dados, nos primeiros minutos de reação como mostra a Figura 4, indicam que a velocidade de descoloração (V_{desc}) é de primeira ordem

em relação à concentração do azul de metileno, V_{desc} = k_{desc} [azul de metileno]¹.

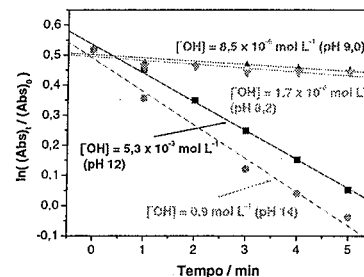


Figura 4. Tratamento cinético de primeira ordem para a oxidação do azul de metileno em diferentes quantidades de NaOH.

A partir das Figuras 1 e 4 foram calculadas as constantes de velocidade para a decomposição do H₂O₂ (k_{H₂O₂}) e de oxidação do azul de metileno (k_{desc}), nas diferentes concentrações de OH⁻. Observa-se na Figura 5 que a k_{H₂O₂} aumenta de 1,04 x 10⁻³ mol L⁻¹ min⁻¹ para 88 x 10⁻³ mol L⁻¹ min⁻¹ em concentrações de OH⁻ de 1,0 x 10⁻⁵ e 0,91 mol L⁻¹, respectivamente. É importante ressaltar que durante as reações o pH não se altera significativamente, permanecendo praticamente o mesmo valor após as reações. Para as reações de oxidação do corante azul de metileno, também observa-se um aumento nas constantes de velocidade de 1,3 x 10⁻² min⁻¹ até 11,1 x 10⁻² min⁻¹ para concentrações de OH⁻ de 1,7 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ até 5,3 x 10⁻³ mol L⁻¹, respectivamente.

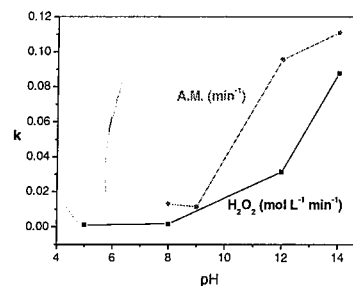


Figura 5. Constantes de velocidade de oxidação do azul de metileno e decomposição do H₂O₂ para diferentes concentrações de NaOH.

A reação de oxidação de corante azul de metileno foi realizada também na presença de bases mais fracas tais como MgO e CaO (Figura 6). Observa-se que as bases

fracas são menos ativas para a descoloração do azul de metileno com H₂O₂.

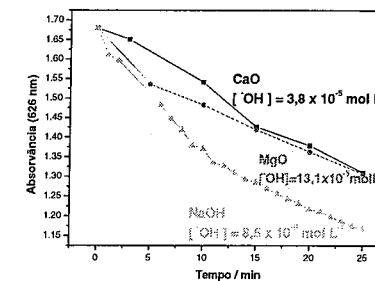


Figura 6. Comparação da Oxidação do azul de metileno com H₂O₂ utilizando bases fracas.

Proposta de Mecanismo de Reação

A partir destes resultados, pode-se propor um mecanismo onde a base atua como um catalisador para a geração de radicais a partir de H₂O₂ (Figura 7). Neste mecanismo, a base desprotona o peróxido de hidrogênio para formar o íon hidroperóxido, HO₂⁻, que posteriormente pode reduzir uma molécula de H₂O₂, para formar os radicais *OH e *OOH. Estes radicais, altamente oxidantes, podem atacar qualquer molécula orgânica presente no meio, num processo de oxidação.

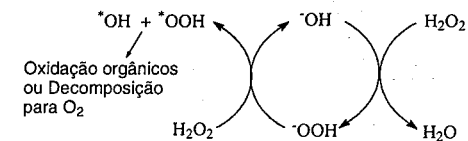
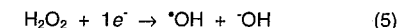
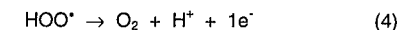
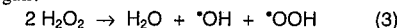


Figura 7. Mecanismo de formação dos radicais livres a partir do peróxido de hidrogênio, em meio básico.

Outra reação competitiva que ocorre é a decomposição do H₂O₂ para formação de O₂. Embora o mecanismo de decomposição de H₂O₂ seja complexo uma proposta simples pode ser feita com base nos dados obtidos. Este processo pode ser representado pelas equações 3-5 a seguir:



Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que o sistema baseado em $H_2O_2/ \cdot OH$ é altamente ativo para a oxidação de contaminantes orgânicos, provavelmente devido à formação de radicais livres altamente oxidantes. Para a formação desses radicais livres a partir do peróxido de hidrogênio é proposto um mecanismo, em que a base atua como um catalisador. Este processo avançado de oxidação baseado em bases é completamente inédito na literatura e deve ser estudado em mais detalhes para investigar sua viabilidade em processos de tratamento de efluentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e PROGRAD/UFGM, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Degussa Corporation. Environmental Uses of Hydrogenperoxide, Allendale, N.J.
2. Chem. Mark. Re. 213 (1978) 9
3. C. A Geisler, C. Chin, and G. Hicks, Eng. Bull. Purdue Univ. Eng. Ext. Serv. 140 (1973) 897.
4. J. W. Haskins, Jr., DuPont Innovation 5 (1973) 6.
5. W. H. Kibbel, Jr., C. W. Raleigh and J. S. Shaperd, Eng. Bull. Purdue Univ. Eng. Ext. Ser. 141 (1972) 824
6. W. H. Kibbel, Jr., Ind. Water Eng. 13 (4), 6 (1976)
7. W. G. Strunk, Treat. Disposal Ind. Waste Wasters Residues Proc. Natl. Conf. 119 (1977).
8. L'air Liquide, Department Chimique, H_2O_2 , Antipollution Clean Technology, Paris, France.
9. C.P.Huang, C.Dong, Z.Tang, Waste Mgmt. 13 (1993) 361-377.
10. M. Kitis, C. D. Adams, G. T. Daigger. Wat. Res. 33 (1999) 2561.
11. J. Yoon, Y. Lee, S. Kim. Wat. Sci Technol. 44 (2001) 15.
12. M. C. Lu, C. J. Lin, C. H. Liao, W. P. Ting, R. Y. Huang. Wat. Sci. Technol. 44 (2001) 327.
13. J.X. Ravikumar, M.D. Gurool, Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 394.
14. R.J. Bigda, Chem. Eng. Prog. 91 (1995) 62.
15. Waste Hazards. Mater. 10 (1993) 107-109.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidação parcial do etanol sobre catalisadores à base de Fe e Mo

Oscar W. Perez-Lopez^{1*}, Diego M. Silveira¹

¹ Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Luiz Englert s/n, CEP 90040-040, Porto Alegre - RS - Brasil, email: perez@eng.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foi estudada a reação de oxidação parcial do etanol sobre catalisador à base de Fe-Mo. Foram realizados ensaios em atmosfera inerte e oxidante variando-se a temperatura de reação, a razão oxigênio/etanol e o tempo de residência. Foi estudada também a influência de diferentes proporções água/etanol na alimentação durante a oxidação parcial do etanol. Os ensaios foram realizados em reator tubular com análise cromatográfica em linha. Os resultados obtidos mostram que a conversão em atmosfera oxidante é superior à obtida em atmosfera inerte, sendo que o principal produto da oxidação parcial é o acetaldeído. Aumentando a proporção oxigênio/etanol aumenta a conversão para acetaldeído, enquanto que alimentações contendo proporções crescentes de água inibem a formação de eteno e éter etílico. Os ensaios com tempo de residência variável indicam que a partir de uma determinada condição o eteno produzido pode ser oxidado para acetaldeído, aumentando a seletividade para este produto.

In this work it was studied the catalytic partial oxidation of ethanol on Fe-Mo catalyst. Runs were carried out in inert and oxidizing atmosphere at different reaction temperatures, oxygen/ethanol ratios and residence times. It was also studied the influence of different ratios water/ethanol in the feeding during the partial oxidation of ethanol. The runs were carried out in a tubular reactor with on line gas chromatography analysis. The results show that the conversion in oxidizing atmosphere is higher to the obtained in inert atmosphere and acetaldehyde is the main product of the partial oxidation. Increasing the oxygen/ethanol ratio increases the conversion to acetaldehyde, while feedings containing increasing proportions of water inhibit ethylene and ethyl ether production. Results with variable residence time indicate that starting from a specified condition the ethylene produced it can be oxidized to acetaldehyde, increasing the selectivity for this product.

Introdução

As reações de oxidação parcial por seu caráter exotérmico geram calor, o qual pode ser aproveitado como energia para produzir vapor, por exemplo. Estas reações podem também ser acopladas com reações endotérmicas, visando uma integração energética.

A conversão catalítica do etanol tem sido bastante estudada nos últimos anos, principalmente para a produção de gás de síntese ou hidrogênio (1-10). Fierro et al (11) mostram que a reforma oxidativa do etanol favorece a produção de hidrogênio, enquanto que alguns autores apresentam a oxidação parcial de etanol como possível rota para a obtenção de acetato de etila (12).

Zhang et al. (13) estudaram a influência do suporte na oxidação do etanol sobre óxido de molibdênio e verificaram que a reatividade deste óxido é maior quando suportado sobre TiO_2 . Recentemente Idriss e Seebauer (14) utilizando um série de óxidos, apresentam dados da

reação do etanol em atmosfera oxidante, mostrando o acetaldeído como principal produto.

Como pode ser visto, os dados encontrados na literatura sobre a oxidação do etanol são escassos.

Catalisadores à base de ferro e molibdênio apresentam propriedades oxidantes, sendo utilizados industrialmente na produção de formaldeído através da oxidação do metanol. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a oxidação parcial do etanol sobre catalisadores à base de ferro e molibdênio, através da avaliação da influência de parâmetros de operação como temperatura, composição e tempo de residência.

Experimental

Os ensaios foram realizados com catalisador comercial à base de ferro e molibdênio. As medidas de atividade catalítica foram realizadas em um reator tubular de leito fixo que dispõe de uma região de pré-aquecimento (15). A vazão dos reagentes líquidos foi ajustada através de

bombas dosadoras tipo seringa. Os gases utilizados no reator (nitrogênio e ar sintético) foram alimentados através de controladores de fluxo mássico. A análise dos produtos foi efetuada em um cromatógrafo (Varian 3600) em linha, com detectores de condutividade térmica e ionização de chama, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste. Os ensaios foram realizados no intervalo de temperatura entre 200 e 400°C, razão molar oxigênio/etanol entre 0,5 e 3 e tempos de residência entre 1 e 10 g.h/ml.

Para a alimentação do agente oxidante (ar sintético) foram consideradas misturas etanol-ar pobres no agente oxidante. Além disso, todos os ensaios foram realizados abaixo da temperatura de auto-ignição do etanol.

Resultados e Discussão

Influência da atmosfera e temperatura de reação

Na Figura 1 tem-se os resultados dos ensaios realizados em atmosfera inerte, utilizando nitrogênio como gás de arraste. Na Figura 2 apresenta-se os resultados da reação de oxidação parcial, isto é, em atmosfera oxidante.

A partir destas duas figuras podem ser feitas as seguintes observações:

- a conversão do etanol é muito maior em atmosfera oxidante (oxidação parcial) do que em atmosfera inerte;
- os principais produtos da reação em atmosfera inerte são hidrocarbonetos entre C1 e C4, principalmente eteno (Fig. 1);
- o principal produto da oxidação parcial é o acetaldeído (Fig. 2);
- na oxidação parcial, o eteno corresponde praticamente à totalidade de hidrocarbonetos C1-C4 (Fig. 2)

A diferença de atividade pode ser evidenciada comparando-se os dados na temperatura de 250°C. Enquanto a reação em atmosfera inerte resultou numa conversão de 11%, a reação de oxidação parcial fornece uma conversão de 88%. Além disso, a reação em atmosfera oxidante proporcionou maior quantidade de acetaldeído e menor quantidade de hidrocarbonetos C1-C4, incluindo eteno, em todo o intervalo de temperatura.

Os hidrocarbonetos C1-C4 formados na reação em atmosfera inerte, além do eteno, foram produtos da decomposição do etanol como o metano ou produtos da própria dimerização do eteno (C4). Além disso, o propeno pode ser obtido a partir da acetona formada, conforme sugerem Bussi et al. (16).

Além dos hidrocarbonetos C1-C4, outros produtos formados em menor quantidade foram acetona, éter etílico e acetato de etila, apresentados na parte inferior das Figuras 1 e 2, com símbolos vazados.

Nota-se que na oxidação parcial, Figura 2, os produtos éter etílico e acetato de etila atingiram um máximo a 250°C, enquanto que a produção de acetona se deu somente em temperaturas elevadas (400°C).

Tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante a formação de acetona vem acompanhada de uma diminuição da produção de eteno, mostrando que a desidratação de eteno é inibida na formação de acetona.

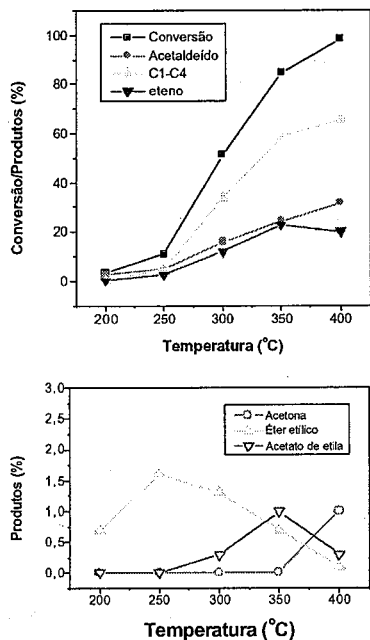
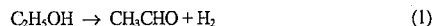


Figura 1. Influência da temperatura de reação na conversão do etanol e nos produtos formados para a reação realizada em atmosfera inerte (tempo de residência = 1 g.h/ml).

A produção de acetaldeído em atmosfera inerte deve-se somente à reação de desidrogenação do etanol:



Por outro lado, quando a reação é realizada em atmosfera oxidante, além da reação (1) a produção de acetaldeído é obtida também por oxidação parcial através da reação:



A presença de eteno deve-se à desidratação do etanol:



Os resultados obtidos em atmosfera oxidante (Fig. 2) indicam que a produção de acetaldeído pela reação (2) ocorre em maior proporção comparada com a reação (1). Este fato fica evidenciado não somente pela diferença de atividade, quando comparada com a reação em atmosfera inerte, mas também porque os produtos da oxidação parcial apresentaram uma quantidade significativa de água proveniente da reação (2). A água presente nos produtos da oxidação parcial não poderia ser atribuída à desidratação do etanol, uma vez que a reação em atmosfera oxidante produz quantidades menores de eteno (Fig. 2).

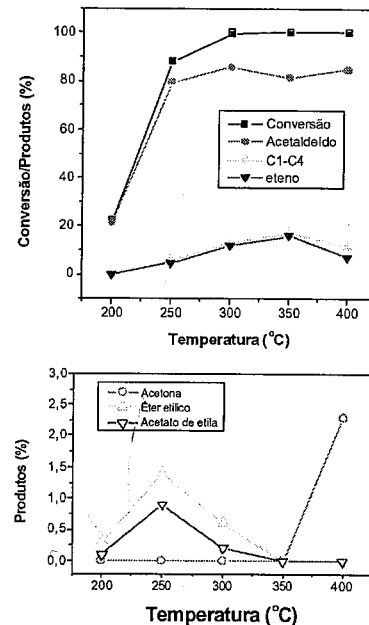


Figura 2. Influência da temperatura de reação na conversão do etanol e nos produtos formados em atmosfera oxidante (razão molar oxigênio/etanol=0,5 e tempo de residência = 1 g.h/ml).

A Figura 3 ilustra bem a diferença de atividade entre os ensaios realizados em atmosfera inerte ou oxidante. Verifica-se que a curva de produção de hidrogênio em atmosfera inerte tem comportamento similar à curva de acetaldeído da Figura 1. Por outro lado, nota-se que o hidrogênio produzido em atmosfera oxidante varia muito pouco com a temperatura de reação, diferentemente da curva de acetaldeído da Figura 2, mostrando que o acetaldeído proveniente da desidrogenação é menor comparado com o proveniente da oxidação parcial.

Uma comparação da quantidade relativa de água obtida nos dois ensaios (atmosfera inerte e oxidante), confirma a hipótese do acetaldeído ser principalmente produzido por oxidação parcial do etanol. Cabe salientar que a diferença na quantidade de água produzida seria maior, se fosse descontada a água proveniente da desidratação, uma vez que a reação em atmosfera inerte produz mais eteno. Cabe destacar também que para temperaturas acima de 350°C os resultados da oxidação parcial mostraram que ocorre formação de óxidos de carbono.

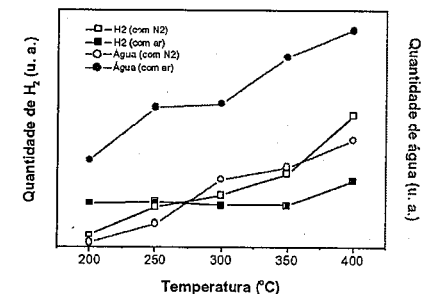


Figura 3. Proporções de água e hidrogênio produzidas, em função da temperatura de reação, para a reação em atmosfera inerte (com N₂) ou oxidante (com ar).

Influência da razão molar oxigênio/etanol.

A Figura 4 mostra os resultados dos ensaios realizados a 250°C variando-se a razão molar O₂/etanol na mistura alimentada ao reator. Observa-se que a quantidade de etanol nos produtos diminui com o aumento da razão molar O₂/etanol, resultando num aumento significativo da conversão de 41 para 84%, enquanto que o percentual de acetaldeído nos produtos aumenta de 34,6 para 76,2%. Os outros produtos da reação não sofreram influência

significativa da variação da composição da mistura reacional, exceto o acetato de etila que aumenta de 0,3 % para 1,8 % quando aumenta-se a razão molar O_2 /etanol. Este acréscimo seria resultante da contribuição da reação de dimerização oxidativa do etanol, através da reação:



Os resultados mostram um aumento expressivo da conversão de etanol para acetaldeído com o aumento da concentração de oxigênio na mistura reacional. Uma vez que a quantidade de eteno permaneceu praticamente constante e a quantidade de água nos produtos (não apresentada) aumentou com o aumento da razão molar O_2 /etanol, o aumento expressivo na conversão do etanol para acetaldeído é atribuído, conforme comentado anteriormente, à oxidação parcial do etanol para a produção de acetaldeído, pela reação (2). Em outras palavras, com o excesso de oxigênio alimentado ocorre a desidrogenação oxidativa do etanol.

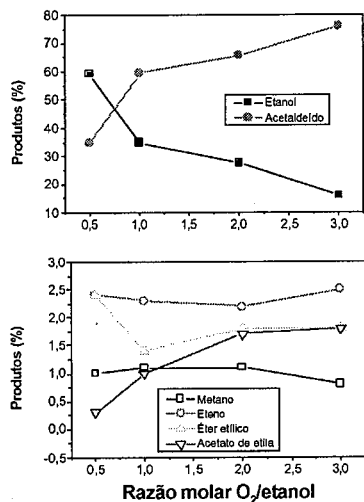


Figura 4. Influência da razão molar oxigênio/etanol alimentada ao reator para a reação a 250°C e tempo de residência de 1 g.h/ml.

No entanto, é de se esperar que o aumento da quantidade de oxigênio na carga influencie na formação de óxidos de carbono (CO_x). A análise dos produtos pelo detector de condutividade térmica mostra que efetivamente ocorre um aumento da quantidade de óxidos de carbono nos produtos, com o aumento da razão oxigênio/etanol, resultantes da oxidação parcial e total do etanol. Este aumento foi aproximadamente linear, assim a quantidade de CO_x para a condição O_2 /etanol=3 é aproximadamente 3 vezes maior do que para a condição O_2 /etanol=1.

Influência da razão molar água/etanol na carga.

Os ensaios apresentados anteriormente (Figs. 1 a 4) foram realizados com etanol puro. Tendo-se em vista que o etanol obtido por fermentação é uma solução aquosa, os ensaios a seguir foram realizados com diferentes razões molares água/etanol na carga alimentada ao reator. A Figura 5, apresenta os resultados destes ensaios, realizados a 250°C com tempo de residência e razão molar oxigênio/etanol constantes.

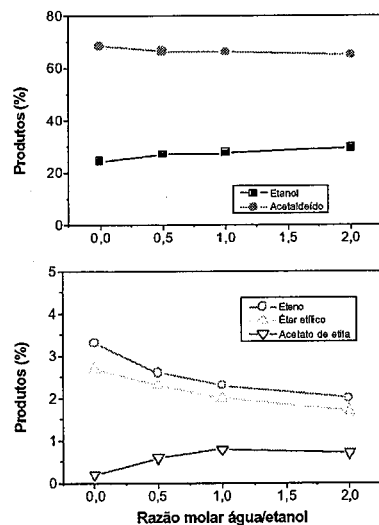
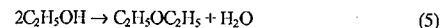


Figura 5. Influência da proporção molar água/etanol alimentada ao reator ($T=250^\circ C$ e razão oxigênio/etanol=1).

Os resultados mostram que conversão de etanol e, conseqüentemente, a produção de acetaldeído diminuem ligeiramente com o aumento de teor de água na alimentação. Além disso, simultaneamente ocorre uma ligeira diminuição da quantidade de eteno produzida, como conseqüência do deslocamento do equilíbrio da reação (3) pelo excesso de água presente na mistura reacional. Pelo mesmo motivo, a quantidade de éter etílico também diminui com o aumento da razão molar água/etanol, pois este é formado pela desidratação intermolecular do etanol:



Estes resultados mostram que oxidação parcial do etanol poderia ser conduzida utilizando-se cargas aquosas de etanol, isto é, não seria preciso a etapa de purificação da carga (concentração), realizada geralmente por destilação, diminuindo assim os custos de operação sem alterar significativamente os resultados.

Evidentemente a pouca influência da quantidade de água na carga deve-se ao fato dos produtos da reação produzirem quantidades expressivas de água, principalmente pela oxidação parcial do etanol para acetaldeído e, em menor proporção, pela desidratação do etanol para eteno e éter etílico e pela formação de óxidos de carbono.

Influência do tempo de residência.

A Figura 6 mostra os resultados dos ensaios realizados a 250°C variando-se o tempo de residência. Para este ensaio utilizou-se uma massa de catalisador de 1 g. Nota-se que nestas condições a conversão de etanol permanece praticamente constante, próximo a 100%, pois a máxima quantidade de etanol registrada nos produtos foi de 1%, para o menor tempo de residência. Observa-se que para tempos de residência entre 2 e 10 g.h/ml a distribuição dos produtos acetaldeído e eteno não é afetada significativamente. Entretanto para o menor tempo de residência, ou maior velocidade espacial, observa-se uma influência significativa nestes produtos. Nota-se que nesta condição ocorre um aumento expressivo de eteno e ao mesmo tempo a quantidade de acetaldeído é muito menor do que nas outras condições, indicando uma relação entre estes dois produtos.

Tendo-se em vista que todas as condições foram mantidas constantes, exceto o tempo de residência, é plausível considerar que para tempos de residência de 2 g.h/ml ou maiores ocorre o favorecimento da oxidação do eteno para acetaldeído através da reação:



Os resultados mostram que esta reação requer de um tempo de residência relativamente alto e que para tempos de contato menores que 2 g.h/ml a oxidação de eteno para acetaldeído é desfavorecida, diminuindo a seletividade para este produto.

Com relação aos outros produtos formados, observa-se um ligeiro aumento na quantidade de éter etílico com o aumento do tempo de residência, enquanto que a formação de acetato de etila tem comportamento inverso.

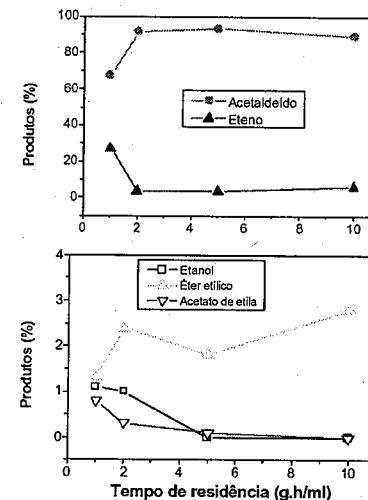


Figura 6. Influência do tempo de residência na reação a 250°C e razão molar oxigênio/etanol=1.

Os resultados apresentados neste trabalho mostram uma alternativa interessante para a produção de acetaldeído a partir da oxidação do etanol. Industrialmente o acetaldeído é produzido por catálise homogênea pelo processo Wacker através da oxidação do eteno em fase líquida, com regeneração contínua do catalisador cloreto de paládio.

Na oxidação parcial do etanol não haveria necessidade de uso de ácido, solventes, recuperação do catalisador, etc., inerentes a processos heterogêneos e, além disso, seria utilizada uma matéria-prima renovável e abundante no país. Por outro lado, a reação em atmosfera oxidante minimiza a formação de coque.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a produção de acetaldeído em atmosfera oxidante apresenta uma série de vantagens em relação à reação em atmosfera inerte. A oxidação parcial do etanol sobre catalisador Fe-Mo produz acetaldeído em quantidade superior e com alta seletividade, em razão da desidrogenação oxidativa do etanol e a oxidação do eteno favorecer a produção de acetaldeído. A reação em atmosfera inerte produz principalmente hidrocarbonetos contendo até 4 carbonos (C1-C4).

A água produzida na oxidação parcial do etanol para acetaldeído, inibe a formação de eteno. Os testes realizados com diferentes proporções água/etanol na carga mostraram que a reação poderia ser conduzida com cargas aquosas de etanol sem alterar significativamente a conversão. Além disso, o excesso de água alimentada diminui a formação de eteno e éter etílico.

A quantidade de oxigênio alimentada ao reator influencia fortemente na conversão do etanol para acetaldeído. Proporções oxigênio/etanol abaixo de 1 inibem a produção de óxidos de carbono.

Os ensaios com tempo de residência variável mostraram que as quantidades de acetaldeído e eteno nos produtos estão correlacionadas. Para um tempo de residência maior ou igual a 2 g.h/ml o eteno é transformado em acetaldeído por oxidação parcial.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. J. Akande; R. O. Idem; A. K. Dalai *Applied Catalysis A*, 2005, 287, 159.
2. J. Comas; F. Mariño; M. Laborde, N. Amadeo *Chem. Eng. Journal* 2004, 98, 61.
3. O. W. Perez-Lopez; D. M. Silveira, In XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, CD.
4. F. Mariño; G. Baronetti; M. Jobbagy; M. Laborde *Applied Catalysis A* 2003, 238, 41.
5. S. Freni; S. Cavallaro; N. Mondello; L. Spadaro; F. Frusteri *Catal. Comm.* 2003, 4, 259
6. A. N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios *Catalysis Today* 2002, 75, 145.
7. S.R. Segal; K. B. Anderson; K. A. Carrado; C. L. Marshall *Applied Catalysis A*, 2002, 231, 215.
8. F. Auprête; C. Descorme; D. Duprez *Catal. Comm.* 2002, 3, 263.
9. V.V. Galvita; G.L. Semin; V. D. Belyaev; V. A. Semikolenov; P. Tsiakaras; V. A. Sobyenin *Applied Catalysis* 2001, 220, 123.

10. F. J. Mariño; E. G. Cerrolla; S. Duhalde; M. Jobbagy; M. A. Laborde *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, 23, 1095.
11. V. Fierro; V. Klouz; O. Akdim, C. Mirodatos *Catalysis Today* 2002, 75, 141.
12. K. Inui; T. Kurabayashi; S. Sato *Applied Catalysis A* 2002, 237, 53.
13. W. Zhang; A. Desikan; S. T. Oyama *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 14468.
14. H. Idriss; E.G. Seebauer *J. Mol. Catal. A* 2000, 152, 201
15. O. W. Perez-Lopez; N. R. Marcilio. *Quim. Nova*, 2003, 26, 281.
16. J. Bussi; S. Parodi; B. Irigaray; R. Kieffer *Appl. Catal. A* 1998, 172, 117



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidação Seletiva de Benzeno a Fenol Utilizando Catalisadores Metaloporfirínicos.

Mara H. N. Olsen^{1*}, Liliane P. Andrade², G. C. Salomão¹, C. Fernandes³, A. Horn Jr.³, L. Cardozo-Filho², O. A. C. Antunes¹

¹Departamento de Química Inorgânica, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; ²Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá, PR; ³Laboratório de Ciências Químicas, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ; *mara@iq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Resumo – Complexos tetrafenilporfirínicos (5,10,15,20 *meso*-tetrafenilporfirina, TPP) de cobre (II) [Cu^{II}(TPP)] e de ferro(III) [Fe^{III}(TPP)Cl], foram investigados como catalisadores na oxidação direta de benzeno a fenol, utilizando-se hidroperóxido de *tert*-butila e peróxido de hidrogênio, em fase líquida. Os catalisadores foram sintetizados por metodologias já descritas na literatura e caracterizados por uma variedade de técnicas aqui apresentadas. O sistema catalítico mais promissor foi [Fe^{III}(TPP)Cl] com peróxido de hidrogênio, em acetonitrila. Vários parâmetros reacionais tais como, razão molar substrato:oxidante, concentração do catalisador e temperatura reacional foram estudados. O efeito do oxidante e o papel do solvente são abordados neste trabalho.

Abstract – Tetraphenylporphyrin (5,10,15,20 *meso*-tetraphenylporphyrin, TPP) complexes containing copper (II), [Cu^{II}(TPP)] and iron (III), [Fe^{III}(TPP)Cl], have been investigated as catalysts in the direct oxidation of benzene to phenol, utilizing *tert*-butyl hydroperoxide and hydrogen peroxide, in liquid phase. The catalysts have been prepared by methods described in the literature and have been characterized by a variety of methods, presented in this work. The most promising catalytic system was [Fe^{III}(TPP)Cl] with hydrogen peroxide, in acetonitrile. Various reaction parameters such as molar ratio of benzene:oxidant, catalyst concentration and reaction temperature have been studied. The effect of oxidant and the role of solvent are discussed in the present work.

Introdução

O fenol é um importante insumo da indústria química de base, sendo o segundo principal derivado do benzeno em volume de consumo (1). A produção mundial em 1996 chegou a alcançar o índice de 4,9. 10⁶ ton (2).

Mais de 90% da produção industrial de fenol é realizada usando o processo Hock (3) no qual o benzeno é alquilado a iso-propilbenzeno (cumeno), o qual é oxidado a hidroperóxido de cumeno que, posteriormente, sofre clivagem em meio ácido para produzir fenol e acetona.

A oxidação de benzeno a fenol é de grande interesse não só para a indústria química como também do ponto de vista puramente científico (4). Embora o processo de oxidação direta seja um rota mais econômica, somente os processos indiretos são empregados industrialmente e as razões para isso se concentram no fato de que a oxidação do fenol ocorre mais facilmente que a do benzeno e todos

os passos do processo indireto apresentam seletividade acima de 90% (5, 6).

A hidroxilação direta em fase líquida do benzeno começou a ser citada na literatura por Dixon e Norman (7) usando o sistema sulfato ferroso-H₂O₂ (reagente Fenton) e em 1995 Baciocchi e colaboradores publicaram a oxidação de aromáticos como benzeno utilizando como catalisadores compostos porfirínicos de ferro (8).

Metaloporfirinas sintéticas são amplamente utilizadas como compostos modelos para mimetizar a atividade de monooxigenases dependentes do citocromo P-450 (9) e entre os doadores de oxigênio, os quais são aptos a ativar estes sistemas na oxidação de compostos orgânicos, o peróxido de hidrogênio e hidroperóxido de *tert*-butila merecem destaque (4, 8, 10).

O nosso grupo de pesquisa desenvolve trabalhos sobre oxidação de hidrocarbonetos utilizando catalisadores metaloporfirínicos (11-13). Neste contexto o trabalho em

questão é pioneiro e visa avaliar a possibilidade da utilização de catalisadores tetrafenilporfirínicos de ferro e cobre na oxidação direta do benzeno em fase líquida, utilizando-se peróxido de hidrogênio (30% em água) e hidroperóxido de terc-butila (70% em água) como agentes oxidantes e acetonitrila como solvente, em condições ambientes (temperatura e pressão).

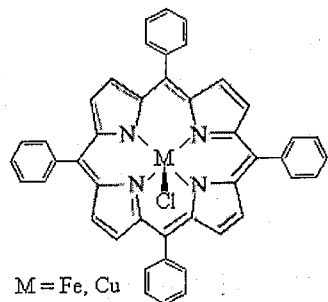


Figura 1. Estrutura genérica dos complexos 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina de Ferro(III) ou Cu(II), [Fe^{III}(TPP)Cl] ou [Cu^{II}(TPP)].

Experimental

Materiais

A menos que estritamente necessário, os reagentes e solventes foram utilizados sem tratamento prévio. A pureza do substrato e a presença de produtos de oxidação foram verificadas por cromatografia gasosa. H₂O₂ (30% em água) e hidroperóxido de terc-butila (TBHP, 70% em água) foram estocados a 5°C e tiveram suas concentrações determinadas por iodometria.

Preparação dos Catalisadores

Inicialmente procedeu-se a síntese do ligante 5,10,15,20 meso-tetrafenilporfirina (H₂TPP) (Figura 1) de acordo com o método descrito por Adler e colaboradores (14). A complexação com cobre seguiu metodologia proposta por Fleischer e colaboradores (15) na qual o sal [CuCl₂].2H₂O foi refluxado com anidrido acético e o ligante H₂TPP, em ácido acético. A complexação com ferro foi realizada mediante refluxo do sal [Fe(OH₂)₆](Cl₃) dissolvido em metanol, com o ligante H₂TPP, em clorofórmio. Ambas as reações de complexação foram acompanhadas por espectrofotometria.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por análise elementar (C, H, N), espectroscopia de infravermelho e eletrônica. Os resultados obtidos corroboram com aqueles relatados na literatura (15-18).

Os resultados obtidos a partir da análise elementar sugerem as seguintes fórmulas moleculares: C₄₄H₂₈N₄FeCl e C₄₄H₂₅N₄Cu, respectivamente para os complexos de Ferro e de Cobre, sendo estas compatíveis com as estruturas apresentadas na literatura (17,18).

De modo geral, a espectroscopia no infravermelho para os dois complexos possui algumas semelhanças, como o fato de que as principais bandas de absorção aparecem em frequências abaixo de 1600 cm⁻¹, como a banda 1596 cm⁻¹ a qual é característica de complexos tetrafenilporfirínicos (TPP) (19,20). O complexo de ferro foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer, a qual confirmou a presença de Fe(III) alto spin, com parâmetros δ de 0,29 mm s⁻¹ e ΔE_Q igual a 0,67 mm s⁻¹. O Espectro Eletrônico para o complexo [Fe^{III}(TPP)Cl] apresentou banda Soret em 417nm (ε = 11x10⁴ M⁻¹ cm⁻¹) e bandas típicas entre 500 e 700 nm, atribuídas à espécies Fe(III)porfirinas (21, 25, 26). O complexo [Cu^{II}(TPP)] apresentou bandas características com Soret em 414 nm (ε = 19,8x10⁴ M⁻¹ cm⁻¹) seguida das bandas em 538 nm e 614 nm, as quais são atribuídas a bandas d-d, conforme esperado (18).

Oxidação do Benzeno

Inicialmente as reações foram realizadas em balão de 50 mL, selado com tampa de borracha, à temperatura ambiente. O substrato (0,77 M) foi adicionado à uma solução contendo o catalisador (7,0x10⁻⁴M) dissolvido em acetonitrila, e então foi adicionado o agente oxidante. No tempo final (2 e 24 h) adicionou-se bissulfato de sódio para parar a reação. Separou-se a fase orgânica e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa. Detalhes do método analítico foram descritos por Ishida e colaboradores, 1999 (21) assegurando que produtos mais pesados não tenham sido formados durante a reação. Para cálculo do rendimento considerou-se apenas a formação de fenol, e o número de turnover foi definido em termos de número de moles de fenol formado por mol de catalisador.

Resultados e Discussão

Catalisadores de Cu(II) são descritos como altamente eficientes na oxidação de compostos aromáticos em fase líquida, porém, o rendimento de fenol decresce dramaticamente com o tempo de reação, indicando que a reação acontece via formação de radicais intermediários (22). Com o objetivo de comparar o desempenho dos catalisadores [Cu^{II}(TPP)] e [Fe^{III}(TPP)Cl] e verificar se o catalisador de ferro apresentava o mesmo comportamento que o de cobre, foram realizadas reações iniciais em acetonitrila e tempo reacional de 2 h e 24 h, de acordo com a Tabela 1.

Primeiramente, a acetonitrila foi escolhida como meio reacional, sendo apontada na literatura como o solvente que fornece os melhores resultados de rendimento de

oxidação do benzeno. Isto se deve a participação da acetonitrila na formação de intermediários reativos com o oxidante (principalmente o H₂O₂), formando um oxidante mais ativo e responsável pela formação do fenol (23).

Tabela 1. Oxidação direta do benzeno catalisada por [Fe^{III}(TPP)Cl] e [Cu^{II}(TPP)Cl], em acetonitrila, 30°C e 2 h.

Oxidante	catalisador	Rendimento de fenol (%)	Turnover
H ₂ O ₂	[Cu ^{II} (TPP)Cl]	0,24 (0,51) ^a	2,64 (5,61)
TBHP	[Cu ^{II} (TPP)Cl]	0,27 (0,33) ^a	2,97 (3,63)
H ₂ O ₂	[Fe ^{III} (TPP)Cl]	1,61 (17,70) ^a	17,71 (194,7)
TBHP	[Fe ^{III} (TPP)Cl]	nd (nd) ^a	nd

nd - não detectado
Razão substrato/catalisador/oxidante: 1100/1/1100.
^a Resultados obtidos em 24 h de reação.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que o composto [Cu^{II}(TPP)] apresentou menor rendimento, contudo foi o único a exibir alguma atividade catalítica durante o emprego do hidroperóxido de terc-butila como agente oxidante. Fazendo-se uma comparação em termos do número de turnover, o complexo de ferro se faz mais indicado ao objetivo do trabalho, desde que aliado ao agente oxidante adequado. Como pode ser observado na Tabela 1, o catalisador [Fe^{III}(TPP)Cl] apresentou rendimento significativamente superior (17,7%), quando aliado ao oxidante peróxido de hidrogênio.

Os resultados apresentados na Tabela 1 comprovam que a oxidação direta de benzeno à fenol é influenciada pelo agente oxidante e pelo íon metálico utilizado. Ao contrário do esperado, o catalisador [Cu^{II}(TPP)Cl] não se mostrou adequado para esta oxidação. Apesar de apresentar alguma atividade catalítica em TBHP (turnover de 5,61), esse número não é significativo o suficiente para justificar o estudo da reação de oxidação do benzeno mediante a utilização deste catalisador. Com base nos resultados apresentados acima, pode se esperar que a reação utilizando [Fe^{III}(TPP)Cl] apresentou mecanismo diferente da reação com o [Cu^{II}(TPP)]. Observou-se ainda que para o catalisador de ferro, os melhores resultados foram obtidos após 24h de reação.

Apesar de apresentar um baixo rendimento, a oxidação direta de benzeno a fenol com H₂O₂ na presença do catalisador [Fe^{III}(TPP)Cl] apresentou seletividade de aproximadamente 100% (descondiderando-se a quantidade de água e CO₂ formados), conforme pode ser visualizado no cromatograma apresentado na Figura 2, em que os picos a 1,334, 2,160 e 9,059 min

correspondem ao solvente, substrato e fenol, respectivamente.

A seletividade alcançada para o sistema [Fe^{III}(TPP)Cl]/H₂O₂ concorda com o trabalho de Vulpescu et al. (24) que apresenta um sistema de três reações principais que ocorrem em paralelo e que devem ser consideradas:

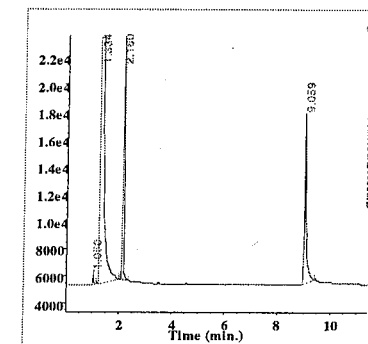
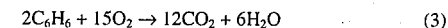
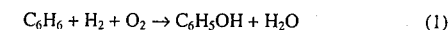


Figura 2. Cromatograma da Reação de oxidação direta do benzeno em acetonitrila à 30°C, 24h, utilizando-se [Fe^{III}(TPP)Cl] como catalisador e H₂O₂ como agente doador de oxigênio. Substrato/oxidante/catalisador: 1100/1100/1. Seletividade (%) = (A_{p1}x100)/A_p onde A_{p1} é a área do produto desejado e A_p a área de todos os produtos formados.

A oxidação clássica de benzeno à fenol por H₂O₂ tem sido relatada na literatura como seletiva (+90%) e com razoáveis níveis de conversão para sistemas que utilizam catalisadores heterogêneos do tipo TS-1 (25) e/ou Ti-MCM-41 (26). Isto não desmerece o trabalho em questão, porém faz-se necessário que além da seletividade ele ofereça vantagens maiores para justificar sua realização.

Apesar de seletiva, a reação com [Fe^{III}(TPP)Cl]/H₂O₂ nas condições descritas na Tabela 1, forneceu baixos rendimentos de fenol (17,7% em 24h), o que nos leva a considerar a influência de fatores como temperatura, razão substrato/oxidante e ainda quantidade de catalisador empregados no sistema.

De acordo com Chou et al. (22), a seletividade à formação de fenol sofre um acréscimo numa faixa de temperatura de 40 a 70°C, utilizando-se catalisadores heterogêneos de cobre. No presente trabalho, procurou-se realizar experimentos que comprovassem se a

temperatura também é um fator de influência na oxidação do benzeno com $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$. Foram realizados ensaios com uma variação de temperatura de 30 a 60°C e os resultados obtidos estão dispostos na Figura 3.

Foi possível observar que o aumento da temperatura influencia modestamente a formação de fenol. Melhores rendimentos foram obtidos a temperatura de 60°C (20,61 %) para razão substrato/oxidante de 1:1. Isso está ligado ao fato de que além da influência da temperatura, deve-se também considerar a razão substrato/oxidante utilizada. Conforme observado na Figura 3, um aumento mais significativo na produção de fenol é alcançado para uma razão substrato:oxidante de 1:1 e que mesmo em temperaturas próximas à ambiente (30°C), a razão substrato:oxidante de 1:2 fornece baixo rendimento de fenol (6,26 %).

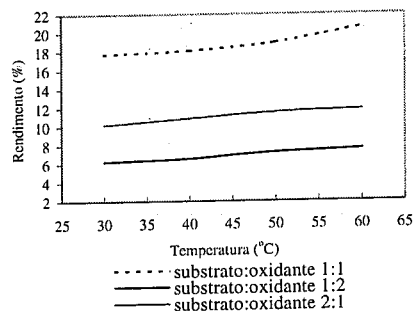


Figura 3. Influência da Temperatura na oxidação direta de benzeno à fenol, catalisada pelo complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$.

O excesso de oxidante não favorece à formação seletiva de fenol. Isto corrobora com a constatação realizada por Stockmann et al. (23) de que o peróxido de hidrogênio se decompõe rapidamente com o aumento de temperatura, sendo a temperatura de 60°C favorável para esta decomposição, ou seja, um aumento da temperatura para sistemas usuários de peróxido de hidrogênio como agente oxidante, não favorece à formação de produtos.

Por intermédio da Figura 3 é possível estabelecer a razão substrato:oxidante de 1:1 como a mais indicada para obtenção de fenol via oxidação direta de benzeno.

Uma outra variável que deve ser considerada é a quantidade de catalisador empregada no sistema reacional. Vale lembrar que no presente trabalho foram utilizados quantidades estequiométricas de catalisador ($7,0 \times 10^{-4}$ M) e que para todas as condições propostas foram realizados testes em branco (sem a presença do catalisador) que confirmaram a importância do catalisador empregado.

Após a constatação de que uma razão substrato:oxidante de 1:1 seria mais indicada, foram

realizados ensaios com diferentes concentrações de catalisador. Um resumo de tais ensaios é apresentado na Tabela 2.

Contatou-se que o aumento na concentração de catalisador promove uma drástica diminuição da conversão e do rendimento de fenol. Porém, observou-se que além da concentração de catalisador utilizado, a temperatura também pode influir na formação de produtos de acordo com a razão substrato:oxidante:catalisador. Esta observação pode ser confirmada mediante os resultados apresentados na Tabela 2 em que mostram que para $1,5 \times 10^{-3}$ M de catalisador, o aumento da temperatura de 30 para 60°C leva à um aumento de quase 9 vezes na percentagem de fenol formado.

Tabela 2. Oxidação direta do benzeno catalisada por $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$, em H_2O_2 à 30°C.

Catalisador (M)	Substrato (M)	Conversão (%)	Rendimento fenol (%)
$7,0 \times 10^{-4}$	0,77	9,35	17,71
$1,5 \times 10^{-3}$	0,77	1,76	1,18
$1,5 \times 10^{-3}$	0,385	0,60	1,10
$1,5 \times 10^{-3}$	0,385*	10,01	9,62

Razão substrato:oxidante 1:1
 Conversão (%) = $(A_p \times 100) / (A_p + A_s)$ em que A_p é a área de produtos formados e A_s a área do substrato no cromatograma.
 *reação à 60°C e razão substrato:oxidante 1:1.

Com base nesses resultados acredita-se que um estudo das variáveis: temperatura, concentração de catalisador, concentração de oxidante e de substrato, deva ser realizado a fim de estudar a influência dessas variáveis não só em separado como também em conjunto. Um estudo como este pode ser facilmente realizado por meio de um planejamento de experimentos fatorial do tipo 2^{4-1} .

Conclusões

O estudo da oxidação catalítica do benzeno nas condições ambientes pelo sistema proposto apresentou resultados satisfatórios em termos de atividade catalítica. A obtenção de um sistema catalítico capaz de promover a oxidação direta de benzeno a fenol utilizando catalisadores porfirínicos e peróxido de hidrogênio como oxidante, apresenta-se como uma alternativa viável, porém, o hidroperóxido de *tert*-butila mostrou-se totalmente ineficiente para formação de fenol conduzindo a reação por outro mecanismo, ainda em investigação.

A reação utilizando o catalisador tetrafenilporfirínico $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPP})\text{Cl}]$ e peróxido de hidrogênio como agente oxidante é seletiva à formação de fenol.

Um aumento na quantidade de oxidante utilizado não favorece a formação de produtos e já o aumento da temperatura de 30 para 60°C pode auxiliar na formação de maior quantidade de fenol quando a razão substrato:oxidante é de 1:1.

Desde que acetonitrila é comumente usado como solvente nas reações seletivas de oxidação com peróxido de hidrogênio, estudos cinéticos desse sistema devem ser encorajados.

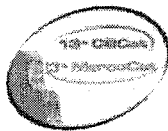
Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem à CAPES, PROCAD e CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

- L. C. Passoni, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- K. Wessemel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH Publishers; New York, 1997.
- B. Elvers, S. Hwkins, G. Shulz, *Ulman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, vol. A-19, 1991.
- D. Chatterjee, A. Mitra, S. Mukherjee, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* **2001**, 165, 295.
- B. Chou, Jai-L. Tsai, S. Cheng, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001** 48, 309.
- Yu-K. Masumoto, R. Hamada, K. Yolota, S. Nishiyama, S. Tsuruya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002** 184, 215.
- W. T. Dixon, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* **1964** 4857.
- E. Baciocchi, O. Lanzalunga, A. Lapi, *Tetrahedron Letters* **1995** 36, 3547.
- B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992** 92, 1411.
- G. D. Culpescer, M. Ruitenbeek, L. L. Van Lieshout, L. A. Correia, D. Meyer, P. P. A. C. Pex, *Cat. Comm.* **2004**, 5, 347.
- M. H. N. Olsen, G. C. Salomão, V. Drago, C. Fernandes, A. Horn Jr. L. Cardozo-Filho, O. A. C. Antunes, *The Journal of Supercritical Fluids* **2004**, in press.
- M. H. N. Olsen, G. C. Salomão, V. Drago, C. Fernandes, A. Horn Jr. L. Cardozo-Filho, O. A. C. Antunes, *Acta Scientiarum*, aceito para publicação.
- M. H. N. Olsen, G. C. Salomão, V. Drago, C. Fernandes, A. Horn Jr. L. Cardozo-Filho, O. A. C. Antunes in Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.
- A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 476.
- E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3163.

- I. S. Butler, A. A. Ismail, D. Mansuy, J. C. Chottard, J. P. Battioni, *Spectrochimica Acta*, **1986**, 42, 1155.
- J. R. Miller, J. A. Taies, J. Silver, *Inorganica Chimica Acta*, **1987**, 138, 205.
- S. Nakagaki, C. R. Xavier, A. J. Xavier, A. J. Wosniak, A. S. Mangrich, F. Wypych, M. P. Cantão, I. Denicoló, L. T. Kubota, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 168, 261.
- D. W. Thomas, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 5114.
- H. Oshio, T. Ama, T. Watanabe, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Spectrochimica Acta A* **1984**, 40, 863.
- M. Ishida, Y. Masumoto, R. Hamada, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1999**, 2, 847.
- B. Chou, J. Long Tsai, S. Cheng, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48, 309.
- M. Stöckmann, F. Konietzki, J. U. Notheis, J. Voss, W. Keune, W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 208, 343.
- G. D. Vulpescu, M. Ruitenbeek, L. L. Van Lieshout, L. A. Correia, D. Meyer, P. P. A. C. Pex, *Catal. Communications* **2004**, 5, 347.
- H. Jing, Z. Guo, H. Ma, D. G. Evans, X. Duan, *J. Catal.* **2002**, 212, 22.
- A. Bhaumik, P. Mukherjee, R. Kumar, *J. Catal.* **1998**, 101.



Oxidação total do tolueno em catalisadores de metais nobres e óxidos de cobre e de vanádio

Adilson A. dos Santos¹, Kenison M. N. Lima¹, Noélia S. de Jesus¹, Sílvia Maria da Silva Egues^{1†}, Renan T. Figueiredo¹ e André L. D. Ramos¹

1. Laboratório de Catálise, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes. Av. Murilo Damas, 300, Bairro Farolândia, CEP 49032-490, Aracaju, SE. Tel: (79) 218-2115; Fax: (79) 218-2190; E-mail: aldramos@uol.com.br

Resumo-Abstract

Compostos orgânicos voláteis (COVs) são definidos pela EPA como aqueles que participam das reações fotoquímicas atmosféricas e que causam diversos problemas ambientais e à saúde da população. Este trabalho procurou a estudar a eliminação de tolueno (um dos COVs mais emitidos pelas indústrias) de correntes gasosas, utilizando catalisadores de metais nobres (platina e paládio) suportados em γ -Al₂O₃, de vanádio suportado em titânia e γ -Al₂O₃ e de cobre suportado em óxido misto de zinco e alumínio. Os catalisadores à base de metais nobres foram preparados por impregnação seca a partir da solução contendo o precursor, enquanto os óxidos foram preparados por impregnação úmida. Suportes e catalisadores foram caracterizados por análises textural e térmica, difração de raios X e fluorescência de raios X. Os catalisadores de metais nobres, em especial à base de platina, mostraram maior atividade, promovendo a oxidação do tolueno em temperaturas mais baixas, mas com maior seletividade para subprodutos, como o benzeno e o monóxido de carbono, e menor seletividade para oxidação total.

Volatile organic compounds (VOCs) are defined by EPA as those which take part of atmospheric photochemical reactions and cause several environmental and health problems. This work has studied toluene abatement (one of the most emitted VOC by industries) from gaseous streams, using γ -Al₂O₃ supported noble metals catalysts (palladium and platinum), titania and γ -Al₂O₃ supported vanadium catalysts and zinc-alumina supported copper catalysts. Noble metal catalysts were prepared by incipient wetness impregnation, while the oxides were prepared by wet impregnation. Supports and catalysts were characterized by textural and thermal analysis, X ray diffraction and X ray fluorescence. Noble metal catalysts (specially platinum) have shown higher activity, promoting toluene oxidation at lower temperatures, but with higher selectivity toward undesired by-products, like benzene and carbon monoxide, and lower selectivity toward total oxidation.

Introdução

A qualidade do ar sempre foi uma preocupação da população e autoridades. No entanto, até cerca de poucos anos, a ausência de uma legislação precisa quanto aos limites de emissão, aliada ao pouco desenvolvimento de técnicas de monitoramento, levaram a quadros alarmantes de poluição em algumas cidades.

Segundo a agência ambiental americana - EPA (1), compostos orgânicos voláteis (COVs) são aqueles que participam das reações fotoquímicas atmosféricas. Tais

compostos causam diversos problemas à saúde da população. Sendo assim, torna-se importante o controle da emissão destes poluentes. As fontes móveis são responsáveis pela maior parte das emissões de COVs (42%), enquanto as atividades industriais respondem por 9% - as outras fontes são a utilização de solventes (29%), processos de queima de combustíveis (5%) e diversas - produção de energia elétrica, processos de combustão, processamento de metais, manufatura de produtos químicos, etc (15%). Inúmeros processos são empregados para a remoção de COVs, tais como o controle na fonte, sistemas de coleta, condensação, adsorção em carvão

ativado, absorção em lavadores úmidos, processos biológicos, métodos criogênicos, o uso de radiação ultravioleta e ozônio, incineração térmica, métodos combinados (2) e processos com membranas (3). A combustão catalítica também mostra ser uma tecnologia promissora, obtendo-se conversões elevadas em temperatura e tempo de residência menores (4,5).

A EPA classifica o tolueno entre os quatorze COVs mais emitidos nos EUA. Trabalhos recentes reportam a oxidação total do tolueno utilizando catalisadores à base de metais nobres, tais como platina (6-11), paládio (8,12) e ródio (8,13), e também à base de cobre (14) e cromo (15). Em geral, estes catalisadores apresentam maior atividade, mas estão sujeitos à desativação mais severa na presença de cloro (6), formando clorobenzeno como subproduto (13), monóxido de carbono (8) e bromo (10). Catalisadores óxidos seriam uma alternativa, com a vantagem do menor custo, maior resistência ao cloro (16) e possibilidade de uso em outras reações de interesse ambiental, tais como a redução catalítica seletiva de NO_x, já utilizada industrialmente em catalisadores V₂O₅/TiO₂ (17,18). A oxidação total do tolueno tem sido estudada recentemente utilizando óxidos de urânio (16), vanádio (19,20) e Mg/Al hidrotalcita (12), além de processos fotocatalíticos, utilizando a titânia (9,21). No entanto, o número de trabalhos com estes sistemas é bem inferior aos que estudam catalisadores à base de metais nobres.

O presente trabalho tem como objetivo comparar o desempenho de catalisadores de metais nobres (Pt/ γ -Al₂O₃ e Pd/ γ -Al₂O₃) com alguns óxidos, tais como de vanádio (V₂O₅/ γ -Al₂O₃ e V₂O₅/TiO₂) e de cobre (CuO/ZnO/Al₂O₃), na oxidação catalítica do tolueno.

Experimental

Suportes e catalisadores

Os suportes utilizados neste trabalho foram a γ -Al₂O₃ (Al) e TiO₂ (Ti), ambas da Degussa, e um óxido misto de zinco e alumínio (ZnAl), preparado por co-precipitação a partir de sais de nitrato, utilizando Na₂CO₃ como agente precipitante, na proporção Zn:Al=70:30. No preparo do catalisador 1% Pt/Al₂O₃ (1PtAl) foi utilizado o ácido hexacloroplatínico (Sigma) como precursor, sendo utilizada a metodologia de impregnação seca. A mesma metodologia foi empregada para o preparo do catalisador 1% Pd/Al₂O₃ (1PdAl), utilizando o cloreto de paládio (Sigma) como precursor, e para o catalisador 1% CuO/ZnO/Al₂O₃ (1CuZnAl), utilizando o nitrato de cobre como precursor. Os catalisadores 1% V₂O₅/Al₂O₃ (1VAl) e 1% V₂O₅/TiO₂ (1VTi), foram ambos preparados a partir do precursor de vanádio metavanadato de amônio-NH₄VO₃ (Sigma) por impregnação úmida (30 mL/g). Todos os catalisadores foram calcinados a 500°C sob fluxo de ar sintético, por 2 horas.

Caracterização

Suportes e catalisadores foram caracterizados no NU-CAT/PEQ/COPE/UFRRJ por adsorção física de N₂ a 77 K, utilizando o método BET para estimativa da área específica, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termo-gravimétrica (ATG) e análise termo-diferencial (ATD).

Teste catalítico

A oxidação do tolueno foi estudada em microreator de vidro de leito fixo. Inicialmente, foi medida a atividade da reação na ausência de catalisador (reação em fase gás) e a atividade dos suportes. Após etapa de secagem com N₂, os catalisadores metálicos (1PtAl e 1PdAl) foram reduzidos sob fluxo de mistura 1,5% H₂/Ar a 500°C (10K/min) por 30 min, enquanto os catalisadores óxidos (1CuZnAl, 1VTi e 1VAl) foram oxidados a 400°C (10K/min), sob fluxo de ar sintético por 1 noite. Foram utilizados cerca de 100 mg de material em todas as corridas. Após estas etapas, os catalisadores foram resfriados para a temperatura de reação inicial (150°C). A mistura reacional foi preparada borbulhando-se ar sintético (50 mL/min) em um saturador contendo tolueno, na temperatura de 25°C, formando uma mistura com 141 ppm de tolueno. Reagentes e produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (VARIAN CP3800) equipado com detectores de ionização em chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) e coluna Carbobond. A injeção cromatográfica era realizada 5 minutos após a estabilização da temperatura do reator. Após 5 minutos de injeção, a mesma era aumentada para a temperatura subsequente, na seguinte ordem: 150, 200, 250, 300, 350, 400 e 450°C. Sendo assim, os dados catalíticos se referem à atividade inicial naquela temperatura. Não foram verificados efeitos térmicos e difusivos no experimento.

Foram avaliadas a conversão total de tolueno (%), a seletividades para benzeno (S_{Bzn}) e a relação CO/CO₂, segundo as fórmulas:

$$S_{Bzn}(\%) = \frac{100 \times \text{moles benzeno formados}}{\text{moles tolueno reagidos}}$$

$$CO/CO_2 = \frac{\text{moles CO formados}}{\text{moles CO}_2 \text{ formados}}$$

Resultados e Discussão

Caracterização

A Tabela 1 mostra os resultados das análises textural e química. Os teores reais mostraram-se próximos dos nominais, sendo que o catalisador 1VTi apresentou um valor real inferior. Os teores de paládio (1PdAl) e de

[†] Endereço atual: Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URE), Campus de Erechim. Av. Sete de Setembro, 1621 - Prédio 09 - Fátima - Erechim - RS. CEP: 99700-000; egues@ibest.com.br

cobre (1CuZnAl) de 1% foram confirmados pela FRX. A alumina se mostrou um material com área específica muito superior à titânia. A impregnação com platina diminuiu levemente a área específica da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O mesmo ocorreu com a impregnação com vanádio. No entanto, o mesmo aumentou a área específica da titânia (22), que pode ser consequência da quebra das ligações Ti-O da matriz de titânia na presença de vanádio. A diferença de raio iônico entre V^{5+} (0,58 Å) e o Ti^{4+} (0,68 Å) pode levar a um ajuste cristalográfico que promove um aumento na área específica, principalmente para baixos teores de vanádio, em que não há grande comprometimento do volume de poros do TiO_2 (22).

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X da titânia. Nota-se a predominância de picos de anatásio (fase cataliticamente mais desejável) em relação à fase rutilo. Picos de vanádio não puderam ser detectados por DRX, tanto sobre titânia quanto sobre alumina, provavelmente devido ao baixo teor empregado (1%) e à baixa cristalinidade da fase do vanádio no catalisador obtido. As análises termogravimétrica e termodiferencial estão reportadas na Figura 2. Tal análise não foi realizada para a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ visto que a mesma só apresenta mudança de fase para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ acima de 1100°C. A adição de fons metálicos podem reduzir a temperatura de transição para 1000°C (23). Mesmo assim tal temperatura é bem acima das temperaturas praticadas neste trabalho. Nota-se que a titânia sofre apenas uma perda de massa a partir de 150°C, não se verificando a transformação de anatásio em rutilo a partir de 450°C, indicando a estabilidade do material até esta temperatura.

Tabela 1. Análise textural e química de suportes e catalisadores

Material	S_{BET} (m^2/g)	%Pt	% V_2O_5
Al	223	-	-
Ti	28,6	-	-
1PtAl	199	1,121	-
1VAl	213	-	0,995
1VTi	40,9	-	0,79

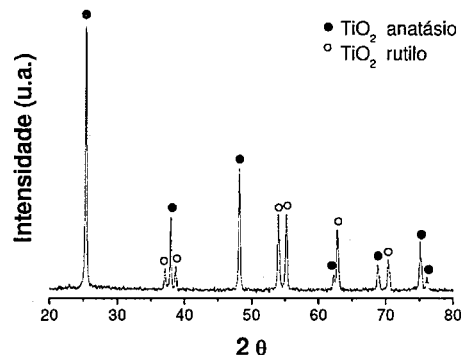


Figura 1. Difratograma de raios X da titânia empregada.

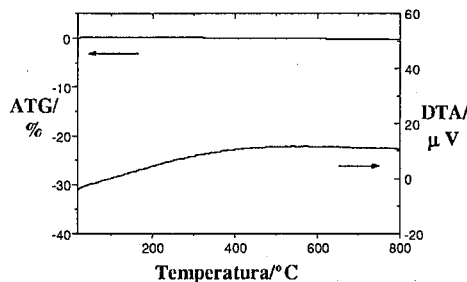


Figura 2. Curvas de ATG e DTA da titânia utilizada como suporte.

Teste catalítico

Nas condições empregadas, os catalisadores mostraram alta estabilidade, mantendo a atividade após 24 horas de reação. Em geral, a seletividade para oxidação total de todos os catalisadores foi bastante satisfatória (superior a 94%). O único hidrocarboneto encontrado como subproduto foi o benzeno. A Figura 3 mostra a atividade dos suportes e catalisadores empregados.

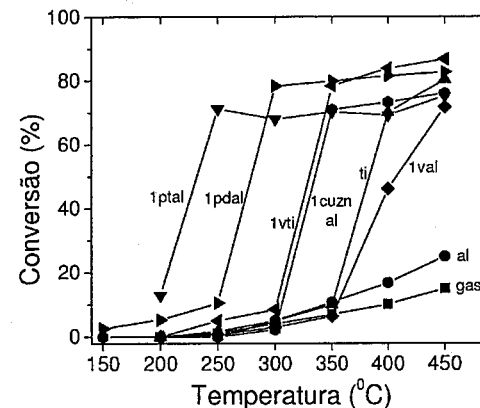
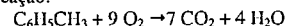


Figura 3. Conversões obtidas na oxidação catalítica do tolueno.

Nota-se que a reação em fase gás é muito pouco significativa comparada com a promovida pelos catalisadores. Apenas em temperaturas mais altas (450°C) a reação ocorre com conversão acima de 10%. Quanto aos suportes, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou uma atividade bem baixa, ligeiramente superior à atividade em fase gás, mostrando ser um material inerte a esta reação. Surpreendentemente, a titânia na fase anatásio (conforme comprovado por DRX) mostrou uma boa atividade catalítica, principalmente a partir de 400°C. Quanto aos catalisadores, os óxidos de cobre e de vanádio mostraram uma atividade bem inferior aos metais nobres, que promoveram a reação com conversão acima de 70% em temperaturas bem menores. Dentre os óxidos, o sistema mais ativo foi o vanádio suportado em titânia. Obviamente, o catalisador de vanádio suportado em titânia mostrou maior atividade que o suportado em alumina pelo fato da titânia possuir atividade catalítica. Em todos os casos, os catalisadores óxidos apresentaram atividade superior ao suporte, promovendo a reação em temperaturas mais baixas.

Quanto aos catalisadores à base de metais nobres, a platina se destacou em comparação ao paládio, promovendo conversão acima de 70% já a partir de 250°C, enquanto no catalisador de paládio isto só ocorreu a partir de 300°C. Resultado semelhante foi obtido por Patterson et al. (8).

A Figura 4 mostra a seletividade para o benzeno em várias temperaturas, e a Figura 5 a relação de seletividade CO/CO_2 . A oxidação completa, desejável do ponto de vista ambiental, pode ser representada pela seguinte reação:



Logo, a produção de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos como metano e benzeno indica uma oxidação incompleta. Na reação em questão, a produção de metano não foi detectada.

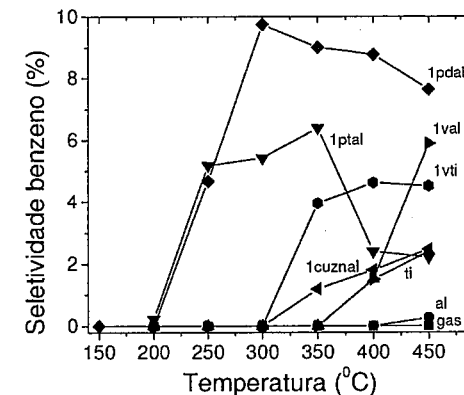


Figura 4. Seletividade para benzeno (%) dos catalisadores empregados na oxidação catalítica do tolueno em várias temperaturas

Como a comparação de seletividades deve ser feita na condição de isoconversão, quando se deseja comparar o desempenho dos catalisadores, os dados na temperatura de 450°C, quando todos (exceto os suportes e a reação em fase gás) possuem uma conversão semelhante (na faixa de 72-86%), serão utilizados na discussão. Neste sentido, nota-se que os catalisadores à base de metais nobres, embora mais ativos e promovendo a reação em temperaturas inferiores, possuem a desvantagem de promover uma maior produção de benzeno, indesejável do ponto de vista ambiental, principalmente o catalisador à base de paládio. Ao contrário, os óxidos apresentaram uma seletividade para benzeno bem menor.

Quanto ao efeito da temperatura na seletividade da reação, nota-se que, para os catalisadores de metais nobres, a seletividade para benzeno passa por um pico, em torno de 300°C para o paládio e 350°C para a platina, sofrendo então uma queda. Já os óxidos apresentaram uma seletividade para benzeno crescente com a temperatura.

Quanto à produção do CO , a mesma não pôde ser detectada nos catalisadores óxidos, mesmo em alta temperatura (450°C). Já os catalisadores à base de metais nobres mostraram uma relação CO/CO_2 crescente com a temperatura (Figura 5), sendo que novamente o catalisador de paládio foi o que mais promoveu a produção deste subproduto indesejável do ponto de vista ambiental.

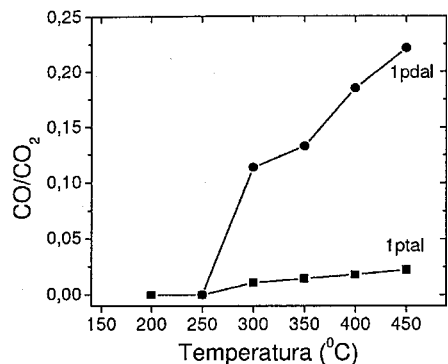


Figura 5. Relação de seletividade CO/CO₂ dos catalisadores empregados na oxidação catalítica do tolueno.

Conclusões

Quanto aos suportes utilizados, a impregnação da fase ativa não mudou sensivelmente a área específica dos suportes. A titânia mostrou maior teor de anatásio, sendo estável ao aquecimento.

A avaliação catalítica mostrou uma maior atividade dos catalisadores à base de metais nobres, principalmente de platina, que promoveram conversões acima de 70% em temperaturas bem mais baixas que os catalisadores óxidos. No entanto, nas condições de isoconversão, estes apresentaram seletividades maiores para subprodutos indesejáveis do ponto de vista ambiental, tais como monóxido de carbono e benzeno, principalmente o catalisador à base de paládio. A seletividade para benzeno foi crescente com a temperatura para os óxidos, enquanto que os catalisadores à base de metais nobres apresentaram um máximo em torno de 300-350°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP/Rede de Catálise N/NE, FAP-SE e CNPq pelo suporte financeiro, e ao NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ pela realização das análises de caracterização.

Referências Bibliográficas

1. Environmental Protection Agency (EPA). SWAPCA 490-020 Definition, 1997.
2. R.A. Corbitt. *Standard Book of environmental engineering*, 2nd ed., Mc-Graw-Hill, New York, 1998.
3. S. Nemser. Removal of Volatile Organic Compounds From Gaseous Effluent Streams by Novel

Perfluoromembranes, Environmental Protection Agency, 1993.

4. F.J. Janssen in *Environmental Catalysis*, G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Ed.; John Wiley & Sons, New York, 1999, 172-174.
5. E.C. Moretti e N. Mukhopadhyay, *Chem. Eng. Prog.* 1996, 61, 4439.
6. M. Paulis; H. Peyrard; M. Montes. *J. Catal.* 2001, 199, 30.
7. J.C. Wu; T. Chang. *Catal. Today* 1998, 44, 111.
8. M.J. Patterson; D.E. Angove; N.W. Cant. *Appl. Catal. B* 2000, 26, 47.
9. L. Cao; Z. Gao; S.L. Suib; T.N. Obec; S.O. Hay; J.D. Freihaut. *J. Catal.* 2000, 196, 253.
10. W. Windawi; Z.C. Zhang. *Catal. Today* 1996, 30, 99.
11. N. Burgos; M. Paulis; M.M. Antxustegi; M. Montes. *Appl. Catal. B* 2002, 38, 251.
12. J. Carpentier; J.F. Lamonier; S. Siffert; E.A. Zhilinskaya; A. Aboukais. *Appl. Catal. A* 2002, 234, 91.
13. M.J. Patterson; D.E. Angove; N.W. Cant; P.F. Nelson. *Appl. Catal. B* 1999, 20, 123.
14. A.P. Antunes; M.F. Ribeiro; J.M. Silva; F.R. Ribeiro; P. Magnoux; M. Guisnet. *Appl. Catal. B* 2001, 33, 149.
15. Ch. Subrahmanyam; B. Louis; F. Rainone; B. Viswanathan; A. Renken; T.K. Varadarajan. *Appl. Catal. A* 2003, 241, 205.
16. S.H. Taylor; C.S. Heneghan; G.J. Hutchings; I.D. Hudson. *Catal. Today* 2000, 59, 249.
17. E. Hums. *Catal. Today* 1998, 42, 25.
18. N.V. Economidis; D.A. Pena; P.G. Smirniotis. *Appl. Catal. B* 1999, 23, 123.
19. J. Huuhtanen; S. L.T. Andersson. *Appl. Catal. A* 1993, 98, 159.
20. A. Bruckner. *Appl. Catal. A* 2000, 200, 287.
21. A.J. Maira; K.L. Yeung; J. Soria; J.M. Coronado; C. Belver; C.Y. Lee; V. Augugliaro. *Appl. Catal. B* 2001, 29, 327.
22. C.B. Rodella; L.A.O. Nunes; M.J. Sacki; P.M. Padilha; A.O. Florentino. *Química Nova* 25, 2002, 2.
23. R.H.R. Castro; D. Gouvêa. *Cerâmica* 49 2003, 309.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Oxidación catalítica de α -Pino con Ti MCM41.

Sandra Casuscelli¹, Griselda Eimer¹, Monica Crivello¹, Guillermo Ghione¹, Alfredo Aguilar², Eduardo Herrero^{1*}

¹Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Córdoba (UTN-FRC), CC 36, Suc. 16 (5016) Córdoba, Argentina.

*Email: eherrero@scdt.frc.utn.edu.ar

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Complejo Ind. Chihuahua, Chihuahua, Chih 31109, México.

*Email: alfredo.aguilar@cimav.edu.mx

Resumen-Abstract

Ti-MCM-41 se preparó, caracterizó y evaluó en la oxidación de α -pino con peróxido de hidrógeno. La caracterización textural, morfológica y química del catalizador se llevó a cabo por medición de área superficial BET, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Vis (DR-UVvis), SEM e ICP-AA. Se obtuvo una estructura altamente ordenada, confirmando por DR-UVvis la presencia de Ti tetraédricamente coordinado en la estructura mesoporosa. La oxidación del α -pino dio lugar a varios productos tales como: aldehído canfolénico, verbenona y verbenol. La selectividad hacia el aldehído y la verbenona se vio incrementada cuando se trabajó en exceso de sustrato.

Ti-MCM-41 has been prepared, characterized and tested in the oxidation of α -pinene with hydrogen peroxide. The textural, morphological and chemical characterization of the catalyst was carried out by BET surface area measurements, X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, SEM and ICP-AA. Highly ordered structure was obtained and UV-vis DR confirmed that the titanium was mainly tetrahedrally coordinated into the mesoporous framework. The oxidation of α -pinene resulted in various products like campholenic aldehyde, verbenone and verbenol. The selectivity for campholenic aldehyde and verbenone resulted higher when an excess of substrate was employed.

Introducción

Tradicionalmente los compuestos denominados fine chemicals o productos químicos de alto valor agregado han sido obtenidos mediante síntesis orgánica clásica, teniendo en mente la obtención del producto deseado más que la ruta sintética empleada, generando grandes cantidades de efluentes contaminantes que ocasionan un gran impacto ambiental (1). En este sentido es necesario encontrar sistemas catalíticos eficientes, que operen bajo condiciones de reacción medias, adoptando tecnologías limpias compatibles con la conservación del medio ambiente. En los últimos años, los catalizadores heterogéneos han contribuido al desarrollo de numerosos procesos de química fina, tanto en la mejora de los procesos de producción como en la eliminación de productos indeseables. Entre ellos los catalizadores mesoporosos de la serie M41S han adquirido una gran importancia debido a la posibilidad de adaptar sus propiedades catalíticas, como tipo y fuerza de sitios ácidos y/o básicos, hidrofiliidad/hidrofobicidad,

estructura y tamaño de poros. En particular la incorporación de iones metálicos redox como el Ti en la red de la estructura de tamices moleculares del tipo de las MCM-41 le confiere actividad para la oxidación de olefinas voluminosas (2-4).

Los monoterpenos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son muy importante para la industria de aromas y fragancias. Aldehídos, alcoholes y ésteres terpénicos a menudo muestran propiedades organolépticas formando parte de la composición de un gran número de fragancias modernas (5). La oxidación de α -pino genera numerosos productos de interés industrial (Figura 1) tales como la verbenona (IV), utilizada en la preparación de taxol, un importante agente terapéutico (6). El aldehído canfolénico (II) es un importante intermediario para la síntesis de fragancias como la del sándalo utilizado como componente de esencias y perfumes (7).

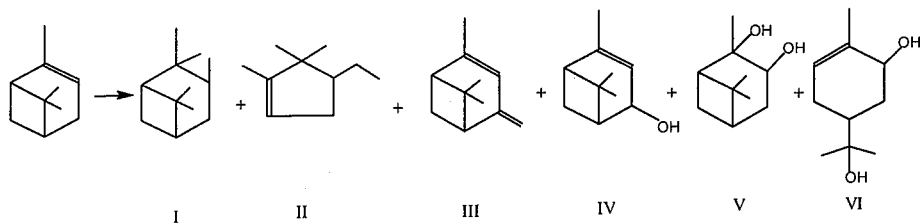


Figura 1: Productos de Oxidación de α -pineno

En la bibliografía se encuentran numerosas investigaciones sobre la oxidación de monoterpenos. Guo y col. han reportado la oxidación aeróbica de α -pineno utilizando como catalizador metaloporfirinas (8). Gusevskaya y col. han alcanzado con dióxido de titanio promovido por Co/SiO_2 , conversiones del orden del 40% después de 24 h de reacción (9). Kaliagine y col. reportan la oxidación de pineno con H_2O_2 y tamices moleculares mesoporosos obteniendo conversiones del orden 6% con una selectividad del 100% al óxido de α -pineno (10). Young Suh y col. publican la oxidación de pineno a aldehído canfolénico empleando *ter*-butil hidropéroxido con Ti sustituido en un catalizador HMS (11). En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la oxidación del α -pineno, proveniente de la industria del papel, con peróxido de hidrógeno como oxidante y Ti-MCM-41 como catalizador.

Experimental

Síntesis del catalizador.

El material mesoporoso Ti-MCM-41 se preparó por síntesis hidrotérmica usando tetraetoxisilano (TEOS) (Fluka $\geq 98\%$) como fuente de Si, isopropóxido de Ti (IV) (Fluka $\geq 98\%$) como fuente de Ti y solución en etanol de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTMABr) (Fluka) como agente plantilla. El pH de síntesis se ajustó mediante la adición de una solución acuosa al 20% p/p de hidróxido de tetraetil amonio (Fluka). Luego de mezclar los reactivos y agitar durante 3 h, el gel resultante se calentó a 100°C en un reactor recubierto con teflón bajo presión autógena durante 7 días. El producto de reacción sólido final extraído del autoclave se filtró, lavó con agua destilada y secó a 60°C durante toda la noche. La composición molar del gel de partida fue la siguiente: $\text{Si/Ti}=20$, $\text{OH/Si}=0.3$, $\text{plantilla/Si}=0.4$, $\text{agua/Si}=60$. Además, con fines comparativos se preparó un material Si-MCM-41 puro en las mismas condiciones de síntesis empleadas para la muestra Ti-MCM-41. El agente plantilla fue evacuado de las muestras mediante desorción térmica programada (rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo flujo de N_2 (5 ml/min) hasta 500°C para luego mantener esta temperatura por 6 h. Con posterioridad las muestras fueron calcinadas con programación de temperatura

(velocidad de calentamiento $2^\circ\text{C}/\text{min}$ y flujo de aire de 5ml/min) hasta 500°C y mantenidas en esa temperatura por 6 h.

Caracterización fisicoquímica del catalizador

Los materiales catalíticos fueron caracterizados por difracción de rayos X (XRD), Ultra violeta visible con reflectancia difusa (DRUV-Vis) y adsorción de nitrógeno. El contenido de Ti fue determinado con un equipo de absorción atómica con plasma acoplado. Los patrones de XRD se obtuvieron en un difractómetro Rigaku que usa radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta=1$ y 10° y la distancia entre centro de poro se obtuvo por la ley de Bragg usando la posición de la primera línea de difracción (d_{100}). El parámetro reticular a_0 de la celda unidad hexagonal se calculó mediante la ecuación $a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$. Los análisis DRUV-Vis se realizaron con un Espectrómetro de reflectancia difusa de doble haz Optronicss OL 750-427. Los estudios de adsorción de nitrógeno se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report. Las imágenes SEM se obtuvieron con un equipo EDAX-JOEL- JSM 5800LV Scanning Microscope.

Oxidación de α -pineno.

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio a reflujo con agitador magnético y sumergido en un baño termostático a 70°C . El α -pineno (90%) fue obtenido de la industria papelería y destilado a presión reducida previo a su uso. En una reacción típica se agitó intensamente α -pineno (8.55 mmol), H_2O_2 35% p/p (2.10 mmol) en acetonitrilo 99.5% como solvente (105.66 mmol) con Ti-MCM-41 (63 mg) a 70°C . El avance de la reacción fue seguido tomando muestras a diferentes tiempos, las que luego de ser filtradas, fueron analizadas por GC utilizando una columna capilar (crosslinked methyl-silicone gum, 30 m x 0.53 mm x 2.65 mm de espesor de film) y detector FID. Los productos de reacción fueron identificados por espectrometría de masas en un Shimadzu GCMS-QP 5050.

Resultados y Discusión

Caracterización fisicoquímica del catalizador

La Figura 2 muestra el patrón de XRD del catalizador Ti-MCM-41 empleado en este estudio, con un contenido de Ti determinado por ICP del 2.5 % p/p. La muestra presenta un espectro típico de una estructura hexagonal MCM-41 con un pico de difracción intenso a $2\theta=2.651^\circ$ (12). Además, no se observó ningún pico de difracción a mayores ángulos (10 - 50°) indicando la ausencia de fase anatase.

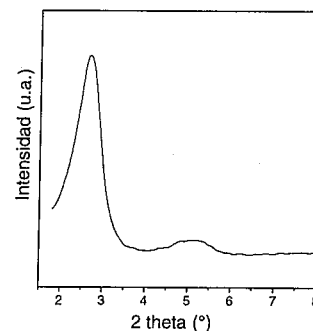


Figura 2: Espectro XRD de Ti-MCM-41, relación surf/Si=0.4 y Si/Ti=20 en el gel de partida.

En la Figura 3 se muestra la correspondiente isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. La misma es una isoterma de tipo IV con una marcada inflexión a $P/P_0=0.15$ - 0.25 . Se obtuvo un alta área superficial BET

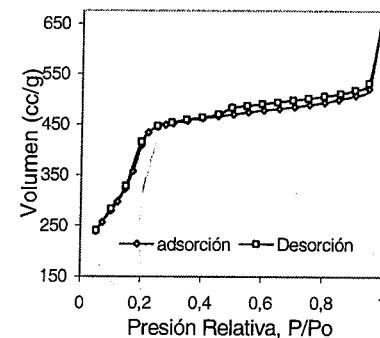


Figura 3: Isoterma de Adsorción-Desorción de Ti-MCM-41, relación surf/Si=0.4 y Si/Ti=20 en el gel de partida.

de $1447 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un tamaño de poro con una distribución muy uniforme a 21.2 \AA , indicando la presencia de la estructura mesoporosa consistente con los resultados de XRD (13). Considerando el diámetro de poro y el parámetro de celda

de la unidad de celda hexagonal de 38.5 \AA obtenido por XRD, fue posible estimar un espesor de pared de aproximadamente 17 \AA , el cual también es característico de este tipo de estructuras (13).

La espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa es una técnica muy sensible para caracterizar la naturaleza y coordinación de especies titanio en silicatos. El espectro UV-vis de la muestra Ti-MCM-41 se muestra en la Figura 4. El mismo exhibe una intensa banda de absorción a 210 nm característica de iones Ti^{4+} en coordinación tetraédrica (14), junto con un hombro en la región de 250 - 270 nm . Algunos autores han observado que la posición de esta banda en los tamices moleculares mesoporosos se ve afectada por una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada alrededor del titanio así como por la presencia de absorbatos (12). En nuestro caso, la banda a 210 nm indica claramente la presencia de especies titanio aisladas y en coordinación tetraédrica. El hombro a 250 - 270 nm podría ser asignado a una mayor coordinación del Ti (penta u octaédrica) debido a la inserción de moléculas de agua por hidratación así como a una oligomerización incipiente de las especies titanio con la presencia de pequeños cluster Ti-O-Ti en la red. Por otro lado, comparando con el espectro del TiO_2 puro, la ausencia de una banda a 300 - 330 nm correspondiente a titanio octaédrico extra red indicaría la ausencia de fase anatase. El espectro UV-vis de la muestra MCM-41 silicea pura no exhibe ninguna banda y solamente se muestra a fines comparativos.

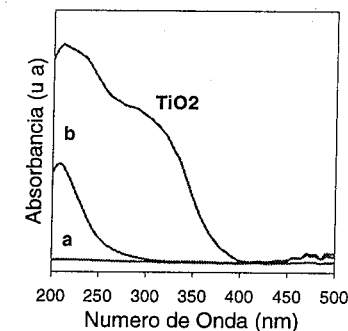


Figura 4: Espectro DR-UVvis de (a) MCM-41 pura y (b) Ti-MCM-41, relación surf/Si=0.4 y Si/Ti= 20 en el gel de partida; con referencia al TiO_2 puro.

Por último, se llevaron a cabo medidas de SEM para investigar tamaño, morfología de superficie y homogeneidad del catalizador. Las imágenes de microscopía de barrido (Figura 5) indican la presencia de aglomerados de partículas de diámetro entre 200 y 400 \mu m . Observando esta imagen con escala de 10 \mu m se

detecta que los aglomerados mencionados están formados por partículas de diámetro de 1 μm o menor.

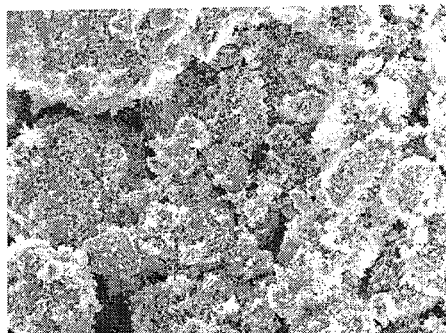


Figura 5: Imagen SEM de Ti-MCM-41, relación surf/Si=0.4 y Si/Ti= 20 en el gel de partida.

Oxidación de α pineno

La Figura 1 muestra los principales productos obtenidos de la oxidación del α pineno catalizada con Ti-MCM-41.

Los análisis de GC-masa indican que la mezcla de productos obtenida está constituida por los compuestos provenientes de la oxidación del doble enlace y del enlace C-H alílico del pineno. El producto I es atribuido a la oxidación del enlace π del α pineno, II es generado por reordenamiento de I, mientras que V y VI provienen de la hidrólisis y apertura del anillo oxirano. Finalmente los productos III y IV son generados por la oxidación del enlace C-H alílico.

La conversión del pineno y la selectividad a los distintos productos de oxidación formados variando la relación de moles de sustrato a oxidante (S/H_2O_2), se presentan en la Tabla 1. En todas las reacciones realizadas I fue observado en muy baja proporción al inicio de la reacción, esto está de acuerdo con la elevada sensibilidad del anillo oxirano, el cual se isomeriza a II o bien se hidroliza para dar V y VI.

Al trabajar con una relación molar 4 a 1 de S/H_2O_2 , se obtuvo una buena actividad y muy buenos rendimientos a los productos de interés: II y IV. Cuando se aumentó la concentración de oxidante a una relación molar 1/1, se observó que la selectividad hacia los productos provenientes de la hidrólisis del epóxido se incrementan disminuyendo la selectividad hacia el resto de los productos. Este comportamiento puede ser explicado considerando el ambiente hidrofílico del Ti. Al aumentar la cantidad de oxidante, se incrementa la concentración de agua en el medio, favoreciendo la hidrólisis del anillo oxirano. Esta reacción de apertura ocasionada por el agua, es probable sea catalizada por los sitios ácidos del Ti y/o los grupos silanoles residuales de la superficie (15).

En forma comparativa se realizó un ensayo con un material MCM 41 sin contenido de Ti observándose una baja conversión y solo los productos provenientes de la oxidación alílica, por lo tanto puede afirmarse que la incorporación del Ti en la estructura del material es fundamental para lograr la oxidación del enlace π .

Cabe aclarar que cuando se llevó a cabo la reacción blanco, sin catalizador, con una relación molar de S/H_2O_2 1/1, bajo las mismas condiciones de reacción solo se observó una conversión menor al 2% respecto al máximo después de 7 hs de reacción.

Tabla 1: Oxidación de α pineno con H_2O_2 y Ti-MCM-41 a 7 h de reacción.

moles S/H_2O_2	Conv. (% del máx)a	Selectividad (mol%) b			
		II	III	IV	V+VI
4/1	63	27	18	39	16
1/1	43	16	13	36	35
4/1c	4	0	46	54	0

a % del máx. (conversión $\times 100$ / conversión teórica posible)

b expresado como un porcentaje del total de productos formados.

c MCM 41 sin contenido de Ti.

Conclusiones

El material mesoporoso conteniendo Ti sintetizado en este estudio presentó un patrón XRD típico de materiales MCM-41 así como un alta área superficial y distribución uniforme de poros. La especie activa Ti está presente en la muestra en coordinación tetraédrica sin observarse fase anatasa. Tal catalizador mostró actividad para la oxidación del pineno con peróxido de hidrógeno como oxidante. Al variar la relación molar del sustrato a oxidante se observa que trabajando con exceso de sustrato se favorecen los productos II y IV. La menor selectividad observada hacia estos productos al aumentar la concentración de oxidante puede atribuirse al incremento de los productos provenientes de la apertura del anillo oxirano, catalizada probablemente por la acidez de Lewis del catalizador o los grupos silanoles residuales de la superficie.

Se continúa investigando las condiciones de reacción que maximicen la obtención de los productos bajo estudio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Agencia Córdoba Ciencia S.E. (ACC) por el apoyo financiero a través del programa CICAL, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Córdoba (U.T.N. - F. C.) Por los espectros de DRUV-Vis al Dr. M.A. Baltanás (INTEC). G.E., Inv. de CONICET; G.G., Becario Doctoral de ACC.

Referencias Bibliográficas

1. R.A. Sheldon; J. Dakka, *Catal. Today* **1994**, *19*, 215.
2. A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
3. A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 69.
4. M. Cagnoli, S. Casuscelli, A. Alvarez, J. Bengoa, N. Gallegos, M. Crivello, C. Pérez, E. Herrero, S. Marchetti, *Anales del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Venezuela, 2002, Vol.1, 2263.
5. C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A*, **2001**, *221*, 93.
6. M.R. Sivik, K.J. Stanton, L.A. Paquette, *Org. Synth.* **1994**, *57*, 72.
7. K. Bauer; D. Gaaarbe; H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997.
8. C. C. Guo, W. J. Yang, Y. L. Mao, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, *226*, 279.
9. P.A. Robles Dutenehner, M. J. da Silva, L. S. Sales, E. M. B. Sousa, E. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A*, **2004**, *217*, 139.
10. D. Trong. On, M. P. Kapoor, P. N. Joshi, L. Bonneviot, S. Kaliaguine, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 171.
11. Y. W. Suh, N. K. Kim, W. S. Ahn, H. K. Rhee, *J. Mol. Catal. A*, **2003**, *198*, 309.
12. V. Rajakovic, S. Mintova, J. Senker, T. Bein *Mat. Sci. Eng.* **2003**, *C 23*, 817.
13. P. Schacht, L. Noreña-Franco, J. Ancheyta, S. Ramírez, I. Hernández-Pérez, L. García, *Catal. Today*, **2004**, *98*, 115.
14. M. Chao, H. Lin, C. Mou, B. Cheng, C. Cheng *Catal. Today*, **2004**, *97*, 81.
15. R.R. Sever, R. Alcalá, J.A. Dumesic, T. W. Root, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *66*, 53.



Oxidación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COV) usando perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$

Bibiana P. Barbero*, Luis E. Cadús

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Chacabuco y Pedernera, 5700 San Luis, Argentina. E-mail: bbarbero@unsl.edu.ar; lcadus@unsl.edu.ar

Resúmen-Abstract

Perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 fueron preparadas por el método del citrato y caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), medición de área superficial por el método BET, espectroscopia infrarroja (FT-IR), reducción térmica programada (RTP) y desorción térmica programada de oxígeno (DTP- O_2). Las fases obtenidas fueron puras con áreas superficiales entre 13 y 18 m^2/g . Los resultados de DRX, FT-IR y RTP indicaron que la sustitución de La^{3+} con Ca^{2+} produce un aumento del estado de oxidación de una parte de los iones Fe^{3+} a Fe^{4+} . A niveles de sustitución más altos ($x > 0.2$) también se generan vacancias de oxígeno para conservar la electroneutralidad de la estructura. La evaluación catalítica en la oxidación total de propano y etanol (seleccionados como moléculas modelo de COV) demostró que la sustitución con calcio incrementa la actividad catalítica. Considerando la actividad específica (conversión/ m^2) no se observa efecto del nivel de sustitución ni de la naturaleza de la molécula oxidada. Los sitios activos estarían asociados a los iones Fe^{4+} que favorecen un mecanismo de reacción redox.

$La_{1-x}Ca_xFeO_3$ perovskites with $x = 0, 0.2$ and 0.4 were prepared by the citrate method and characterized by X-ray diffractometry (XRD), measurement of specific area by BET method, infrared spectroscopy (FT-IR), temperature programmed reduction (TPR) and temperature programmed desorption of oxygen (O_2 -TPD). Pure phases with surface areas between 13 and 18 m^2/g were obtained. XRD, FT-IR and TPR results indicate that the substitution of Ca^{2+} for La^{3+} provokes an oxidation state increase of a part of Fe^{3+} ions to Fe^{4+} . At higher substitution levels ($x > 0.2$), oxygen vacancies are also generated to conserve the electroneutrality of the structure. The catalytic test in total oxidation of propane and ethanol (selected as model molecules of VOC) shows that the calcium substitution increases the catalytic activity. Considering the specific activity (conversion/ m^2), effects by the substitution level or the nature of the oxidised molecule are not observed. The active sites would be associated to the Fe^{4+} ions which favour a redox reaction mechanism.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) junto con los NO_x están entre los principales contaminantes del medio ambiente. La eliminación por vía oxidación catalítica es una buena alternativa cuando la concentración de COV en los efluentes industriales es baja. Los óxidos tipo perovskitas son materiales interesantes para estudiar como catalizadores de oxidación total, ya que se ha informado que presentan actividades comparables a los metales nobles soportados con la ventaja de poseer menor costo y mayor estabilidad térmica (1).

En este trabajo se informan los resultados obtenidos con perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ en la oxidación catalítica de propano y etanol, los que se consideraron moléculas modelo de COV. El efecto de la sustitución parcial de

lantano con calcio sobre la actividad catalítica se intenta explicar en base a los resultados de caracterización.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Oxidos tipo perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 fueron preparados por el método del citrato. Las soluciones acuosas de los correspondientes nitratos metálicos se mezclaron en las cantidades adecuadas con una solución de ácido cítrico. La solución resultante se concentró hasta la obtención de un gel, el cual se secó bajo vacío a $150^\circ C$ y luego se molió y calcinó a $700^\circ C$ durante 2 h.

Caracterización de los catalizadores

Los difractogramas de rayos X (DRX) se obtuvieron con un difractómetro Rigaku usando la radiación de Cu

$K\alpha$ con filtro de Ni. Las áreas superficiales se midieron por el método BET desde las isoterma de adsorción de nitrógeno a $77K$ usando un Micromeritics Accusorb 2100E. Los espectros FT-IR se registraron con un espectrómetro Nicolet Protegé 460 en el rango de 4000 a 225 cm^{-1} diluyendo la muestra con KBr y formando pellets. Los experimentos de desorción térmica programada de oxígeno (DTP- O_2) y reducción térmica programada (RTP) con hidrógeno se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo de lecho fijo usando un TCD. La muestra (500 mg) fue pretratada con He desde temperatura ambiente hasta $700^\circ C$ a $10^\circ C/min$, luego fue oxidada con una mezcla 20% O_2/He a $700^\circ C$ durante 30 min, enfriada hasta temperatura ambiente y purgada con He durante 30 min. La desorción de oxígeno se realizó en las mismas condiciones que el pretratamiento. Después de enfriar en atmósfera inerte, la muestra se redujo con una mezcla 5% H_2/N_2 calentando desde temperatura ambiente hasta $700^\circ C$ a $10^\circ C/min$.

Evaluación catalítica

Se determinó usando un reactor de lecho fijo a presión atmosférica aumentando la temperatura desde $150^\circ C$ hasta conversión total del COV alimentado (propano o etanol). Se emplearon 300 mg de catalizador. La mezcla reactiva (100 ml/min) fue $2:20:78$ para $C_3H_8:O_2:He$ o $1:20:8:78.2$ para $C_2H_5OH:O_2:He$. Los reactivos y productos de la reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa en línea.

Resultados y Discusión

Perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ con $x = 0, 0.2$, y 0.4 fueron preparadas por el método del citrato el cual es reconocido como un método apropiado para obtener sólidos puros dado que el gel precursor es altamente homogéneo. Además, se obtienen áreas superficiales específicas (Tabla 1) adecuadas para materiales a ser usados como catalizadores gracias a que temperaturas de calcinación considerablemente más bajas que las empleadas en los métodos cerámicos son suficientes para lograr la fase deseada. Las perovskitas sintetizadas en este trabajo tienen áreas entre 13 y 18 m^2/g . Áreas superficiales similares fueron obtenidas por M. Daturi et al. (2) para $LaFeO_3$ preparado como aerogel mediante la técnica de secado supercrítico. En cambio, Ciambelli et al. (3)

Tabla 1. Resultados de superficie específica (S_{BET}) y DRX.

	S_{BET} (m^2/g)	Parámetros de red			V (Å^3)
		a	b	c	
$LaFeO_3$	18.5	5.572	7.764	5.615	242.9
$La_{0.8}Ca_{0.2}FeO_3$	13.0	5.534	7.819	5.519	238.8
$La_{0.6}Ca_{0.4}FeO_3$	16.7	5.526	7.753	5.489	235.2

prepararon una serie de perovskitas $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ con áreas superficiales específicas mucho más bajas que las obtenidas por nosotros. Aunque también emplearon el método del citrato, ellos calcinaron a $800^\circ C$ ($100^\circ C$ más que nosotros). Esta podría ser la razón por la que obtuvieron menor área superficial específica. En un estudio sobre perovskitas $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ (4) hemos demostrado que un incremento de la temperatura de calcinación desde $700^\circ C$ hasta $800^\circ C$ reduce marcadamente el área superficial.

El éxito de la síntesis fue corroborado por DRX (Fig. 1) donde se observa que las líneas de difracción de $LaFeO_3$ coinciden exactamente con aquellas de la ficha 37-1493 (JCPDS). La sustitución parcial de lantano con calcio causa un corrimiento de las líneas de difracción hacia ángulos 2θ mayores. Este corrimiento indica un menor espaciamiento interplanar y en consecuencia, una disminución del volumen de celda unitaria. Esto es corroborado por los valores de parámetros de red obtenidos desde DRX (Tabla 1).

El radio iónico del calcio Ca^{2+} en coordinación 12 (1.34 Å) es muy similar al del lantano La^{3+} en coordinación 12 (1.36 Å), por lo que el volumen de celda no debería verse afectado directamente por la sustitución. Sin embargo, como calcio tiene menor estado de oxidación que lantano, puede provocar un aumento en el estado de oxidación del hierro (Fe^{3+} a Fe^{4+}) o bien, generar vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad de la estructura. La formación de Fe^{4+} en perovskitas $AFeO_3$ sustituidas en el sitio A ha sido reportada (3, 5, 6). El radio iónico de Fe^{4+} (0.585 Å) es más pequeño que el de Fe^{3+} (0.645 Å), entonces, esta podría ser la causa de la disminución del volumen de celda.

Los resultados de FT-IR (Fig. 2) están en línea con estas observaciones. El corrimiento de las bandas hacia frecuencias más elevadas puede ser atribuido al reforzamiento de los enlaces metal-oxígeno debido a la contracción del volumen de celda unitaria. Se han hecho observaciones similares en otros materiales óxidos así como en diferentes series de oxoaniones isoestructurales (7). Otro indicio acerca del efecto de sustitución con

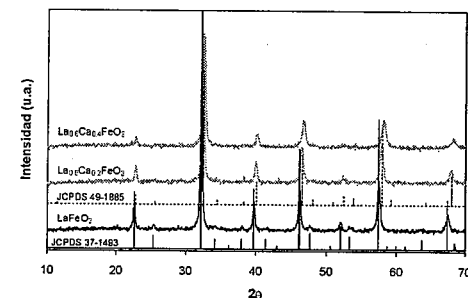


Figura 1. Resultados de DRX.

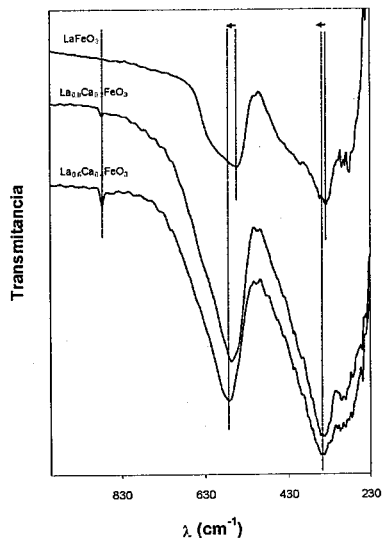


Figura 2. Resultados de FT-IR.

calcio es la aparición de una banda FT-IR alrededor de 877 cm^{-1} cuya intensidad crece cuando crece la cantidad de calcio. De acuerdo a la literatura (8, 9) esta banda puede ser asignada a modificaciones estructurales producidas por la sustitución con calcio y probablemente

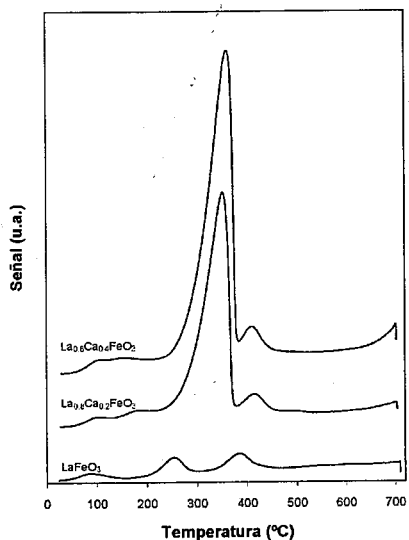


Figura 3. Resultados de reducción térmica programada, asociadas a la formación de iones Fe^{4+} .

Una evidencia adicional sobre la formación de iones Fe^{4+} es dada por los resultados de RTP. Las curvas de RTP (Fig. 3) muestran una señal principal de reducción a alrededor de 355°C cuya intensidad crece con el aumento de la cantidad de calcio y una segunda señal menos intensa a 410°C . Posteriormente, arriba de 620°C comienza otra etapa de reducción que no se resuelve completamente bajo las condiciones experimentales empleadas. Para determinar el estado final de las muestras después de la reducción, las muestras reducidas fueron analizadas por DRX y se encontró que preservan la estructura perovskita con las líneas de difracción desplazadas ligeramente hacia ángulos 2θ más bajos respecto a la muestra fresca. A modo de ejemplo se presentan en la Fig. 4 los difractogramas de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ antes y después de RTP. Únicamente en esta muestra también se detecta Fe metálico después de la reducción. De acuerdo a estos resultados, podemos asignar las dos señales principales a la reducción de Fe^{4+} a Fe^{3+} (3), lo que ocurriría en dos etapas: $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. La etapa de reducción que comienza a partir de 620°C puede asignarse a la reducción total del hierro hasta el estado metálico. Probablemente, esta reducción profunda esté acompañada por la destrucción de la fase perovskita. Dado que la intensidad de esta señal aumenta cuando la cantidad de calcio aumenta, se puede sugerir que la sustitución con calcio disminuye la estabilidad de la estructura de la perovskita.

Resumiendo, los resultados de DRX, FT-IR y RTP indican que el desbalance electrónico producido en las perovskitas por la sustitución parcial de lantano (+3) por calcio (+2) es compensado por la oxidación de una parte de los iones Fe^{3+} a Fe^{4+} . Si este fenómeno fuera suficiente para conservar la electroneutralidad de las perovskitas, la cantidad de Fe^{4+} formado debería crecer linealmente con la cantidad de calcio. Para verificar esto gráficamente, se consideró que el corrimiento del pico principal de DRX y la cantidad de hidrógeno consumida en las dos primeras etapas de reducción en los experimentos de RTP podían tomarse como una medida de la cantidad de Fe^{4+} en las muestras. Así, se graficó la posición del pico principal de

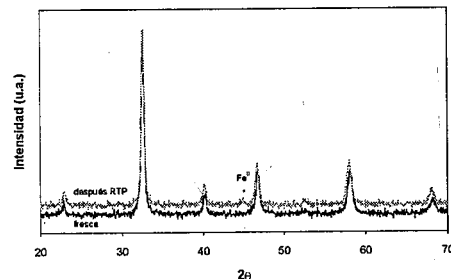


Figura 4. DRX de $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$ antes y después RTP.

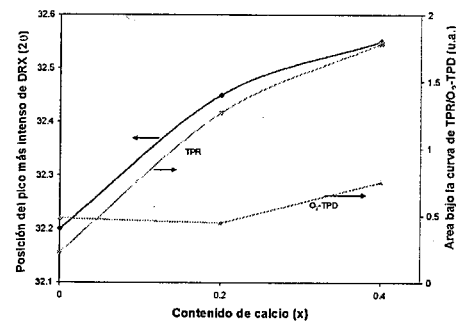


Figure 5. Posición del pico más intenso de DRX y áreas bajo las curvas de RTP y DTP- O_2 en función del contenido de calcio.

DRX y el área bajo la curva de RTP en función de la cantidad de calcio. Como puede verse en la Fig. xx, la relación no es lineal. Por lo tanto, es esperable que además de Fe^{4+} se formen vacancias oxígeno para mantener la electroneutralidad, sobre todo cuando aumenta el grado de sustitución.

Una manera sencilla y directa de determinar las vacancias oxígeno es mediante experimentos de desorción térmica programada de oxígeno. Las curvas de DTP- O_2 presentadas en la Fig. 6 muestran un primer pico entre 150 y 350°C cuyo máximo se desplaza a mayores temperaturas cuando crece la cantidad de calcio y una segunda señal a partir de los 400°C que sólo se observa en las muestras sustituidas. La primera señal puede asignarse a especies oxígeno denominadas α , las cuales se adsorben en vacancias oxígeno superficiales y son reactivas con hidrocarburos a bajas temperaturas. La segunda señal correspondería a especies oxígeno β , las cuales son generalmente atribuidas a oxígeno de la red del catalizador y serían activas a temperaturas más elevadas cuando prevalece un mecanismo de reacción interfacial. El área bajo la curva de la primera señal sería una medida de la cantidad de vacancias oxígeno superficiales. La intensidad de la primera señal crece en el orden $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3 < \text{LaFeO}_3 < \text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$. Sin embargo, tratándose de "vacancias superficiales" sería más conveniente hacer la comparación considerando el área superficial específica de las muestras. Cuando la intensidad de la primera señal se dividió por el área superficial se observó que la cantidad de vacancias oxígeno superficiales crece exponencialmente con la cantidad de calcio (Fig. 5). Esto indica que el desbalance electrónico causado por la sustitución parcial de lantano por calcio es compensado primeramente por la formación de Fe^{4+} y cuando la cantidad de calcio aumenta ($x > 0.2$), también se forman vacancias oxígeno.

La actividad catalítica de los óxidos tipo perovskitas ABO₃ ha sido relacionada a la versatilidad de su estructura

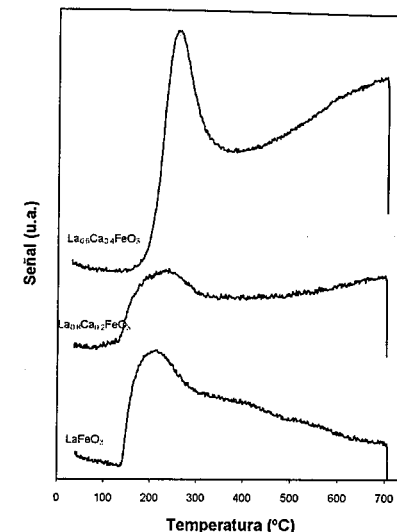


Figura 6. Curvas de desorción térmica programada de oxígeno.

para permitir sustituciones parciales en los sitios A y/o B lo que conduce a no estequiometrías (aniónica o catiónica) y/o a estados de oxidación inusuales del catión B. En el caso que se produzca un aumento del estado de oxidación del catión B, como sería el caso de Fe^{3+} a Fe^{4+} , esto incrementaría la actividad catalítica de la perovskita en una reacción de oxidación a través de un mecanismo redox en el que el hierro se reduce suministrando el oxígeno necesario para la reacción de oxidación y posteriormente se reoxida tomando oxígeno de la fase gaseosa. Si este fuera el caso, debería observarse una linealidad entre el grado de sustitución con calcio en las perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ y la actividad en oxidación catalítica.

Efectivamente, cuando estas perovskitas fueron evaluadas en la oxidación de etanol se observó que la actividad aumentó a medida que aumentó la cantidad de calcio (Fig. 7). Esto es claramente observado en la variación de la temperatura de inicio de la reacción (T_{onset}) y las temperaturas de reacción correspondientes a 50% y 95% de conversión (T_{50} y T_{95}) presentadas en la Tabla 2. Sin embargo, cuando la evaluación catalítica se llevó a cabo en la oxidación de propano, no se encontró linealidad entre el contenido de calcio y la actividad catalítica. Considerando los resultados presentados en la Fig. 7 y la tabla 2 puede establecerse que la actividad catalítica en oxidación de propano crece en el orden: $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3 < \text{LaFeO}_3 < \text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{FeO}_3$. Esto indicaría que algún otro mecanismo diferente al mecanismo redox es relevante en la oxidación de propano.

Tabla 2. Resultados de actividad catalítica.

Catalizador	Oxid. de propano			Oxidación de etanol		
	T _{onset} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)	T _{onset} (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₅ (°C)
LaFeO ₃	225	385	428	170	257	290
La _{0,8} Ca _{0,2} FeO ₃	220	392	445	150	245	278
La _{0,6} Ca _{0,4} FeO ₃	220	378	420	140	237	272

T_{onset}: temperatura de inicio de reacción.
T₅₀ y T₉₅: Temperaturas correspondientes a 50% y 95% de conversión, respectivamente.

Se ha propuesto en la literatura que la oxidación a bajas temperaturas ocurre a través de un mecanismo suprafacial en el cual participa oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador. Esto está asociado a la existencia de vacancias oxígeno que aceleran la adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno sobre la superficie del catalizador. En consecuencia, la reactividad del catalizador puede estar asociada a la capacidad de adsorber - desorber oxígeno desde la fase gaseosa lo que puede evaluarse desde los resultados de DTP-O₂. Considerando que la intensidad de la primera señal de DTP-O₂ crece en el orden LaFeO₃ > La_{0,8}Ca_{0,2}FeO₃ > La_{0,6}Ca_{0,4}FeO₃ y éste es similar al orden en que crece la actividad catalítica en la oxidación de propano, podría sugerirse que las especies oxígeno α asociadas a vacancias oxígeno son las responsables de la actividad catalítica en esta reacción. La razón por la cual el catalizador La_{0,8}Ca_{0,2}FeO₃ presenta menor actividad respecto a LaFeO₃ podría ser la menor área superficial específica.

Para tener en cuenta esta característica tan importante en catálisis, puede ser interesante comparar los comportamientos catalíticos considerando la conversión por m² (conversión específica). En este caso, los resultados que se obtienen con ambas moléculas son similares (Fig. 8). Las muestras con calcio son más activas que la perovskita no sustituida pero no se observa diferencia con los distintos niveles de sustitución. Esto conduce a suponer que la sustitución con calcio genera algún tipo de sitio/centro activo en la superficie hasta una determinada concentración que no puede ser incrementada con niveles de sustitución mayores. Probablemente, estos sitios están relacionados a los iones Fe⁴⁺ que como se discutió más arriba, se generan para conservar la electroneutralidad pero hasta una cierta concentración definida por la capacidad de la estructura para alojar estos iones de menor tamaño. A altos niveles de sustitución la electroneutralidad se alcanza por la formación de vacancias oxígeno que parecen no tener influencia en la actividad catalítica específica.

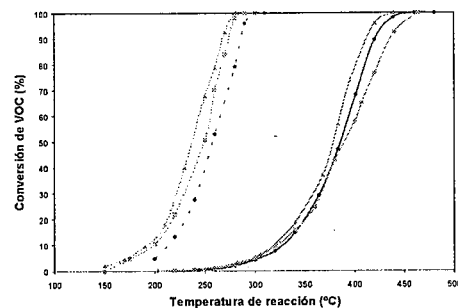


Figura 7. Resultados de actividad catalítica en oxidación total de propano (línea continua) y etanol (línea punteada) sobre (♦) LaFeO₃, (■) La_{0,8}Ca_{0,2}FeO₃ y (▲) La_{0,6}Ca_{0,4}FeO₃.

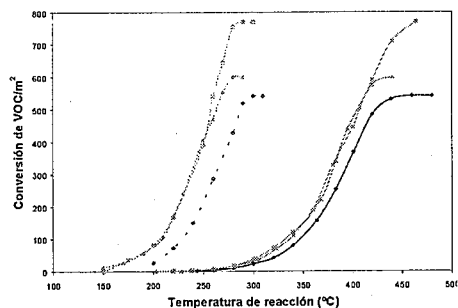


Figura 8. Actividad catalítica específica (conversión por m²) en la oxidación total de propano. Identificación igual que en Fig. 7.

Conclusiones

Óxidos tipo perovskitas La_{1-x}Ca_xFeO₃ pueden obtenerse como fases cristalinas puras con áreas superficiales apropiadas para ser empleadas como catalizadores en reacciones de oxidación empleando un método sencillo como es el método del citrato. La sustitución parcial de lantano con calcio, un catión de menor estado de oxidación, provoca un aumento del estado de oxidación de una parte de los iones Fe³⁺ a Fe⁴⁺ y a mayores niveles de sustitución, también se generan vacancias de oxígeno para conservar la electroneutralidad de la perovskita. La actividad catalítica en oxidación total de compuestos orgánicos volátiles estaría relacionada con sitios activos asociados a los iones Fe⁴⁺.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UNSL y al CONICET por el apoyo financiero.

Referencias Bibliográficas

1. L. G. Tejuca; J. L. G. Fierro, Eds.; *Properties and Applications of Perovskite-type Oxides*, Marcel Dekker, New York, 1993.
2. M. Daturi; G. Busca; R. J. Willey. *Chem. Mater.* 1995, 7, 2115.
3. P. Ciambelli; S. Cimino; L. Lisi; M. Faticanti; G. Minelli; I. Pettiti; P. Porta. *Appl. Catal. B.* 2001, 33, 193.
4. N. A. Merino; B. P. Barbero; P. Grange; L. E. Cadús. *J. Catal.* 2005, 231, 232.
5. T. Nitadori, M. Misono. *J. Catal.* 1985, 93, 459.
6. D. Ferri; L. Forni. *Appl. Catal. B* 1998, 16, 119.
7. A. E. Lavat, E. J. Baran. *Vibrational Spectroscopy* 2003, 32, 167.
8. D. Berger; V. Fruth, I. Jitaru; J. Schoonman. *Mater. Lett.* 2004, 58, 2418.
9. X. Li; H. Zhang; S. Li; W. Fan; M. Zhao. *Mater. Chem. Phys.* 1995, 41, 41.



Oxidación de alcoholes, con peróxido de hidrógeno, usando heteropolicompuestos tipo Keggin

Gustavo Romanelli^{1,2}, Paula Villabrille¹, Carmen Cáceres¹, Patricia Vázquez¹ y Pietro Tundo³

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calles 45 y 115, (1900) La Plata. Argentina. e-mail: vazquez@quimica.unlp.edu.ar

² Laboratorio de Estudio de Compuestos Orgánicos (LADECOR), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Calles 45 y 115, (1900) La Plata. Argentina. e-mail: gpr@quimica.unlp.edu.ar

³ Departamento de Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari, Venezia (Italy)

Resumo-Abstract

Las reacciones de oxidación de alcoholes a aldehídos y cetonas son unas de las reacciones de oxidación más estudiadas por lo tanto existen numerosos agentes capaces de producir tales transformaciones; sin embargo la mayoría son tóxicos y se utilizan en grandes excesos. Asimismo, dichas reacciones requieren de altas presiones, temperaturas elevadas o uso de ácidos minerales fuertes. Por otra parte en los últimos años el peróxido de hidrógeno acuoso ha emergido como un reactivo apropiado para estas reacciones debido a su bajo costo, por ser ambientalmente compatible y fácil de manejar. En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron heteropolicompuestos con estructura tipo Keggin y se estudió la actividad catalítica de los mismos, especialmente de las sales de piridina, en reacciones de oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno acuoso, en acetonitrilo como solvente, a 70 °C.

Se estudió la permormance de los diferentes catalizadores para la oxidación de 1-feniletanol y se analizó el efecto del agregado de peróxido de hidrógeno en función del tiempo sobre conversión a acetofenona. El catalizador más activo en los ensayos previos se lo utilizó en la oxidación de diferentes sustratos observándose que la selectividad depende del alcohol de partida. Los alcoholes bencílicos se oxidan con excelentes rendimientos, los alcoholes secundarios dan bajos rendimientos de la cetona y los alcoholes primarios prácticamente no se oxidan a aldehídos.

The catalytic oxidation of alcohols to aldehydes is a very important reaction with frequent application both in industry and in academic research. This reaction system needs experimental conditions like high pressures and temperatures, in addition to the use of strong inorganic acids. On the other hand, during the last years very useful procedures involving hydrogen peroxide (H₂O₂) as oxidant and a catalyst have been developed to promote oxidations of organic substrates, due to the effective oxygen-content, low cost, safety in storage and operation and environmentally friendly character of hydrogen peroxide. Currently there is considerable interest in exploiting both the structure of catalyst precursor and the multicenter active sites to facilitate catalysis by heteropolyacids (HPA). The present work investigates the influence of pyridine salts, with Keggin structure for the selective oxidation of alcohols, at 70 °C, with hydrogen peroxide, using acetonitrile as solvent.

The performance of different catalysts on 1-phenylethanol oxidation was studied. The effect of the amount of used hydrogen peroxide was studied in function of conversion time. The different reactive were used for the oxidation reaction and it was observed that the selectivity depends of initial alcohol. The benzilic alcohols produce excellent yields and with other alcohols, the yield of oxidation reaction is low using the same catalyst.

Introducción

La oxidación de sustratos orgánicos representa una transformación de gran utilidad en síntesis debido a que los compuestos que se obtienen son importantes intermediarios en la preparación de medicamentos,

fragancias, y vitaminas (1). Las transformaciones de alcoholes a aldehídos y cetonas son unas de las reacciones de oxidación más estudiadas y utilizadas con fines preparativos por lo tanto existen en la literatura numerosos agentes que pueden existir tales reacciones. En general las reacciones de oxidación de alcoholes se

realizan con cromatos o complejos de manganeso. Frecuentemente estos productos son tóxicos y se utilizan en cantidades estequiométricas o en grandes excesos; asimismo dichas transformaciones requieren de altas presiones, temperaturas elevadas o uso de ácidos minerales fuertes (2).

En la última década el peróxido de hidrógeno acuoso ha emergido como un reactivo apropiado en química orgánica de síntesis y a escala industrial para reacciones de oxidación; debido a su bajo costo, es ambientalmente compatible y fácil de manejar (3). Una gran variedad de sistemas catalíticos con peróxido de hidrógeno ha comenzado a investigarse para la oxidación de alcoholes como por ejemplo: catalizadores basados en molibdeno y tungsteno (4), polioxometalatos conteniendo manganeso en su estructura (5), y ácidos de Lewis como el FeBr₃ (6). Además los alcoholes bencílicos pueden oxidarse con complejos dinucleares de manganeso (IV) (7).

Por otra parte, la gran demanda de procesos ambientalmente compatibles esfuerzo a los químicos a utilizar materiales menos contaminantes, y los heteropoliácidos han atraído considerable atención por su baja toxicidad y su considerable acidez. Los heteropoliácidos se han utilizado en una gran variedad de reacciones de catalisis ácida como la esterificación, la hidratación de olefinas y la deshidratación de alcoholes (8). Asimismo se ha estudiado la actividad catalítica de heteropoliaciones de estructura tipo Keggin en reacciones homogéneas de oxidación de sustratos orgánicos (9). El uso de heteropoliácidos catalizando reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno tiene como ejemplos: la epoxidación de olefinas y alcoholes arílicos, cetonización de alcoholes y dioles, la ruptura de dioles vecinales y la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído (3, 10). Recientemente hemos estudiado en nuestro laboratorio reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno de fenoles y sulfuros (11, 12).

En el presente trabajo se investiga la influencia de diferentes heteropolicompuestos con estructura tipo Keggin y sus sales de piridina de los ácidos, H₄PMo₁₁VO₄₀, H₃PMo₁₀V₂O₄₀, H₂PMo₈V₆O₄₀, obtenidos por reemplazo de V en la estructura del H₃PMo₁₂O₄₀ (MPA), en la oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno acuoso, utilizando acetonitrilo como solvente de reacción.

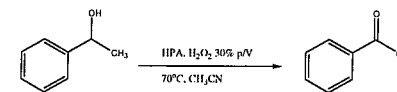
Experimental

Síntesis de los catalizadores. Los heteropoliácidos obtenidos por reemplazo de Mo por V (HPVA) en MPA fueron preparados por síntesis hidrotérmica a partir de los óxidos. Las sales de piridina de MPA y de los HPVA fueron obtenidas mediante la lenta adición de una solución acuosa de concentración determinada de piridina a una suspensión del respectivo heteropoliácido, en agitación continua, a temperatura ambiente. Posteriormente, se continuó con la agitación, a 80 °C, hasta sequedad total. **Caracterización.** FT-IR. Los espectros de los sólidos se obtuvieron con un equipo

Bruker IFS 66, pastillas en KBr y un rango de medida de 1400-400 cm⁻¹. **Titulación potenciométrica.** La acidez de los sólidos se determinó agregando pequeñas cantidades de una solución de *n*-butilamina (0,05 N), en acetonitrilo, a 0,05 g sólido suspendido en 90 ml de acetonitrilo, con agitación continua. La variación del potencial (mV) fue medido en un pHmetro digital Instrumentalia S.R.L.. **Test Catalíticos.** Inicialmente se optimizaron las condiciones de reacción, utilizando 1-feniletanol como sustrato. Las oxidaciones se llevaron a cabo a 70 °C disolviendo 0,7 milimoles de sustrato y 1 % en milimol del catalizador, en acetonitrilo. El oxidante empleado fue H₂O₂ (1 ml, 30 % (p/v)). Las muestras se colectaron a intervalos de tiempo, y se agregaron sobre una mezcla de H₂O-CH₂Cl₂. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y se filtró. El análisis de las alcuotas fue realizado con un detector de masa acoplado a un cromatógrafo gaseoso. En algunas experiencias se agregaron cantidades adicionales de 1 ml de H₂O₂ a los 30, 60, 90 y 120 min. **Proceso general de oxidación:** se agita una solución del alcohol correspondiente (0,7 milimoles) y PMO₁₁VO₄₀H₃Py (0,01 mmoles), en 5 ml de acetonitrilo. Se agrega 1 ml de H₂O₂ (30 % (p/v)), a 70 °C La solución se agita por un período de tiempo de 2 h, agregando cantidades adicionales de 1 ml de H₂O₂ a los 30, 60 y 90 min. Finalizada la reacción se evapora el solvente. El residuo se extrae con 10 ml de CH₂Cl₂ se agrega Na₂SO₄ como desecante, el mismo se filtra y se evapora el solvente. Los compuestos se purificaron por cromatografía en columna de silicagel utilizando mezclas de hexano y acetato de etilo. Todos los productos fueron identificados por espectrometría de masas: **Acetofenona (2a):** m/z (%) 120 (32), 105 (100), 77 (87), 51 (38), 43 (18). **4-Cloroacetofenona (2b):** m/z (%) 156 (8), 154 (27), 141 (33), 139 (100), 113 (14), 111 (42), 75 (17), 50 (9), 43 (14). **Benzofenona (2c):** m/z (%) 182 (42), 105 (100), 78 (61), 51 (26). **2-Octanona (2d):** m/z (%) 128 (6), 113 (4), 85 (7), 71 (19), 58 (86), 43 (100), 29 (7). **2-Decanona (2e):** m/z (%) 156 (4,5), 141 (2), 127 (2), 113 (2), 98 (5), 96 (5), 85 (5), 71 (38), 58 (100), 43 (85), 41 (27). **Decanal (2f):** m/z (%) 156 (0,4), 138 (2), 128 (4), 112 (21), 96 (15), 95 (18), 84 (16), 83 (28), 82 (34), 81 (23), 71(33), 70 (47), 69 (29), 68 (27), 67 (25), 57 (62), 56 (43), 55 (62), 44 (54), 43 (100), 41 (80), 29 (50), 27 (33).

Resultados y Discusión

Inicialmente se optimizaron las condiciones de reacción de oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno acuoso asistida por heteropoliácidos, con estructura tipo Keggin, utilizando 1-feniletanol como sustrato. En el Esquema 1 se presenta la reacción de oxidación en forma general.



Esquema 1

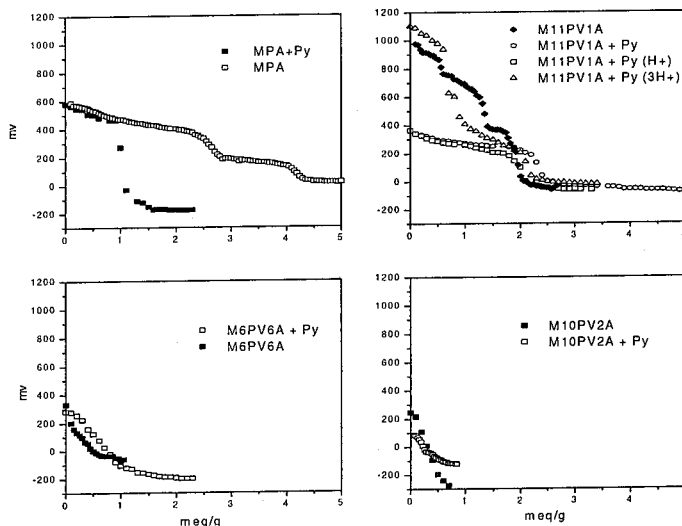


Figura 1. Curvas de titulación potenciométrica de las sales de piridina y sus respectivos ácidos

El estudio de las propiedades ácidas se llevó a cabo mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina. Esta base es considerada fuerte por lo que podría esperarse su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, titulando la acidez total del sólido sin distinguir tipo de acidez. Para interpretar los datos se sugiere que el potencial inicial del electrodo (mV) indica el máximo de fuerza ácida y el valor del plateau (meq/g sólido) indica el número total de sitios ácidos. En la Figura 1 se presentan los ácidos máxicos MPA, M11PV1A, M10PV2A y M6PV6A, y sus sales de piridina. En el caso de MPA+Py, M6PV6A+Py y M10PV2A+Py la fuerza ácida no sufre cambios cuando los protones de los ácidos originales han sido reemplazados por piridina. Sin embargo, el número de sitios ácidos, comparado con el del ácido, es más bajo en la sal del MPA y similar para las otras dos sales. El M11PV1A se comporta diferente a los anteriores, ya que al reemplazar todos los protones la fuerza ácida desciende de 978 (ácido máxico) a 359 mV, y para el reemplazo de tres protones la acidez es muy semejante, con un valor de 365 mV. El resultado más llamativo es cuando se reemplaza un único protón ya que la fuerza ácida aumenta a 1100 mV y la forma de la curva potenciométrica es muy similar a la del M11PV1A.

En la Tabla 1 se presenta la reacción de oxidación de 1-feniletanol con peróxido de hidrógeno con diferentes heteropoliácidos. Se utilizó una relación molar de H₂O₂/sustrato de 28. Se evalúa la conversión a diferentes tiempos de reacción. La reacción produce conversiones muy bajas sólo un 2%, sin catalizador para

2 h. Del mismo modo al emplear los heteropoliácidos comerciales

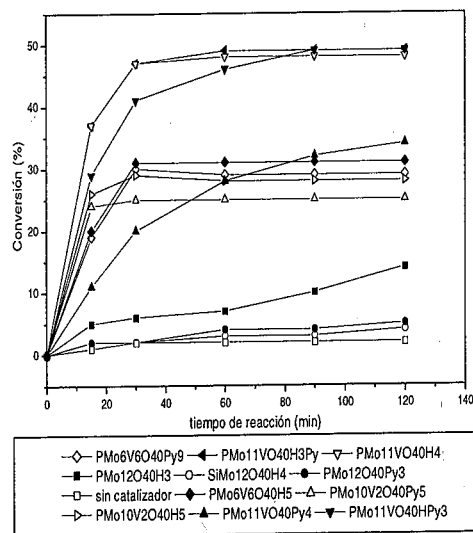


Figura 2: Efecto del tiempo de reacción sobre la conversión en la oxidación de 1-feniletanol, catalizada por diferentes heteropolicompuestos, con agua oxigenada al 30% (p/v), a 70°C.

PMo₁₂O₄₀H₃ y SiMo₁₂O₄₀H₄ se observan también conversiones muy bajas del 5 y 4 %, respectivamente. La neutralización de los protones de ácido comercial MPA por moléculas de piridina provoca un leve incremento en la conversión del alcohol a la cetona, elevando la conversión de un 5 a un 14 %, para 2 h de reacción. Sin embargo, se observa un notable incremento de la actividad del catalizador al reemplazar átomos de Mo por átomos de V, en los heteropoliácidos con estructura Keggin. En idénticas condiciones de reacción el catalizador PMo₁₁VO₄₀H₄ produce una conversión del 48 % para un tiempo de 1 h de reacción. Al neutralizar parcialmente algunos protones por piridina en la estructura de este heteropoliácido, no se observa descenso de su actividad catalítica. Cuando se ha reemplazado un protón la conversión es de 49 %, para 1 h de reacción.

Otro aspecto a tener en cuenta es que el incremento de átomos de vanadio en la estructura del heteropoliácido no se traduce en un aumento en la actividad del catalizador. Los catalizadores más activos resultaron ser los que contienen un solo átomo de vanadio en su estructura.

Si bien los catalizadores con vanadio y piridina incrementan la actividad de los catalizadores, llega un momento en el cual, aún teniendo exceso de peróxido de hidrógeno, la reacción no progresa. Por ejemplo, en el ensayo 6, Tabla 2 puede observarse que la conversión es la misma para 1 ó 2 h de reacción. Por tal motivo se decidió agregar nuevas porciones de peróxido de hidrógeno a intervalos de tiempo constantes, es decir, 30, 60, 90 y 120 min (Tabla 2). Si se comparan los ensayos 5 y 6, de la Tabla 2, en las cuales en la primera se agrega peróxido de hidrógeno solo al principio de la reacción y en la segunda a intervalos de tiempo de 30, 60, 90, y 120 min, puede observarse que un incremento en la cantidad de peróxido de hidrógeno trae aparejado un incremento

Tabla 2: Efecto del agregado de agua oxigenada en exceso en la conversión de la oxidación de 1-feniletanol, catalizada por diferentes heteropolicompuestos, con agua oxigenada al 30 % (p/v), a 70 °C.

Ensayo	Catalizador	Conversión (%)					
		15 min	30 min	60 min	90 min	120 min	150 min
1	Sin catalizador	1	2	2	2	2	2
2	Sin catalizador	1	2	3	4	5	5
3	PMo ₁₁ VO ₄₀ H ₄	37	47	48	48	48	48
4	PMo ₁₁ VO ₄₀ H ₄	37	47	55	61	81	82
5	PMo ₁₁ VO ₄₀ H ₃ Py	37	47	49	49	49	49
6	PMo ₁₁ VO ₄₀ H ₃ Py	36	47	66	92	93	93
7	PMo ₁₁ VO ₄₀ HPy ₃	29	41	46	49	49	49
8	PMo ₁₁ VO ₄₀ HPy ₃	30	41	65	90	92	92

en la conversión hasta las 2 h de reacción, donde se alcanza la conversión máxima del 93 %. Un posterior agregado de peróxido de hidrógeno no produce cambios en la conversión.

Por último, las condiciones óptimas de reacción fueron aplicadas a alcoholes de diferente naturaleza utilizándose PMo₁₁VO₄₀H₃Py, como catalizador. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. Como puede observarse cuando los sustratos de partida son alcoholes benéficos los rendimientos de cetonas son excelentes (ensayos 1, 2 y 3). Al emplear alcoholes secundarios como sustratos los rendimientos en cetonas son bajos (ensayos 4 y 5) y, por último, los alcoholes primarios prácticamente no reaccionan en dichas condiciones de reacción (ensayo 6).

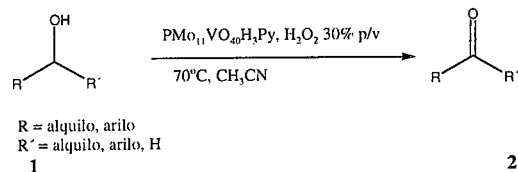
Conclusiones

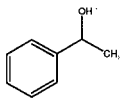
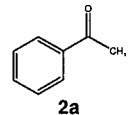
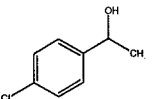
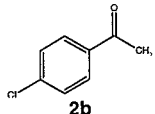
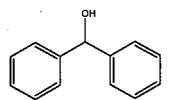
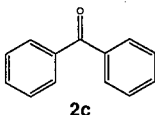
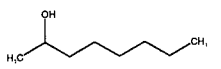
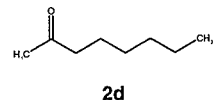
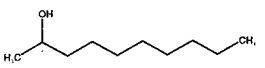
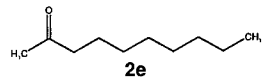
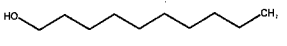
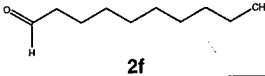
Los catalizadores de estructura tipo Keggin: PMo₁₂O₄₀Py₃, PMo₁₁VO₄₀H₄, PMo₁₁VO₄₀H₃Py, PMo₁₁VO₄₀HPy₃, PMo₁₁VO₄₀Py₄, PMo₁₀VO₄₀H₅, PMo₁₀VO₄₀Py₅, PMo₆V₆H₆, y PMo₆V₆Py₉ mostraron actividad catalítica para las reacciones de oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno acuoso, en acetonitrilo a 70 °C. Los catalizadores que presentaron mayor actividad fueron: PMo₁₁VO₄₀H₄, PMo₁₁VO₄₀H₃Py y PMo₁₁VO₄₀HPy₃.

Las condiciones óptimas de reacción para el catalizador PMo₁₁VO₄₀H₃Py fueron: agregado de exceso de peróxido de hidrógeno, acetonitrilo como solvente, 70°C y tiempo de reacción de 2 horas. Para completar la reacción es necesario realizar agregados adicionales de peróxido de hidrógeno a intervalos regulares de tiempo. En dichas condiciones el 1-feniletanol se transforma en acetofenona con un rendimiento del 93 %.

Las mejores condiciones de reacción fueron aplicadas a alcoholes de diferente naturaleza, es de notar que los alcoholes bencilicos se oxidan con excelentes rendimientos, los alcoholes secundarios con rendimientos bajos y los alcoholes primarios prácticamente no se oxidan a aldehídos.

Tabla 3: Oxidación de alcoholes catalizada por $\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}\text{H}_3\text{Py}$, con agua oxigenada al 35% (p/v), en acetonitrilo^a.



Experiencia	Substrato	Producto	Rendimiento (%)
1			92
2			93
3			96
4			15
5			13
6			3

^aTiempo de reacción: 2 h y temperatura de reacción: 70 °C, con agregado de cantidades equivalentes de agua oxigenada a los 30, 60 y 90 min. En todos los ensayos, la selectividad en los productos fue del 100%.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Fundación Antorchas y al Consorcio Interuniversitario Nazionale "La chimica per la ambiente" (INCA) por el apoyo financiero otorgado.

Referencias Bibliográficas

- a) R. A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*, Academia Press, NY, 1981
- b) M. Hudlicky, *Oxidation in Organic Chemistry*, ACS, Washington, DC, 1990
- c) G. Strukul (Ed.), *Catalytic Oxidation with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992
- d) G. Centi, F. Cavani, F. Trifiró, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2001.
- a) U. R. Pillai, E. Sahle-Demessie, *Appl. Catal. A: Gen.* 245, 2003, 103
- b) R. A. Sheldon, I.W. Arends, A. Dijkman, *Catal. Today* 57, 2000, 157.
- Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* 53, 1988, 3587.
- a) B.M. Trost, M. Masuyama, *Tetrahedron Lett.* 25, 1984, 173
- b) O. Bortolini, V. Conte, F. Furia, G. Modena, *J. Org. Chem.* 51, 1986, 2661
- c) C. Venturelo, M. Gambaro, *J. Org. Chem.* 56, 1991, 5924.
- R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1995, 5066.
- S.E. Martin, A. Garrone, *Tetrahedron Lett.* 44, 2003, 549.
- C. Zondervan, R. Hage, B.L. Feringa, *Chem. Commun.* 1997, 419.
- M. Arabi, M. Mohammadpour Amino, M. Abedini, A. Nemati, M. Alizadeh, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 200, 2003, 105.
- a) M. Arabi, M. Mohammadpour Amino, M. Abedini, A. Nemati, M. Alizadeh, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 175, 2001, 277
- b) Y. Ono, in J.M. Thomas, K.I. Zamarayev (Eds.), *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific, Oxford, 1992
- c) T. Nakato, Y. Toyoshu, M. Kimura, T. Okujara, *Catal. Today* 52, 1999, 23.
- G.D. Yadav, K. Mistry, *J. Mol. Catal.* 177, 2001, 135.
- P. Villabrilie, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, *Appl. Catal. A: General* 270, 2004, 101
- Resultados aún no publicados.



Oxido mixto de Ce/Zr como catalizador en la oxidación de metano

Susana Larrondo*, María Adelina Vidal, Norma Amadeo

Laboratorio de Procesos Catalíticos. Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires Pabellón de Industrias. Ciudad Universitaria. (1428) Ciudad Autónoma de Buenos Aires.

Resumo-Abstract

En el presente trabajo se evalúa el óxido mixto de Ce/Zr con composición nominal 10% ZrO₂/90% CeO₂ como catalizador en la oxidación de metano con oxígeno, en diferentes condiciones operativas, con el propósito de encontrar condiciones apropiadas para llegar a conversiones cercanas al 100%. En las condiciones operativas utilizadas en el presente trabajo el sólido fue activo sin necesidad de someterlo a pretratamientos. Además mostró un comportamiento estable durante el período de trabajo de 6 horas, sin mostrar formación de residuos carbonosos. El principal producto de reacción fue el dióxido de carbono. Se obtuvo un buen balance de carbono entre la entrada y la salida del reactor. Se comprobó experimentalmente que el sólido inserta su oxígeno de red, es decir que se comporta como un verdadero sólido redox. Se obtuvieron conversiones cercanas al 100% a temperaturas inferiores a los 750°C y se observó que el cambio de la composición de la alimentación, manteniendo la relación molar metano / oxígeno, no produce modificaciones en la conversión, revelando que existe competencia entre el metano y el oxígeno por los mismo sitios activos.

In the present work a mixed oxide with nominal composition 10% ZrO₂/90% CeO₂, is used as a catalyst for methane oxidation with oxygen, at different operating conditions, with the propose of reaching 100% methane conversion. At the operating conditions used the solid was active without the necessity of pre-treatment. Besides, it has shown a stable behaviour during the typical work period of 6 hours, without formation of carbonaceous deposits. Carbon dioxide was the principal product and a good carbon balance between feed and effluent was observed. It was confirmed that the solid inserts its lattice oxygen, which means that it acts as a real redox solid. Methane conversions near 100% were obtained at temperatures below 750 °C. Changes in feed composition with constant methane/oxygen molar ratio have not produced changes in methane conversion, revealing the competence between methane and oxygen for the same active sites.

Introducción

En los últimos años ha cobrado gran atención el desarrollo de celdas de combustible como alternativa tecnológica para la producción de energía con un uso más racional de los combustibles y una disminución de las emisiones contaminantes.

Si bien gran parte de los trabajos están relacionados con la utilización de hidrógeno, el uso directo de hidrocarburos en las celdas de combustible, sin necesidad de un tren de reactores de reformado y purificación para obtener hidrógeno, aparece como una alternativa muy atractiva. Entre los diferentes tipos de celdas, las de óxido sólido, son las que tienen características más prometedoras para el uso directo de combustibles (1). No obstante operan a alta temperatura, cercana a los 900 °C, temperatura a la cual se aceleran los procesos de degradación de electrodos y de interfases y el desempeño de la celda. (2). En la actualidad se realizan esfuerzos sustanciales para reducir la temperatura de operación. Se ha reportado con cierto éxito la oxidación directa de hidrocarburos livianos como metano y gas natural (1, 3-4).

Así Murray y col. (3) estudiaron el uso directo de metano con ánodos de Ni-óxido de cerio logrando operación estable, sin formación de coque a temperaturas de 600 °C.

Murray y Barnett (5), sin embargo han observado la formación de depósitos carbonosos cuando se usa etano como combustible.

Por su parte, varios investigadores han encontrado que los ánodos basados en óxido de cerio dopado con tierras raras eran estables y activos (6).

Existe, por lo tanto, interés en desarrollar ánodos basados en óxido de cerio que presenten buena conductividad electrónica a bajas temperaturas mediante el dopado con otros óxidos. Sin dudas el éxito en este tema conducirá al rápido desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

En un trabajo previo (7) hemos reportado la síntesis, caracterización y el comportamiento catalítico de óxidos mixtos de Ce/Zr, preparados por el método de gelificación-combustión. Todos los sólidos preparados fueron monofásicos. De los catalizadores estudiados el de

mejores características resultó ser el óxido de composición nominal 10%ZrO₂/90%CeO₂, con estructura cristalina cúbica.

En el presente trabajo se evaluará dicho óxido como catalizador en la oxidación de metano con oxígeno, en diferentes condiciones operativas con el propósito de encontrar condiciones apropiadas para llegar a conversiones cercanas al 100%.

Experimental

Preparación del catalizador

El catalizador fue sintetizado a través de un proceso de gelificación-combustión descrito en un trabajo previo (8). Se partió de los sólidos ZrOCl₂·8H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O que fueron disueltos en ácido nítrico en la proporción correspondiente a la composición final deseada. Esta solución fue concentrada por evaporación. Posteriormente se adicionó glicina en la proporción 5mol de glicina por mol de átomo metálico, utilizando hidróxido de amonio para ajustar el pH de la solución en un valor 7. La solución resultante se concentró sobre plato caliente a temperatura de 200 °C, hasta obtener un gel viscoso que finalmente se quemó debido al desarrollo de una reacción fuertemente exotérmica. El material obtenido se calcina en aire por dos horas para eliminar los residuos carbonosos que pudieran quedar del proceso de combustión. Se seleccionó una temperatura de calcinación de 800 °C, sobre la base de los resultados reportados en un trabajo previo. (7)

Las muestras preparadas tenían un contenido de 10% molar de ZrO₂ y 90% molar de CeO₂. Para simplificar su identificación la denominaremos Z10.

Sortometría

La superficie específica fue determinada a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a su temperatura de ebullición normal (-196 °C), utilizando el método BET. Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo Gemini 2360 Micromeritics que reporta en forma automática la superficie BET y el volumen total de poros. La muestra fue previamente secada hasta masa constante y desgasada en el FlowPrep 060 Degasser, con He a temperatura de 120 °C durante 2 horas.

Análisis elemental CHN

Previo a la utilización del catalizador en los ensayos catalíticos se realizaron estudios para determinar el contenido de carbón de la muestra fresca. Los ensayos se llevaron a cabo en un Elemental Analyzer EA1108EI, diseñado para determinaciones de contenido total de carbono en escala micro, semi-micro y macro. El método analítico usado es la oxidación instantánea y completa de la muestra a través de una combustión flash y el análisis de los gases producidos en dicha combustión en columna cromatográfica, con He como carrier y detector de conductividad térmica

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los ensayos TPR se llevaron a cabo en un equipo convencional de laboratorio, con controlador y programador de temperatura, utilizando hidrógeno como agente reductor. La velocidad de consumo de hidrógeno fue detectada con Detector de Conductividad Térmica termostatazo en un baño de aceite. La señal del detector fue digitalizada y guardada en computadora. Previo a la reducción, la muestra fue secada a 110°C hasta obtener una masa constante. Se utilizó una mezcla reductora de 4,5 % molar de H₂ y balance de N₂, con un flujo total de 115 cm³ (CNPT).min⁻¹. La temperatura se incrementó desde 100 °C a 1000 °C a una velocidad de 10°C.min⁻¹. Las condiciones seleccionadas para llevar a cabo estos ensayos siguen las recomendaciones para esta técnica reportadas en las referencias (9) y (10).

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor isotérmico, de lecho fijo, de laboratorio. El reactor consta de un tubo de acero inoxidable de 9,96 mm de diámetro interno. Es operado a presión atmosférica y mantenido a temperatura constante mediante un horno eléctrico, equipado con controlador de temperatura. La temperatura de reacción se midió con una termocupla ubicada en el interior del lecho catalítico. Como alimentación se utilizó metano, nitrógeno y aire sintético, todos de calidad cromatográfica. Cada caudal se controla en forma independiente con controladores de flujo máscico, fijándose los caudales de acuerdo con la composición que se desea en la alimentación. Tanto la composición de la alimentación como del efluente del reactor fue determinada por cromatografía gaseosa en línea, utilizando un cromatógrafo HP 6890+, equipado con detector de conductividad térmica y columna separadora del tipo tubo concéntrica CTR1, de 6ft x 1/4 in (Molecular Sieve 5A y Porapak Q) y válvula de inyección automática. Como la reacción de oxidación de metano es muy exotérmica, el lecho catalítico fue diluido con partículas inertes en una relación máscica 20/1, para así evitar efectos térmicos adversos.

La conversión de metano fue calculada como: (moles de metano convertidos / moles de metano alimentado) en la unidad de tiempo.

La selectividad de un producto se calculó como: (moles formados de producto / moles de metano convertidos) en la unidad de tiempo.

Se llevaron a cabo ensayos catalíticos previos de manera de asegurar que en las condiciones operativas seleccionadas fuera desestimable la contribución de la oxidación en fase homogénea y que no existieran limitaciones difusionales inter e intraparticulares.

El reactor fue operado en condición de estado estacionario en las siguientes condiciones operativas: tiempo espacial 0,4; 0,6; 0,8 y 1,2 mgcat. min/cm³ (CNPT);

fracción molar de metano en la alimentación: 0,009 y 0,015; fracción molar de metano / fracción molar de oxígeno en la alimentación: 1 : 4; balance de nitrógeno; rango de temperatura: 500 – 750 °C.

Dentro de las experiencias catalíticas se llevaron a cabo ensayos sin oxígeno para poner en evidencia el comportamiento redox del sólido. Estos ensayos se realizaron a una temperatura intermedia de 700 °C para evitar que una temperatura muy alta provocase que el sólido agote rápidamente el oxígeno de red que puede liberar, o que a una temperatura muy baja la conversión quedase confundida con el error propio del método. Durante estos ensayos el sólido es calentado hasta 700 °C en corriente de nitrógeno. Una vez estabilizada la temperatura se hace pasar la alimentación sin oxígeno por el reactor durante un tiempo de 3 minutos. Este tiempo supera ampliamente el tiempo de residencia de la alimentación (7,8. 10⁻³ min). Al finalizar la toma de muestra se desvía la alimentación por un by-pass y se reestablece la corriente de nitrógeno por el reactor. Esta operación se repite en el tiempo hasta dar por finalizado el ensayo.

Resultados y Discusión

El sólido Z10 presenta una superficie específica de 28 m²/g y un volumen de poros de 0,088 cm³/g, valores apropiados para su uso como catalizador.

Por su parte, de los ensayos de análisis elemental se obtuvieron los siguientes %m/m de carbono, hidrógeno y nitrógeno, respectivamente, en la muestra fresca: 0,204, 0,067 y 0,019. Todos los valores son lo suficientemente bajos como para concluir que el carbón formado durante la etapa de combustión del gel ha sido prácticamente eliminado en el proceso de calcinación.

Los óxidos de Ce son capaces de almacenar oxígeno cuando se encuentran en una atmósfera oxidante y de liberar oxígeno cuando se encuentran en una atmósfera reductora. Estos procesos se llevan a cabo a través de la cupla redox Ce⁴⁺/Ce³⁺. Por lo tanto, el perfil de reducción del sólido en atmósfera de H₂ está estrechamente relacionado con este proceso redox y con la posibilidad de liberar oxígeno.

En la figura 1 se presenta el perfil TPR del CeO₂ y de la muestra Z10

Se puede observar que la oxidación del óxido puro tiene lugar en dos etapas (11). Los máximos se encuentran ubicado a 653 y 1073 K, respectivamente. Estos resultados son similares a los reportados por otros autores (12). El primer pico está involucrado en la reducción de sitios superficiales mientras que el segundo pico se relaciona con los sitios dentro del sólido.

Para el óxido Z10, se obtiene un perfil con tres picos de reducción ubicados a 470 K, 767 K y 1020 K. Es posible decir que la presencia de Zr modifica fuertemente el perfil de reducción del sólido, moviendo las temperaturas de los picos de reducción hacia temperaturas menores. Además vemos la aparición de una señal intermedia, a 767 K que

corresponde a centros de reducibilidad intermedia y que juegan un papel importante en reacciones de oxidación

En la Figura 2 se muestran los resultados de los

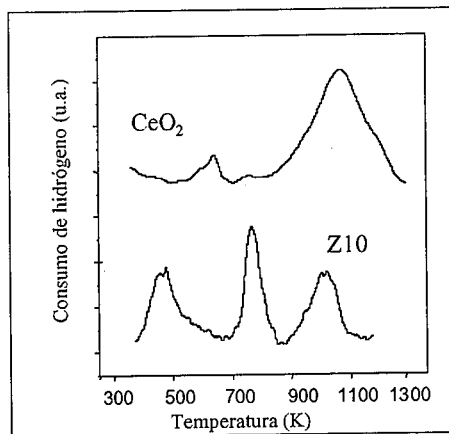


Figura 1. Perfiles TPR del CeO₂ y de la muestra Z10

ensayos sin oxígeno. Puede verse que la conversión de metano que inicialmente tiene un valor de 50% cae rápidamente a 20%, manteniéndose esta conversión durante los siguientes 15 minutos. El alto valor de conversión inicial se puede atribuir al consumo del oxígeno adsorbido superficialmente, pasando luego a

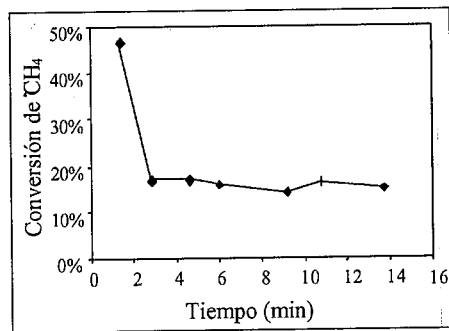


Figura 2. Conversión de Metano en función del tiempo. Ensayo sin O₂ en la alimentación; T = 700°C. Caudal = 300 cm³ /min; y⁰_{CH₄} = 0,01; Tiempo espacial = 0,4 mgcat.min/cm³

consumirse el oxígeno de la red del sólido. Para los mismos ensayos se representa, en la figura 3, la selectividad a CO₂ y de CO, observándose que existe una disminución en la selectividad a CO₂ y un aumento en la selectividad a CO con el tiempo del ensayo, confirmando

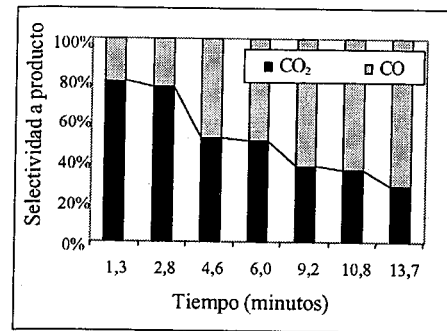


Figura 3. Selectividad a CO y CO₂ en función del tiempo. Ensayo sin O₂ en la alimentación; T = 700°C. Caudal = 300 cm³ /min; y⁰_{CH₄} = 0,01; Tiempo espacial = 0,4 mgcat.min/cm³

el agotamiento del oxígeno superficial electrofílico que produce la oxidación total y la utilización del oxígeno de red para la oxidación a CO.

En la figura 4 se muestran los resultados de los ensayos de estabilidad en la oxidación de metano con oxígeno. Se grafica la conversión de metano en función del tiempo, observándose que el catalizador tiene un comportamiento estable durante un tiempo de operación típico de aproximadamente 6 horas. Los productos de reacción, con carbono en su molécula, fueron, dióxido de carbono y, en menor proporción, monóxido de carbono.

En la figura 5 se grafica la conversión de metano en función de la temperatura para distintos tiempos espaciales. Se puede observar cómo la conversión se modifica fuertemente con el tiempo espacial. Si se analiza la evolución de la temperatura correspondiente al 50% de conversión se observa que disminuye fuertemente al aumentar el tiempo espacial, lográndose una disminución de aproximadamente 80 °C triplicando el tiempo espacial. También se lograron conversiones cercanas al 100%, condición favorable para el trabajo en la celda de combustible de una cámara.

Para ver la influencia de la composición de la alimentación, se realizaron ensayos variando la concentración de metano y O₂, manteniendo la relación y⁰_{CH₄}/y⁰_{O₂} = 1 : 4. Los ensayos se realizaron para el mismo tiempo espacial. Los resultados se presentan en la figura 6. Se puede observar que la conversión es independiente de la composición, para una misma relación de alimentación. Este comportamiento estaría sugiriendo que ambos reactivos compiten por el mismo sitio activo, que en el caso de los óxidos mixtos de Ce, es la cupla redox Ce⁴⁺/Ce³⁺.

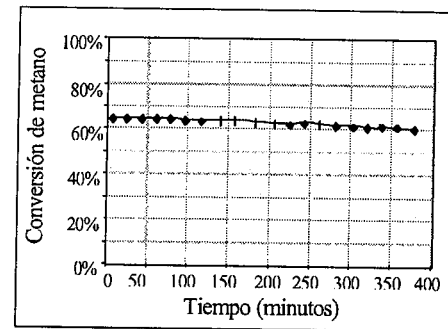


Figura 4. Conversión de Metano en función del tiempo; T = 760 °C; Tiempo espacial = 0,6 mgcat.min/cm³; y⁰_{CH₄} = 0,01; y⁰_{CH₄}/y⁰_{O₂} = 1 : 4

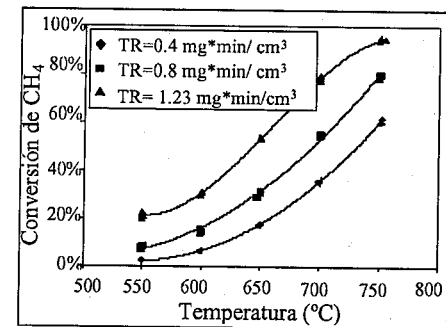


Figura 5. Conversión de Metano en función de la temperatura. y⁰_{CH₄} = 0,015; y⁰_{CH₄}/y⁰_{O₂} = 1 : 4

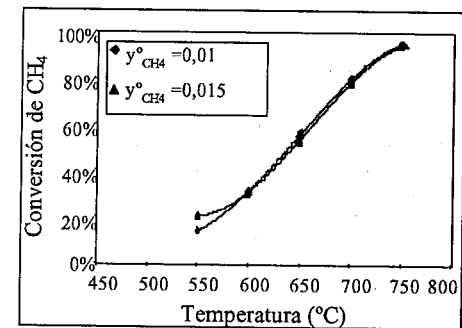


Figura 6. Conversión de Metano en función de la temperatura para distinta composición de la alimentación; tiempo espacial = 1,23 mgcat.min /cm³; y⁰_{CH₄}/y⁰_{O₂} = 1 : 4

Conclusiones

El catalizador sintetizado por el método de gelificación-combustión presenta valores de superficie específica y volumen de poros apropiados para su uso como catalizador. El método no deja residuos de los precursores o residuos carbonosos en el catalizador, como se pudo observar a partir del análisis elemental.

La reducibilidad tanto de los sitios cerio superficiales como de los que se encuentran dentro del sólido se ve facilitada por la presencia de ZrO_2 . Incluso se pudieron detectar centros de reducibilidad intermedia de gran importancia en los procesos redox.

En las condiciones operativas utilizadas en el presente trabajo el sólido fue activo sin necesidad de someterlo a pretratamientos. Además mostró un comportamiento estable durante el período de trabajo de 6 horas, sin mostrar formación de residuos carbonosos. El principal producto de reacción es el dióxido de carbono. Se obtuvo un buen balance de carbono entre la entrada y la salida del reactor. Se comprobó experimentalmente que el sólido inserta su oxígeno de red, es decir que se comporta como un verdadero sólido redox.

La conversión de metano aumenta notablemente al aumentar el tiempo de residencia, lo que produce una disminución de la temperatura correspondiente al 50% de conversión. Se obtuvieron conversiones cercanas al 100% a temperaturas inferiores a los 750 °C.

La modificación de la composición de la alimentación pero manteniendo la relación molar metano / oxígeno, no produce modificaciones en la conversión, revelando que existe competencia entre el metano y el oxígeno por los mismos sitios activos.

Todas estas características hacen muy interesante la evaluación de este catalizador en celdas de combustible de una sola cámara, en las condiciones operativas del presente trabajo que produjeron las mayores conversiones.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Técnico Roberto Tejeda por las medidas experimentales de TPR y al CINSO CONICET-CITEFA por la preparación de los sólidos.

Las experiencias se realizaron con el aporte financiero de la Universidad de Buenos Aires (proyectos UBACyT I608 e I020) y de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (Argentina, PICT No. 8688).

Referencias Bibliográficas

1. S. Park, R.J. Gorte, and J.M. Vohs, Appl. Catal. A 200 (2000) 55.
2. S.H. Clarke, A.L. Kicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swann, Catal. Today 38:4 (1997) 411.
3. B.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett, Nature 400 (1999) 649.

4. J. Liu, S.A. Barnett, Solid State Ionics 158 (2003) 11.
5. Murray and S.A. Barnett, in S. C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), Proc. of the Sixth Intern. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VI), The Electrochemical Society, Pennington, NJ (1999) 1001.
6. M. Ahibzada, B.C.H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, I.S. Metcalfe, Catal. Today 38 (1997) 1001.
7. M.A. Vidal, N. Amadeo, S. Larrondo, D. Lamas, G. Lascalea, N.E. Walsöe de Reca, en Actas del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Mérida, México, 2004, 1774.
8. D.G. Lamas, G.E. Lascalea, R.E.J. Juárez, E. Djurado, L. Pérez, N.E. Walsöe de Reca, J. of Mater. Chem. 13 (2003) 904.
9. D.A. Monti y A. Baiker, J. of Catal. 83 (1983) 323.
10. P. Malet, P. y A. Caballero, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 84 (1988) 2369.
11. D.G. Lamas, G.E. Lascalea, M.D. Cabezas, R.O. Fuentes, I.O. Fábregas, M.E. Fernández de Rapp, N.E. Walsöe de Reca, S. Larrondo, R. Tejeda, N. Amadeo, Actas de las Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA (2003) 1030.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Óxidos do tipo Perovskitas para reação de redução de NO com CO

Eurico Y. Tanabe; Elisabete M. Assaf *

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos-SP, Brasil, CEP 13560-970, e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

Nesse trabalho, os óxidos do tipo perovskitas $LaNiO_3$, $LaMnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}NiO_3$ e $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ foram preparados através do método da co-precipitação, caracterizados por difração de raios-X, redução a temperatura programada, fisissorção de nitrogênio e análise química e, posteriormente avaliados frente a reação de redução de NO com CO a 500°C durante 10 horas. Através dos ensaios catalíticos verificou-se que o catalisador $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ apresentou a maior atividade para a reação de redução. A substituição parcial do lantânio pelo estrôncio levou a um aumento na conversão do NO, aumentando assim a produção de N_2 .

Palavras-chave: perovskitas, redução de NO com CO, lantânio, lantânio-estrôncio, lantânio-níquel, lantânio-manganês

In this work, the perovskite-type oxides $LaNiO_3$, $LaMnO_3$, $La_{0.7}Sr_{0.3}NiO_3$ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ were prepared by co-precipitation and tested in the NO with CO reduction at 500°C for 10 hours. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, temperature programmed reduction with hydrogen, nitrogen adsorption and chemical analysis. The catalytic tests showed that the $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ catalyst presented the higher performance for the reduction reaction of NO with CO. The partial substitution of lanthanum by strontium increased the NO conversion and the N_2 yield.

Key words: perovskite, NO with CO reduction, lanthanum, lanthanum-strontium, lanthanum-nickel, lanthanum-manganese

Introdução

Com o objetivo de minimizar os danos causados ao meio ambiente, o uso do catalisador nos automóveis tornou-se obrigatório, porém, devido a este catalisador ter como fase ativa metais nobres, ele é um acessório de elevado custo. Com isso, a procura por catalisadores que tenham a mesma atividade dos metais nobres para a catálise dos gases de exaustão automotivos, mas que sejam mais acessíveis ao consumidor, poderia mudar este quadro e ajudar na minimização da poluição atmosférica.

A natureza de vários catalisadores já foi investigada, porém ainda não se encontrou o sistema ideal, pois um catalisador automotivo eficiente, deve ser ativo na presença de enxofre, oxigênio e água, e apresentar estabilidade térmica. Desta forma, contínuos estudos vêm sendo realizados a fim de se encontrar catalisadores alternativos aos metais nobres e entre eles encontram-se os óxidos do tipo perovskitas (1,2).

Nos óxidos do tipo perovskitas (ABO_3 ou A_2BO_4), ambos os cátions A e B podem ser substituídos totalmente ou parcialmente, levando a uma grande

classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-y}B'_y O_{3\pm\delta}$. Na fórmula δ representa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies. A substituição parcial do A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação gera defeitos na sua estrutura (vacâncias aniônicas ou catiônicas), que são geralmente associados a propriedades físicas e químicas do material, favorecendo por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura, provocando interessantes diferenças na condutividade catalítica (3,5).

Os gases de maior efeito poluente, resultante da combustão nos motores automotivos, são CO e NO, porém devido à queima incompleta e impurezas presentes nos combustíveis, são produzidos em menor porcentagem, C_xH_y , e SO_2 . Os compostos de sulfetos estão presentes devido à ineficiência do craqueamento do petróleo.

Tendo em vista os problemas causados pela poluição automotiva e a necessidade de encontrar catalisadores ativos e estáveis que possam substituir os metais nobres presentes no conversor catalítico automotivo, o objetivo do presente trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o

comportamento dos catalisadores do tipo perovskita baseados em lantânio (3,4), especificamente LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, frente à reação de redução do NO com CO.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os óxidos do tipo perovskitas LaNiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foram preparados baseando-se no método da co-precipitação descrito por Yuan Liu et al. (6). Inicialmente foram preparadas duas soluções: (A) solução de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$; $[\text{Na}^+] = 3,0\text{molL}^{-1}$, e (B) solução dos metais nitratos $[\text{metal}] = 1,0\text{molL}^{-1}$. Em seguida, simultaneamente e gota a gota, as duas soluções foram adicionadas em um becker contendo 100mL de água destilada. Durante essa adição, o pH da solução foi mantido constante e igual a 10. Após a adição da solução dos metais-nitratos formou-se um precipitado gelatinoso que foi lavado com água destilada durante 5 horas, e em seguida, com etanol (3x 50mL) durante 1 hora. O precipitado foi então seco em estufa (90°C) durante 3 horas, pré-calcinado a 350°C durante 2 horas, e calcinado a 800°C durante 4 horas, com fluxo de ar de 15mLmin^{-1} , e rampa de aquecimento de 5°C min^{-1} , para obter o óxido do tipo perovskita.

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de nitrogênio, difração de raios-X (DRX), redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP- H_2), espectrometria de emissão por plasma induzido (ICP). As análises de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku-Miniflex, operado com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ entre 3 e 80° (2θ) e velocidade do goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$. Nas análises de RTP- H_2 , em um equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, foram utilizados 10mg de amostra, fluxo de 30mLmin^{-1} de $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A área superficial dos catalisadores foi determinada por fisissorção de N_2 a 77K , utilizando a equação de B.E.T em um equipamento Quantachrome Nova 2.0. Os teores dos metais nos catalisadores foram determinados através de ICP em um espectrômetro Perkin Elmer.

Avaliação Catalítica

Os catalisadores, óxidos do tipo perovskitas, foram avaliados na reação de redução de NO com CO a temperatura de 500°C . Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de vidro com leito fixo, utilizando 150mg de catalisador. Durante a reação, o reator foi alimentado com 60mLmin^{-1} de uma mistura (1:1) de CO e NO. Ambos os gases são diluídos em hélio (1%CO:99%He) e (1%NO:99%He). Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, utilizando duas

colunas empacotadas em série, uma coluna Porapak N ($2\text{m}\times 1/8''$) e uma peneira molecular 13 X ($3\text{m}\times 1/8''$), e hélio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da área superficial específica dos catalisadores preparados neste trabalho pelo método da co-precipitação, e os resultados de áreas superficiais obtidas por outros autores utilizando-se diferentes métodos (7,8,9).

Tabela 1: Área Superficial dos catalisadores

Catalisador	Área Superficial (m^2g^{-1})	
	Co-precipitado	Outros métodos
LaNiO_3	7	1,38 (a)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	10	-----
LaMnO_3	13	8,79 (b)
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	15	< 1 (c)

(a) Citrato (7); (b) Decomposição por spray (8); (c) Cerâmico (9).

As áreas superficiais obtidas a partir do método da co-precipitação foram maiores do que através dos outros métodos, demonstrando assim sua eficácia. A adição parcial do estrôncio provocou um aumento no valor das áreas superficiais, para ambos os catalisadores. Esse aumento foi observado também por Liu et al. (6).

Na Figura 1, são apresentados os resultados de DRX dos catalisadores. Todos, com exceção do $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ estão de acordo com os padrões obtidos na literatura (10).

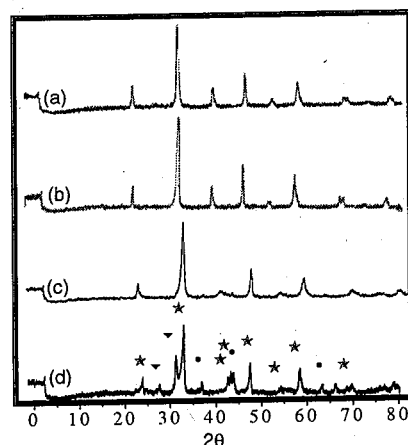


Figura 1: Difratogramas de raios-X dos catalisadores: (a) LaMnO_3 (b) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (c) LaNiO_3 (d) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$. ● NiO ▲ La_2O_3 ★ LaNiO_3

Observa-se que os difratogramas referentes aos catalisadores LaMnO_3 (Figura 1a) e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (Figura 1b) são muito semelhantes e apresentam os principais picos em $2\theta = 22,5^\circ$; $32,1^\circ$; $39,1^\circ$; $46,1^\circ$; $52,0^\circ$; $57,5^\circ$; $67,7^\circ$ e $78,1^\circ$.

Segundo o JCPDS (10) a diferença entre os difratogramas do LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ está na intensidade dos picos em $2\theta = 22,5^\circ$ e $39,1^\circ$. Para o catalisador LaMnO_3 o sinal em $22,5^\circ$ é mais intenso do que o sinal em $39,1^\circ$, enquanto que para o $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ é ao contrário, ou seja o sinal em $22,5^\circ$ é menos intenso do que em $39,1^\circ$. Esta diferença de intensidade entre os sinais também foi observada neste trabalho.

No difratograma do LaNiO_3 (Figura 1c), os picos de maior intensidade são em $2\theta = 32,9^\circ$; $47,4^\circ$; $58,8^\circ$; $23,3^\circ$; $40,8^\circ$; $41,3^\circ$; $67,4^\circ$ e $79,2^\circ$, e estão de acordo com a literatura (10). Para o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ (Figura 1d), além dos picos referentes ao LaNiO_3 , observam-se picos referentes aos óxidos de níquel (NiO) e lantânio (La_2O_3). Picos referentes ao óxido de estrôncio não foram observados, possivelmente devido à baixa concentração do metal.

A Tabela 2 mostra os resultados de análise química, onde se observa que a quantidade real dos metais contida nos catalisadores está próxima aos valores teóricos.

Tabela 2: Resultado da Análise Elemental por ICP

Catalisador / massa / Elementos	Concentração	
	Teórica (ppm)	Real (ppm)
LaNiO_3 $8,0 \times 10^{-3}$ mg	La	8,96
	Ni	3,82
LaMnO_3 $7,0 \times 10^{-3}$ mg	La	8,04
	Mn	3,19
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ $9,0 \times 10^{-3}$ mg	La	7,60
	Sr	2,01
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ $10,0 \times 10^{-3}$ mg	La	8,58
	Mn	4,86

Os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores LaNiO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ são mostrados nas Figuras 2 e 3. De acordo com Wang et al. (11) e Liu et al. (12), a redução do estrôncio não pode ser observada dentro dessa faixa de temperatura. O perfil de RTP do manganês da perovskita LaMnO_3 (Figura 2a), apresenta dois picos de redução, porém para esse intervalo de temperatura analisada ($< 1000^\circ\text{C}$), não é possível a redução do Mn^{2+} para Mn^0 . De acordo com a literatura (13-15), normalmente, a perovskita LaMnO_3

apresenta-se como $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ devido ao excesso de oxigênio não estequiométrico contido na sua estrutura, acarretando um aumento no estado de oxidação do Mn^{3+} para Mn^{4+} . Alguns trabalhos (16,17) calcularam, através dos RTPs, o teor de Mn^{4+} nas perovskitas $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ que pode variar de 15 a 35%. Rojas et al. (14), relataram estudos do $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ e verificaram que o manganês pode perder mais do que 1 elétron por molécula reduzida.

Na Figura 2a, RTP do $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, o pico de redução em 516°C pode ser atribuído à redução do Mn^{4+} para Mn^{3+} , incluindo o excesso de oxigênio (Equação 1) e o pico em 846°C à redução do Mn^{3+} para Mn^{2+} (Equação 2). Esses mesmos picos, juntamente com ombros, podem ser observados quando se adiciona parcialmente o estrôncio (Figura 2b). A substituição parcial do lantânio pelo estrôncio provoca um desbalanceamento de cargas, que para compensá-las há um aumento na quantidade de Mn^{4+} , através da oxidação do $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, ou uma deficiência de oxigênio na estrutura.

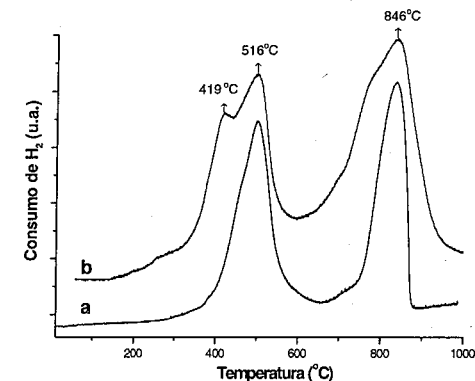
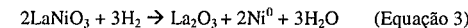
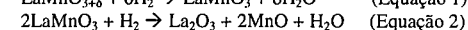
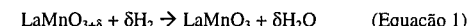
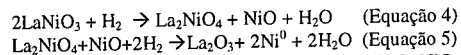


Figura 2: Perfis de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores: (a) LaMnO_3 (b) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$

A redução do LaNiO_3 (Figura 3a), pode ocorrer em 3 etapas. O primeiro pico em 413°C pode ser atribuído à redução parcial do Ni^{3+} para Ni^0 (Equação 3), o segundo pico em 435°C , pode ser atribuído à redução do Ni^{2+} para Ni^0 (Equação 4), e o terceiro pico em 580°C à redução do Ni^{2+} para Ni^0 (Equação 5). Estes resultados concordam com os obtidos por Garcia (7).





A adição parcial do estrôncio na estrutura do LaNiO_3 , especificamente $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$ (Figura 3b), ocasionou o aparecimento de novos picos entre as temperaturas 713°C à 780°C. O primeiro pico, em 357°C, pode ser atribuído à redução do NiO presente juntamente com a fase da perovskita, pois no DRX, nota-se a presença do óxido de níquel. Em 418°C pode ser atribuído à redução do Ni^{3+} para Ni^0 , juntamente com a redução parcial do Ni^{3+} para Ni^{2+} , e em 608°C à redução do Ni^{2+} para Ni^0 .

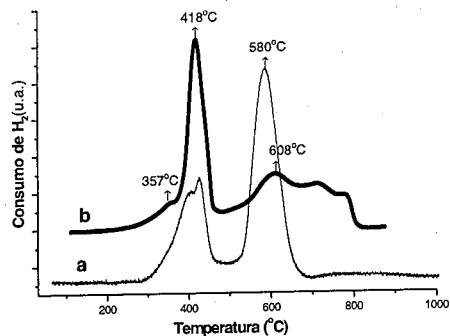


Figura 3: Perfis de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores (a) LaNiO_3 e (b) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$

A partir do consumo total de hidrogênio (área sob a curva), obtido através dos perfis de RTP, foi determinada a quantidade total de oxigênio removida por mol de perovskita e, com auxílio das reações de redução apresentadas por Buciuman et al (17), foi calculado o excesso ou a deficiência de oxigênio para cada amostra (δ). Os consumos teóricos de hidrogênio, juntamente com os obtidos neste trabalho, representados pelas áreas sob as curvas, estão apresentados na Tabela 3. Para os catalisadores LaMnO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ as áreas do RTP são maiores do que as teóricas, indicando que estes óxidos apresentam excesso de oxigênio na sua estrutura. Já os catalisadores LaNiO_3 e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$, apresentaram áreas menores do que as teóricas, sugerindo deficiência de oxigênio na estrutura.

Os valores calculados do excesso e/ou deficiência de oxigênio (δ), juntamente com a quantidade de Mn^{4+} ou Ni^{2+} encontram-se na Tabela 4.

Tabela 3: Dados de RTP

Catalisador	Área teórica (u.a.)	Área RTP (u.a.)
LaMnO_3	$48,5 \times 10^3$	$74,2 \times 10^3$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$	$65,6 \times 10^3$	$68,7 \times 10^3$
LaNiO_3	$142,1 \times 10^3$	$139,6 \times 10^3$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$	$167,8 \times 10^3$	$133,1 \times 10^3$

massa da amostra (RTP): 10mg

Tabela 4: Quantidade de Mn^{4+} e Ni^{2+} e valores de δ .

Catalisador	Espécies	δ
$\text{LaMnO}_{3+\delta}$	$52\% \text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$	0,26
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3+\delta}$	$42\% \text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+})$	0,06
$\text{LaNiO}_{3-\delta}$	$8\% \text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	0,04
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{3-\delta}$	$32\% \text{Ni}^{2+}/(\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+})$	0,16

Atividade Catalítica

Os resultados da reação de redução de NO com CO são apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

Comparando-se os catalisadores de LaMnO_3 e LaNiO_3 , o catalisador com níquel foi o que apresentou o melhor resultado. Porém quando o lantânio foi substituído parcialmente pelo estrôncio houve uma melhora significativa na atividade e estabilidade catalíticas e o catalisador contendo manganês, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, mostrou melhor conversão quando comparado com o catalisador $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_3$.

A conversão do NO foi, para todos os catalisadores, com exceção do LaNiO_3 , superior a do CO. Esta maior conversão pode ser atribuída à ocorrência simultânea das reações de redução de NO com CO e de decomposição direta de NO. Para o catalisador LaNiO_3 a seletividade para a reação de oxidação do CO parece ser ligeiramente superior.

Durante os ensaios catalíticos, não houve indícios de produção de N_2O e todos os catalisadores demonstraram ser estáveis após as primeiras horas de reação.

A formação de nitrogênio, resultante da reação de redução de NO com CO, é mostrada nas Figuras 6 e 7. Nota-se que o rendimento em nitrogênio é um valor médio entre a conversão de NO e CO, porém, mais próxima ao NO.

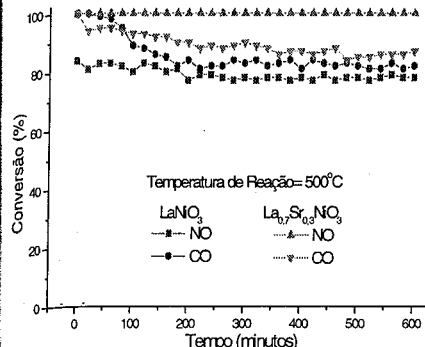


Figura 4: Conversão do NO e CO a 500°C em função do tempo para catalisador contendo níquel

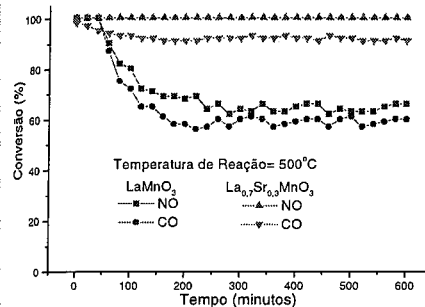


Figura 5: Conversão do NO e CO a 500°C em função do tempo para catalisador contendo manganês

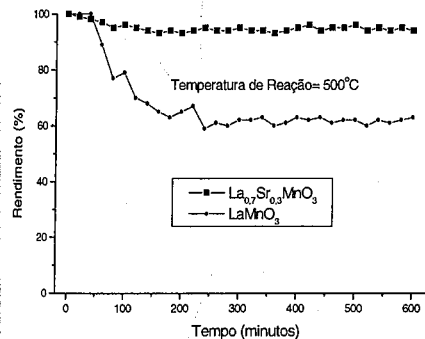


Figura 6: Produção de N_2 em função do tempo para catalisadores contendo manganês

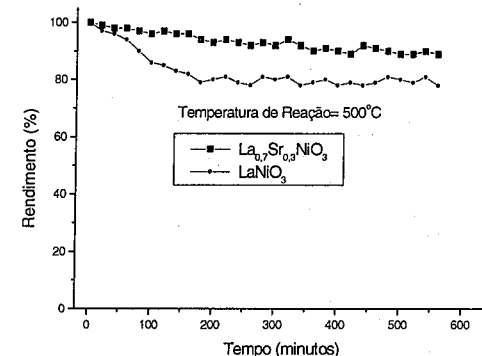


Figura 7: Produção de N_2 em função do tempo para catalisadores contendo níquel

Conclusões

O método da co-precipitação mostrou-se eficiente para a obtenção de perovskitas com áreas específicas variando entre 7 e 15 m^2/g .

De acordo com os dados de RTP foi possível verificar a não estequiometria das perovskitas, através da quantificação da deficiência ou excesso de oxigênio contido nas amostras. Assim os óxidos podem ser descritos como $\text{LaMnO}_{3,26}$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3,06}$, $\text{LaNiO}_{2,96}$ e $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{NiO}_{2,84}$.

As medidas de atividade catalítica mostraram que ao substituir parcialmente o lantânio pelo estrôncio houve uma melhora significativa na conversão da reação de redução de NO com CO. Essa melhora pode ser atribuída às vacâncias catiônicas, facilitando a reação redox do NO com CO.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

- Tejuca L.G, Fierro J. L. G. (Edits). Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, 1993.

2. Tejuca L.G., Fierro J. L. G. (Edits). Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides. Marcel Dekker, New York, 1993.
3. Mizuno N, Yamato M., Tanaka M, Mizono, A. M., M. Chem. Mater., 1, 1989, 232-236.
4. A. A. Leontiou, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, P. N. Trikalitis and P. J. Pomonis, Appl. Catal. A, 263, 2004, 227-239.
5. H. Tanaka, N. Mizuno, M. Misono, App. Catal. A, 244, 2003, 371-382.
6. Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang. Chemical Engineering Journal, 89, 2002, 213-221.
7. Garcia, J.S., Dissertação de Mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
8. Song, K., Cui, H. Kim S., Kang, S., Catal. Today, 47, 1999, 155-160.
9. Rougier, A., Soiron, S., Haihal, I., Aymard, L., Taouk, B. and Tarascon, J. Powder Technol. 128, p. 139-147, 2002.
10. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Center of Diffraction Data. Pensilvânia – USA, 1995 (CD-ROM)
11. W. Wang; H. Zhang; G. Lin; Z. Xiong. Appl Catal. B, 2000, 24, 219-232.
12. Y. Lee, R. Lago, J. Fierro, V. Cortés, F. Sapina, E. Martinez, Appl. Catal. A, 207, 2001, 17-24.
13. P. Porta, S. Rossi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, L. Lisi, M. Turco. J. Solid State Chem., 146, 1999, 291-304.
14. M. Rojas, J. L. Fierro, L. G. Tejuca, A.T. Bell, J. Catal. 124, 1990, 41-51.
15. F. Patcas, F.C. Buciuman, J. Zsako, Thermoch. Acta, 360, 2000, 71-76.
16. S. Cimino, S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, L. Lisi, I. Pettiti, P. Porta, J. Catal., 205, 2002, 309-317.
17. F.C. Buciuman, F. Patcas, J. Zsakó., J. Therm. Anal. Cal., 61, 2000, 819-825.



PREPARAÇÃO DE PEROVSKITAS LaMnO_3 SUPORTADAS PARA A OXIDAÇÃO DO METANO

Priscila de Almeida Chuffa, José Mansur Assaf

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, 13560-000 São Carlos – SP- Brasil; e-mail: mansur@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

Perovskitas do tipo LaMnO_3 suportadas em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada com La e em MgO foram preparadas, caracterizadas e testadas na reação de combustão do metano. Foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX), que confirmaram a formação da fase perovskita, Redução a Temperatura Programada (TPR) e determinação das áreas superficiais específicas (BET). As atividades catalíticas das perovskitas $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$, $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram-se mais promissoras para combustão do metano. Todos os catalisadores apresentaram elevada estabilidade térmica.

LaMnO_3 perovskites supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, on La stabilized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and on MgO were prepared, characterized, and tested for methane combustion. The X-Ray Diffraction (XRD) analyses was carried to confirm the perovskite phase formation. The catalysts were also characterized by Temperature Programmed Reduction (TPR) and by specific surface area (BET). The catalytic activities of $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ and $\text{LaMnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ were considered to be more promising for the methane combustion. All the prepared catalysts have presented a high thermal stability.

Introdução

A combustão catalítica do gás natural, cujo principal componente é o metano, vem sendo considerada como uma alternativa muito atrativa para produção de energia térmica de alta qualidade, do ponto de vista ambiental (1). Tal fato deve-se essencialmente à possibilidade de obtenção de energia com a eficiente e completa queima do combustível em temperaturas menores que a da combustão convencional termicamente ativada, sem a geração de sub-produtos indesejáveis, tais como hidrocarbonetos reativos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono. A combustão catalítica também pode ser aplicada na limpeza de gases de exaustão de turbinas, de queimadores de caldeiras e de veículos alimentados com gás natural. Nesse caso, se o gás combustível não for totalmente consumido no processo, o metano despejado no ambiente pelo sistema de exaustão do veículo se deslocará para camadas mais altas da atmosfera agravando o efeito estufa.

Como o processo de combustão requer altas temperaturas, a busca por um catalisador que alie resistência a elevadas temperaturas e estabilidade térmica é um grande desafio. Embora catalisadores de

metais nobres apresentem uma alta atividade específica, sua utilização em combustores também é limitada devido à alta volatilidade do metal puro e seus óxidos, pela tendência à sinterização a temperaturas moderadas e pelo alto custo (2, 3).

Sempre existiu interesse na investigação de catalisadores de metais não nobres, principalmente devido ao menor custo e à flexibilidade de composição (4). Recentemente, muitos esforços de pesquisas têm sido empregados no estudo da aplicação de óxidos do tipo perovskita à combustão catalítica, por apresentarem além de custo consideravelmente mais baixo, boas estabilidades térmica e hidrotérmica e alta resistência mecânica (1, 5-8). As perovskitas são representadas pela fórmula geral ABO_3 , onde os fons A podem ser terras raras, alcalinos, alcalinos-terrosos e outros fons grandes tais como Pb^{+2} e Bi^{+3} . Os fons B podem ser de metais de transição 3d, 4d e 5d (9).

Óxidos tipo perovskita apresentam baixa área superficial específica, geralmente menor que $5 \text{ m}^2/\text{g}$, levando à uma certa limitação na aplicação desses materiais como catalisadores. A maioria dos métodos utilizados para preparação da perovskita envolve altas

temperaturas de calcinação (no mínimo 700°C); conseqüentemente, obtêm-se partículas grandes e de baixa área superficial (10). Estudos estão sendo focados na preparação de catalisadores com áreas mais altas. Apesar de alguns resultados muito interessantes obtidos com a preparação a baixas temperaturas (métodos citrato e sol-gel), estas áreas decrescem depois do tratamento em temperaturas elevadas (acima de 900°C). Um caminho diferente para aumentar tanto a área superficial quanto a resistência mecânica da perovskita é a sua dispersão em um suporte poroso, como por exemplo, a alumina (5). Deve-se tomar os cuidados necessários, no entanto, para evitar interações entre o suporte e os precursores da perovskita durante a etapa de preparação, para que não levem à formação de outros compostos indesejáveis. Adicionalmente, uma interação fase ativa-suporte, que incrementalmente seu desempenho catalítico, representaria um ganho adicional deste processo de preparação.

Experimental

Preparação dos catalisadores

LaMnO₃ suportada em Alumina

LaMnO₃ foi depositada sobre alumina, previamente ativada por calcinação a 650°C por 3 horas, pelo método de deposição-precipitação (5). A alumina foi suspensa em solução aquosa contendo quantidades apropriadas de nitrato de lantânio, nitrato de manganês e uréia e mantida a 80°C até que toda a água presente evaporasse. A essa temperatura, a uréia se decompõe vagarosamente, formando amônia, que causa a co-precipitação dos hidróxidos dentro dos poros do suporte. O teor de LaMnO₃ depositado sobre o suporte foi de 20% em peso. Para remover totalmente a água da amostra, esta foi levada a uma estufa a 110 °C por 24 horas. Em seguida, para promover a formação da estrutura do tipo perovskita, foi submetida à calcinação a 900°C por 10 horas.

LaMnO₃ suportada em Alumina estabilizada por La

γ -Al₂O₃ comercial (Merck) foi estabilizada com 6% de La₂O₃ em peso, utilizando a técnica de impregnação com excesso de solvente. Neste processo, a alumina foi suspensa em uma solução aquosa de La(NO₃)₃·6H₂O e o excesso de água foi removido em rotaevaporador a 60°C e pressão reduzida com auxílio de bomba de vácuo. Depois de seco a 110 °C por 24 horas em estufa, foi calcinado a 650 °C por 3 horas. Com o suporte assim modificado, realizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente para a deposição de LaMnO₃ sobre γ -Al₂O₃.

LaMnO₃ disperso em MgO

Óxido de magnésio foi obtido em laboratório por precipitação, utilizando soluções aquosas de nitrato de magnésio e de carbonato de potássio. O precipitado foi lavado com água destilada, seco em estufa e calcinado a 650°C.

Para obter porcentagem em massa de 20% de perovskita no catalisador, quantidades apropriadas de nitrato de lantânio e nitrato de manganês foram adicionadas, juntamente com o suporte MgO, em água deionizada e mantidas sob agitação constante. Devido à natureza básica do MgO, que parcialmente se dissolve, o pH da solução torna-se básico, e assim ocorre a precipitação de hidróxidos metálicos. O excesso de água foi removido através de um rotaevaporador a 60 °C, a pressão reduzida. Depois de seca a 110 °C por 24 horas em estufa, a amostra foi calcinada a 900 °C por 10 horas.

Caracterizações

Difração de Raios-X (DRX): Os ensaios foram realizados pelo método do pó em um Difratorômetro Siemens D-5005 com tubo de Cu e filtro de Ni, com velocidade de varredura de 2min⁻¹ e variação do ângulo 2 θ de 5° a 90°.

Área Superficial Específica: As medidas foram realizadas utilizando um equipamento Quantachrome Corporation (Nova-1200). As áreas específicas foram determinadas pelo método de BET.

Redução a Temperatura Programada (TPR): As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 com aquisição de dados em computador. Foi utilizado um reator de quartzo em forma de U, com 50 mg de catalisador. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de 30 ml/min de mistura 5% H₂/N₂.

Ensaio catalítico: Os compostos foram testados na reação de oxidação do metano, para verificar a atividade e a seletividade dos mesmos. A reação foi realizada em micro-reator tubular de leito fixo de quartzo, sobre 100 mg de catalisador, com alimentação de metano (temperatura e pressão ambientes) a uma vazão de 6,9 mLmin⁻¹ e de ar sintético a uma vazão de 100 mLmin⁻¹ (23 mLmin⁻¹ de O₂), resultando em razão de alimentação CH₄/O₂ de 3,3:10. O ensaio de oxidação se deu resfriando o reator em intervalos de 100°C, de 700°C até 400°C. Os produtos da reação foram identificados em cromatógrafo a gás GC-3800-VARIAN, com dois detectores de condutividade térmica, colunas empacotadas Porapak N e Peneira Molecular 13X, com He e N₂ como gases de arraste.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A identificação dos compostos formados foi realizada por comparação com os dados do JCPDS-International Center of Diffraction Data, Pensilvânia, EUA (1994) e com a perovskita LaMnO₃, não suportada preparada em laboratório apresentada pela Figura 1.

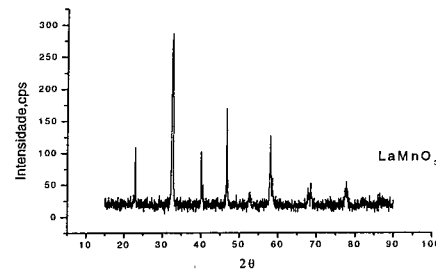


Figura 1. Difratogramas de LaMnO₃

Observou-se a formação da estrutura perovskita sobre todos os suportes apresentados na Figura 2, com o maior pico da perovskita LaMnO₃ em 32,6°. Os outros picos principais característicos deste composto, em 46,8° e 58,2°, também estão presentes.

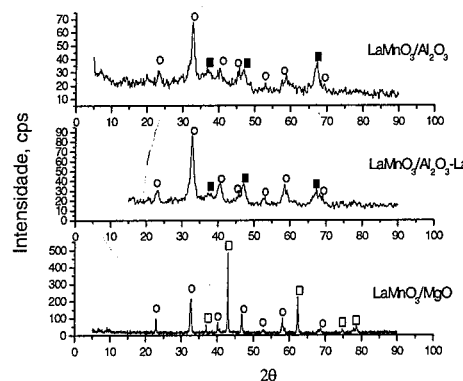


Figura 2. Difratogramas de LaMnO₃/MgO, LaMnO₃/Al₂O₃ e LaMnO₃/Al₂O₃-La. o: LaMnO₃; ■: Al₂O₃; □: MgO.

A alumina utilizada como suporte apresenta baixa cristalinidade, sendo que aquela recoberta pela camada de óxido de lantânio apresentou-se levemente mais cristalina que a sem esse revestimento. Não foi identificada, com esta técnica, a possível formação de fases mistas que representariam interação alumina-lantana. Isso pode indicar que, mesmo para o suporte alumina não previamente recoberto com lantana, não houve interação, em grau considerável, do suporte com o lantânio da perovskita LaMnO₃.

O óxido de magnésio utilizado apresentou a maior cristalinidade em comparação com os outros suportes. A dispersão da perovskita LaMnO₃ sobre óxido de magnésio não resultou em interação, detectável por esta técnica, que inibisse a formação da fase perovskita desejada.

Redução a Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores suportados são apresentados na Figura 3. A redução da perovskita LaMnO₃ gera MnO e La₂O₃ devido à simultânea redução de manganês para Mn²⁺ e a quebra da estrutura perovskita. Na perovskita LaMnO₃ o manganês sofre duas reduções, de Mn⁺⁴ para Mn⁺³ e de Mn⁺³ para Mn⁺².

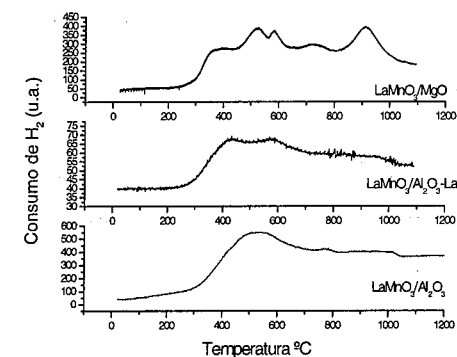


Figura 3. Perfis de TPR de LaMnO₃/MgO, LaMnO₃/Al₂O₃-La e LaMnO₃/Al₂O₃.

Esta apresenta frações de Mn⁺⁴ em sua estrutura que podem ir de 15% a 35% (5, 12). Esse excesso de carga é compensado pela presença de oxigênio adicional na estrutura do composto, sendo que ele poderia ser mais rigorosamente representado por LaMnO_{3+x}. Em função da presença deste Mn⁺⁴, o processo de redução ocorre em dois passos: no primeiro, em aproximadamente 500°C, o manganês no estado de oxidação +4 se reduz a manganês +3. A redução deste para Mn⁺² ocorre a uma temperatura

maior, em aproximadamente 790 °C. O pico encontrado na Figura 2, para a perovskita suportada em MgO, que aparece a uma temperatura acima de 800°C, provavelmente corresponde à redução do manganês que se incorporou ao óxido de magnésio (resultando em óxido misto de superfície do tipo Mg_6MnO_8) durante a etapa de preparação do catalisador e que necessita de uma temperatura elevada para se reduzir. Os outros picos encontrados na Figura 2 correspondem à redução de óxidos de manganês também presentes nos catalisadores preparados (MnO_2 , Mn_2O_3 ou Mn_3O_4). Nota-se também, na Figura 2, que o catalisador $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ é bastante estável termicamente, já que apresenta um menor consumo de H_2 quando comparado aos outros catalisadores aqui analisados.

Área Superficial Específica (BET).

A γ -alumina possui uma área superficial relativamente elevada, por isso, é um material apropriado para se realizar a dispersão do catalisador. A alumina utilizada neste trabalho apresenta área superficial específica de $80,9 \text{ m}^2/\text{g}$ e quando é revestida pela camada de La_2O_3 tem sua área diminuída para $70,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Isto ocorre devido à obstrução de alguns poros do suporte.

De acordo com a Tabela 1, o catalisador que apresenta maior área superficial específica é o $LaMnO_3/Al_2O_3$, em consequência de ter sido depositado sobre o suporte de maior área. Apesar de a perovskita suportada com Al_2O_3 ter assumido uma área 53% inferior ao respectivo suporte, esta é, ainda, cerca de cinco vezes maior que a perovskita não suportada. Deve ressaltar aqui que não é possível separar, nesta observação experimental, as frações que correspondem ao suporte e à perovskita.

O catalisador de $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ apresenta uma área também elevada, mas menor que o catalisador de $LaMnO_3/Al_2O_3$. O catalisador que apresentou a menor área foi $LaMnO_3/MgO$ devido à natureza do suporte. Neste caso, o decréscimo da área, após a deposição da perovskita, foi mais severo. O suporte MgO apresentava área superficial da ordem de $44,7 \text{ m}^2/\text{g}$ e o composto resultante, conforme mostra a tabela 1, passou a ter área de $10,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 1. Área Superficial Específica

Amostra	Área BET (m^2/g)
$LaMnO_3$	8,9
$LaMnO_3/Al_2O_3$	42,9
$LaMnO_3/Al_2O_3-La$	33,6
$LaMnO_3/MgO$	10,8

Ensaios Catalíticos.

Foram realizados testes de desempenho catalítico com os três catalisadores preparados. Variou-se a temperatura de reação no sentido decrescente, de 700 °C até 400 °C, temperatura na qual a atividade catalítica já se apresentava muito baixa.

Segundo Lisi et al. (11), a reação de combustão do metano, sem a utilização de um catalisador, não ocorre antes de 800°C. A partir desta temperatura, a reação passa a apresentar conversão de 8% de metano em produtos, sendo estes constituídos de 80% CO e somente

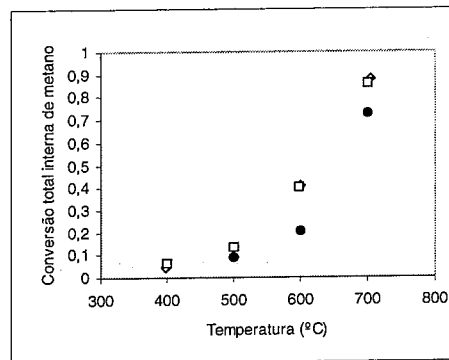


Figura 4. Conversão do metano em função da temperatura de reação. ◇ $LaMnO_3/Al_2O_3$; □ $LaMnO_3/MgO$; ● $LaMnO_3/Al_2O_3-La$.

20% de CO_2 . Com adição de catalisador ao sistema reacional observa-se, pela Figura 4, que a 700 °C a atividade catalítica do $LaMnO_3/Al_2O_3$ está em torno de 88%. A essa mesma temperatura, o catalisador $LaMnO_3/MgO$ apresenta atividade de aproximadamente 86%, praticamente igual à do $LaMnO_3/Al_2O_3$. Já a atividade do catalisador $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ é um pouco menor, em torno de 70%. Ao abaixar a temperatura para 600 °C, as atividades do $LaMnO_3/Al_2O_3$ e $LaMnO_3/MgO$ decrescem para valores em torno de 40%. O catalisador $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ apresenta queda mais acentuada, atingindo aproximadamente 20% de conversão. A 400°C, os catalisadores $LaMnO_3/Al_2O_3$ e $LaMnO_3/MgO$ ainda apresentam atividade residual, em torno de 5%, enquanto o $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ já se mostra sem atividade.

Na Figura 5, pode-se observar os valores de conversão de metano por unidade de área BET. Verifica-se que a diferença de atividade entre os catalisadores de $LaMnO_3/Al_2O_3$ e $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ praticamente desaparece, enquanto o catalisador $LaMnO_3/MgO$ destaca-se positivamente, indicando a marcante influência da interação perovskita-suporte na promoção de seu desempenho frente a combustão do metano.

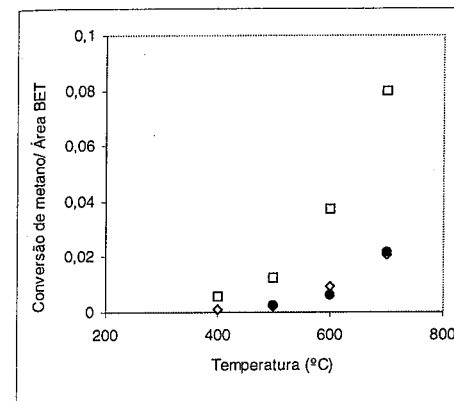


Figura 5. Variação da conversão de metano/área superficial em função da temperatura de reação. ◇ $LaMnO_3/Al_2O_3$; □ $LaMnO_3/MgO$; ● $LaMnO_3/Al_2O_3-La$.

Através da Figura 6, pode-se observar que a razão CO/CO_2 , bastante elevada a baixa temperatura, diminuindo drasticamente nas temperaturas mais altas, chegando a ser próxima de zero a 700°C, indicando que, nesta temperatura, praticamente só ocorre a oxidação total do reagente. Em baixas temperaturas, a relação CO/CO_2 para o catalisador $LaMnO_3/Al_2O_3-La$ apresenta o dobro do valor dos outros dois que, por sua vez, apresentam valores bastante próximos.

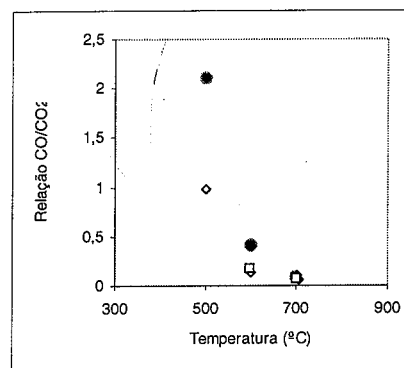


Figura 6. Variação da razão de produtos CO/CO_2 em função da temperatura de reação. ◇ $LaMnO_3/Al_2O_3$; □ $LaMnO_3/MgO$; ● $LaMnO_3/Al_2O_3-La$.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que: Um método relativamente simples, como o da deposição-precipitação, pode dar origem à estrutura perovskita depositada em suportes de áreas mais altas.

Os ensaios de TPR mostraram que a perovskita $LaMnO_3$ apresenta excesso de oxigênio em sua estrutura em consequência da existência de uma fração de Mn^{4+} . Assim, foram observados picos de redução, correspondentes à passagem de Mn^{4+} para Mn^{3+} e de Mn^{3+} para Mn^{2+} , sendo que os outros picos encontrados correspondem a outros óxidos formados durante a preparação.

Os catalisadores mostraram-se bastante ativos na conversão do metano em produtos. Na temperatura de 700°C o catalisador de $LaMnO_3/Al_2O_3$ apresentou a maior atividade na conversão total do metano e maior rendimento a CO_2 , dentre todos os catalisadores preparados. Em menor temperatura (500°C), a conversão do metano foi maior sobre o catalisador $LaMnO_3/MgO$, embora o rendimento a CO_2 tenha sido igual à do catalisador $LaMnO_3/Al_2O_3$. Os valores de conversão por unidade de área mostraram que a perovskita suportada em óxido de magnésio se destaca positivamente, indicando que, além de proporcionar aumento de área, ocorreram interações com o suporte que promoveram sua atividade catalítica.

Agradecimentos

P. A. Chuffa agradece à FAPESP pela bolsa I.C. concedida.

Referências Bibliográficas

1. S. Cimino; R. Pirone; L. Lisi Applied Catalysis B, 2002, 35, 243-254.
2. P. Gélin; M. Primet Applied Catalysis B, 2002, 39, 1-37.
3. L. Lisi; G. Bagnasco; P. Ciambelli; S. De Rossi; P. Porta; G. Russo; M. Turco Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146, 176-183.
4. N. K. Labhsetwar.; A. Watanabe; R. B. Biniwale; R. Kumar; T. Mitsuhashi Applied Catalysis B, 2001, 33, 165-173.
5. S. Cimino; S. Lisi; R. Pirone; G. Russo; M. Turco Catalysis Today, 2000, 59, 19-31.
6. L. Marchetti; L. Forni Applied Catalysis B, 1998, 179-187.
7. K. S. Song; H.X. Cui; S.D. Kim; S. K. Catalysis Today, 1999, 155-160.
8. N.K. Labhsetwar; A. Watanabe; T. Mitsuhashi Applied Catalysis B, 2003, 40, 21-30.

9. J. Twu; P.K. Gallagher in Preparation of bulk and supported perovskites, Marcel Dekker, Ed.; Spain, 1993; 1-8.
10. S. V. Nguyen; V. Szabo; D. Trong On; S. Kaliaguine Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 54, 51-61.

11. L. Lisi; G. Bagnasco; P. Ciambelli; S. De Rossi; P. Porta; G. Russo; M. Turco Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146, 176-183.
12. S. Cimino; S. Colonna; S. De Rossi; M. Faticanti. L. Lisi; I. Pettiti; P. Porta Journal of Catalysts, 2002, 205, 309-317.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Redução de NO a N₂ com propano sobre catalisadores de V₂O₅/TiO₂ obtidos pelo método sol-gel

Leda Maria Saragiotto Colpini¹, Leandro Martins², Juliana Esteves Fernandes², Ernesto A. Urquieta González², Onélia A. Andreo dos Santos³ e Creusa Maieru Macedo Costa¹

¹Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Química – Maringá – PR, e-mail: ledasaracol@yahoo.com.br

²Universidade Federal de São Carlos/Departamento de Engenharia Química – São Carlos – SP

³Universidade Estadual de Maringá/Departamento de Engenharia Química - Maringá-PR

Resumo-Abstract

Catalisadores de V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método sol-gel (calcinados a 400 °C) contendo diferentes concentrações mássicas de V₂O₅ (nominalmente 2,0, 5,0 e 10%), representados respectivamente por 2VTiC, 5VTiC e 10VTiC, foram aplicados na redução de NO a N₂ com propano, entre 150 e 500 °C. A caracterização dos materiais foi feita por S_B, V_p e d_p (método B.E.T), FRX e DRX. Os dados obtidos pelo método B.E.T indicaram que os materiais apresentam uma estrutura mesoporosa. Os resultados de DRX revelaram que o vanádio encontra-se altamente disperso nos óxidos mistos. Na redução de NO com propano, o catalisador 5VTiC apresentou um nível de conversão de NO a N₂ mais elevado do que 2VTiC e 10VTiC.

Catalysts of V₂O₅/TiO₂ prepared by the sol-gel method (calcined at 400 °C) in different proportions of V₂O₅ (nominally 2.0, 5.0 and 10%), called respectively 2VTiC, 5VTiC and 10VTiC were applied in the reduction of NO the N₂ with propane between 150 and 500 °C. The samples were characterized by S_B, V_p and d_p (B.E.T method), XRF and XRD. The data obtained from B.E.T method indicated that these materials present a mesoporous structure. The XRD results disclosed that the vanadium meets dispersed highly in the mixed oxides. In the reduction of NO with propane, the catalyst 5VTiC presented levels of conversion of NO the N₂ more raised than 2VTiC and 10VTiC.

Introdução

Durante a última década, desenvolveu-se uma grande quantidade de trabalhos envolvendo sistemas contendo vanádia, devido à extensa aplicação desses materiais como catalisadores heterogêneos, principalmente em reações de oxidação/redução, como por exemplo, em reações de redução seletiva de NO_x [1-5]. As emissões de NO_x são constituídas principalmente por óxido nítrico (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), que são considerados alguns dos principais poluentes atmosféricos [6,7]. De um modo geral, esses poluentes são formados nas câmaras de combustão dos motores de veículos, através de duas fontes de formação de NO: oxidação da molécula de nitrogênio do ar e oxidação do nitrogênio presente no combustível (0,5 – 3% p/p) [7].

Tanto o NO quanto o NO₂ são poluentes com papel fundamental na formação do "smoog" fotoquímico. As maiores contribuições de NO₂ para o ambiente são devidas ao tráfego de automóveis (responsável por cerca de 70% do NO_x total emitido) e usinas de energia elétrica que utilizam a queima de combustíveis fósseis. Estima-se que a emissão global de óxidos de nitrogênio corresponda a 50-120 x 10¹² g de N ano⁻¹ [8].

Nos últimos anos, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos para as reações de remoção do NO, especialmente sistemas baseados em metais nobres e materiais zeolíticos modificados com diferentes metais de transição [9-11]. Entretanto, na literatura, pouco é apresentado sobre a redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos utilizando-se como catalisadores óxidos mistos de vanádia. Sabe-se que materiais à base

de vanádia são altamente ativos para reações catalíticas seletivas de redução de NO por NH₃, as quais têm sido intensamente estudadas pela importância ambiental que apresentam [1-5]. Assim sendo, avaliou-se neste trabalho, a atividade dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ sintetizados pelo método sol-gel, frente à reação de redução de NO a N₂, na ausência de atmosfera oxidante, utilizando-se propano como agente redutor.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Uma série de amostras do sistema V₂O₅/TiO₂ representado por VTi, com diferentes teores de V₂O₅ (0 a 10% em massa) foi sintetizada utilizando-se a razão molar n_{água} : n_{alcóxido} : n_{ácido} = 4 : 1 : 0,08. Foram preparadas duas soluções: a primeira consistiu de tetrabutóxido de Ti (IV) (TBOT) dissolvido em metanol, sob atmosfera de N₂; a segunda, de HNO₃ (65%), água duplamente destilada e metanol. As duas soluções foram homogeneizadas separadamente: a primeira por agitação mecânica e a segunda por agitação magnética vigorosa. As agitações foram mantidas por 10 minutos em ambos os casos. Em seguida, a solução 2 foi adicionada gota a gota sobre a solução 1, através de um funil de adição, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica vigorosa (~1000 rpm). O início da gelificação ocorreu em 3 minutos. A partir daí, o gel foi envelhecido por 4 horas e em seguida foi disperso em 67,5 mL de metanol, sob atmosfera ambiente, com o auxílio de um bastão de vidro, a fim de favorecer uma distribuição homogênea do alcóxido de vanádio (VOTIP) a ser adicionado posteriormente. A suspensão do TiO₂ em metanol foi homogeneizada por 10 minutos sob agitação mecânica (500 rpm) em atmosfera de nitrogênio, resultando em uma solução opaca à qual foi adicionada uma solução metanólica de VOTIP. A mistura foi mantida por 4 horas sob agitação mecânica vigorosa e posteriormente adicionou-se uma solução aquosa de metanol. A solução foi mantida sob agitação mecânica vigorosa por 15 horas. Em seguida, a solução foi deixada em repouso durante 15 horas à temperatura ambiente [12]. Finalmente o produto foi seco em evaporador rotativo com temperatura variável entre 40 e 70 °C por aproximadamente 2 horas e em linha de vácuo a 80 °C por 8 h. Os óxidos mistos descritos foram obtidos contendo proporções de V₂O₅ variando em 2,0, 5,0 e 10% em massa, sendo representados, respectivamente por: 2VTi, 5VTi e 10VTi. Os materiais foram submetidos à calcinação em mufla a 400 °C por 5 horas. Os óxidos mistos calcinados passam a serem representados por 2VTiC, 5VTiC e 10VTiC. As quantidades dos reagentes e as condições apropriadas das preparações dos materiais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Quantidades e composições envolvidas nas preparações sol-gel.

Amostra	VOTIP (mmol)	TBOT (mol)	HNO ₃ 65% (mmol)	H ₂ O (mol)	H ₂ O (mL)	Metanol (mL)
TiO ₂	0,000	0,088	7,04	0,352	-	141
2VTi	2,047	0,088	7,04	0,352	0,11	210
5VTi	5,119	0,088	7,04	0,352	0,28	214
10VTi	10,240	0,088	7,04	0,352	0,56	220

Caracterização dos materiais.

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)
As medidas de fluorescência de raios-X para a determinação de vanádio nas amostras dos óxidos mistos foram realizadas em um espectrofotômetro TRACOR Northern 5000, equipado com janela de berílio em câmara de vácuo (0,7 Torr).

Determinação da Área Superficial Específica (S₀), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)

As medidas das áreas superficiais específicas (S₀), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) de todos os materiais obtidos foram determinadas no equipamento Quantachrome Corporation, modelo Nova 1200. As medidas de (S₀) foram determinadas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T), submetendo-se as amostras à ativação prévia a 150 °C a vácuo, por 2 h.

Difração de Raios - X (DRX)

Os difratogramas dos materiais foram obtidos em um aparelho SHIMADZU XRD 6000. Como fonte de radiação, utilizou-se a linha de emissão do cobre (Cu Kα, λ = 0,154 nm), com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 30 kV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de 2° 2θ min⁻¹.

Atividade catalítica

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação de redução de óxido nítrico com propano na ausência de atmosfera oxidante.

Os testes foram realizados utilizando-se um microrreator tubular de leito fixo, alimentado com fluxo contínuo, construído em vidro borossilicato contendo uma placa porosa de vidro sinterizado, sobre a qual os catalisadores foram depositados. Os reagentes alimentaram o reator nas seguintes proporções (v/v): 0,5 % NO e 0,5 % C₃H₈ (balanço de He).

A temperatura da reação variou entre 150 e 500 °C e a vazão gasosa total foi de 42 mL.min⁻¹. Antes do início da reação, o catalisador era ativado sob fluxo de oxigênio a 500 °C por 30 minutos, seguido de resfriamento até 30 °C. A quantidade de catalisador utilizada foi de 200 mg, misturada a 200 mg de quartzo para evitar a formação de

pontos quentes. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha, usando uma coluna capilar alumina KCl, de 0,32 mm de diâmetro e 30 metros de comprimento, e duas colunas empacotadas de aço inoxidável, uma hayesep D e uma peneira molecular 13 X. A conversão de NO foi calculada através da formação de N₂ de acordo com a equação: %X_{NO} = 2[N₂] x 100/[NO]₀, onde [N₂] = mols de N₂ formado e [NO]₀ = mols de NO alimentados ao reator.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais

Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos através de FRX das concentrações de V₂O₅ nos óxidos mistos calcinados contendo nominalmente 2,0, 5,0 e 10% de V₂O₅ em massa.

Tabela 2: Análise de FRX dos óxidos mistos.

Óxidos Mistos	V ₂ O ₅ em massa (%)
2VTiC	1,26
5VTiC	3,34
10VTiC	6,17

Pela tabela, verificou-se os valores da concentração de V₂O₅ nos óxidos mistos 2VTiC, 5VTiC e 10VTiC obtidos pelo método sol-gel, o que corresponde a cerca de 63, 66 e 62% respectivamente do teor de V₂O₅ desejado inicialmente 2, 5 e 10%.

Área Superficial Específica (S₀), Volume Médio de Poros (V_p) e Diâmetro Médio de Poros (d_p)

Os valores de área superficial específica (S₀), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) dos materiais em estudo estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de área (S₀), volume médio de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p) para os materiais sintetizados.

Amostras	S ₀ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	d _p (nm)
TiO ₂ C	55,48	7,330 x 10 ⁻²	5,285
2VTiC	59,82	8,269 x 10 ⁻²	5,529
5VTiC	81,16	8,821 x 10 ⁻²	4,347
10VTiC	86,15	9,160 x 10 ⁻²	4,253

Os valores de S₀ podem ser considerados altos se comparados com dados da literatura para óxidos

similares obtidos por outros métodos. Por exemplo, para o óxido comercial TiO₂ Merck a área superficial é 10 m²/g [5]. Para o óxido de vanádia/titânia obtido pelo método de impregnação correspondente a 5VTi, a área é 40 m²/g [13].

Dos dados da Tabela 3 observa-se que em todos os casos, ocorreu um aumento significativo da área superficial com a elevação do teor de vanádio nos óxidos mistos. O aumento da área superficial observada pode ser resultado da quebra das ligações Ti-O na presença de vanádio. A diferença de raio iônico entre o V⁵⁺ (0,58 Å) e o Ti⁴⁺ (0,68 Å) pode levar a um ajuste cristalográfico local que promove um aumento na área superficial específica [14,15].

As isotermas obtidas através da adsorção de N₂ (figuras não apresentadas), são classificadas como sendo do tipo IV de acordo com a IUPAC [1,16]. Isothermas desse tipo estão associadas a materiais constituídos de mesoporos (20-500 Å). Os resultados obtidos mostram a eficiência do método sol-gel para a obtenção de óxidos mistos de vanádia com elevada área superficial e volume de poros. Além disso, mostrou ser uma metodologia vantajosa para proporcionar um melhor controle dessas propriedades texturais em associação ao teor de vanádio e da temperatura de calcinação.

Difração de Raios - X (DRX)

Os difratogramas de raios-X dos materiais estudados foram interpretados à luz dos difratogramas obtidos para os padrões (V₂O₅ e TiO₂), publicados pelo JCPDS [17].

Os difratogramas do material 10VTi calcinado em diferentes temperaturas: 400, 500, 650 e 800 °C, estão apresentados nas Figuras 1-3. Não foram observados picos associados ao V₂O₅ cristalino em nenhuma das amostras analisadas. Isto é uma indicação da eficiente dispersão do vanádio sobre o suporte TiO₂.

Nas Figuras 1-3 somente as regiões cristalinas do TiO₂ podem ser caracterizadas. Nas figuras 1 e 2 (a), não se observa diferença significativa entre um difratograma e outro, o que indica que entre 400 e 500 °C não houve mudança de fase cristalina dos materiais. O difratograma apresentado na Figura 2 (a) mostra picos intensos em 2θ = 25,3, 36,9, 37,8, 38,5 e 48,1° característicos da fase anatase de TiO₂.

O espectro mostrado na Figura 2 (b) apresenta uma diferença significativa com relação ao difratograma apresentado na Figura 2 (a), o que indica uma mudança de fase cristalina do material quando calcinado a 650 °C, ou seja, foram observados picos intensos em 2θ = 27,6, 36,3, 39,4, 41,4 e 44,3°, característicos da fase rutila de TiO₂. Picos pouco intensos foram observados em 2θ = 25,7, 38,1 e 48,3°, característicos da mudança de fase anatase-rutila [1,17,18].

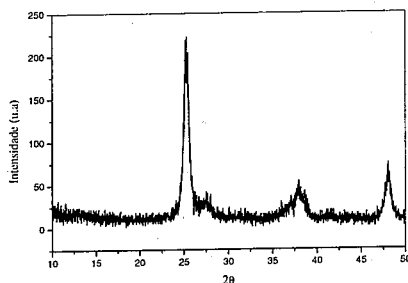


Figura 1: Difratoograma de raios-X do material 10VTiC.

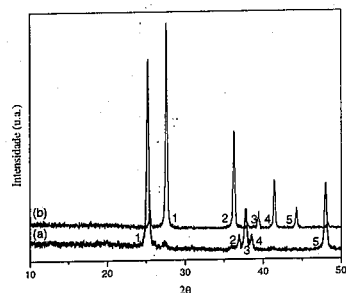


Figura 2: Difratoogramas de raios-X dos materiais: (a) 10VTi calcinado a 500 °C, (b) 10VTi calcinado a 650 °C.

Na Figura 3, pode-se observar uma melhor definição das regiões cristalinas do TiO_2 rutila.

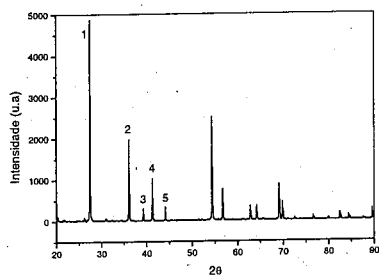
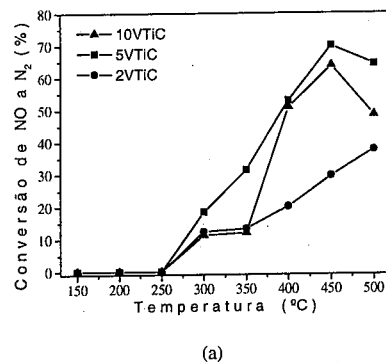


Figura 3: Difratoograma de raios-X do material 10VTi calcinado a 800 °C.

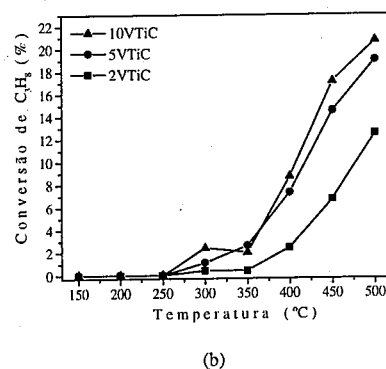
As amostras 2VTiC e 5VTiC calcinadas a 400, 500, 650 e 800 °C, mostraram-se similares ao material 10VTi calcinado nessas temperaturas e por essa razão seus difratogramas não serão apresentados.

Atividade catalítica

Na Figura 4 (a) são apresentadas às curvas de conversão do NO a N_2 em função da temperatura empregando-se os catalisadores 2VTiC, 5VTiC e 10VTiC. Comparando-se o desempenho catalítico dos materiais através da Figura 4 (a), nota-se que o teor de vanádio nas amostras tem influência sobre a conversão de NO, ou seja, o sistema 5VTiC exibiu uma melhor taxa de conversão de NO a N_2 comparado aos sistemas 2VTiC e 10VTiC. Esses resultados sugerem que na concentração de 5% provavelmente o V_2O_5 esteja mais altamente disperso, acarretando assim, um melhor desempenho catalítico do material.



(a)



(b)

Figura 4: (a) Conversão de NO a N_2 e (b) conversão de propano em função da temperatura, empregando-se os catalisadores 2VTiC, 5VTiC e 10VTiC.

A eficiência do sistema VTiC pode ser atribuída à forte e específica interação que ocorre entre o vanádio e a titânia em compostos desse tipo [19-23]. Sabe-se da literatura que o vanádio forma uma monocamada de VO_x

altamente dispersa sobre o TiO_2 [20]. Esta seria a principal razão para explicar o excelente desempenho catalítico do sistema VTiC aqui estudado. A semelhança entre as eletronegatividades do titânio e do vanádio faz com que as ligações Ti-O e V-O tenham polaridades similares e permite que a monocamada de óxido de vanádio atue como se fosse uma extensão do retículo cristalino do TiO_2 .

Existem várias controvérsias sobre a natureza e funcionalidade dos sítios ativos desses catalisadores envolvendo vanádia e titânia. No entanto, os mecanismos reacionais envolvendo o par redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ superficial têm sido cada vez mais aceitos para explicar o bom desempenho catalítico desses sistemas [22,24]. A forte interação vanádio-titânio confere ao vanádio superficial os dois estados de oxidação, (IV) e (V), os quais são fortemente influenciados pela natureza cristalográfica do suporte e pelo método de preparação.

Com relação à Figura 4 (a), nota-se ainda que para os catalisadores 5VTiC e 10VTiC, ocorreu uma queda nos valores de conversão de NO a N_2 a partir de 450 °C. Este efeito está relacionado com a diminuição da concentração de propano, devido ao aumento do seu consumo na reação de oxidação em temperaturas elevadas. Outro fator relacionado com essa queda é a diminuição do teor de NO adsorvido na superfície do metal a altas temperaturas, acarretando uma diminuição na conversão.

Na Figura 4(b) são apresentadas às curvas de conversão do propano durante a redução de NO. Considerando-se toda a faixa de temperatura empregada, observou-se um pequeno ganho na conversão de propano quando a concentração de vanádio foi aumentada de 5 para 10%. Este resultado sugere que houve apenas um pequeno aumento na dispersão de vanádio e, portanto, implicando em uma concentração de sítios ativos muito próxima nas amostras contendo 5 e 10%.

Conclusões

A utilização do método sol-gel na preparação dos sistemas VTi proporcionou a obtenção de sólidos com elevada área superficial, boa homogeneidade dos óxidos, partículas pequenas e a formação de uma rede cristalina com o vanádio bastante disperso em sua superfície. Todos estes aspectos são de extrema importância na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores.

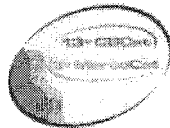
O desempenho catalítico do sistema VTiC na redução de NO a N_2 com propano, mostrou-se dependente do teor de vanádio presente. Como mencionado anteriormente, através dos resultados de DRX foi possível relacionar esse desempenho catalítico à alta dispersão do vanádio nos óxidos mistos obtidos. Obviamente, a maior dispersão conduz a um número maior de espécies V^{4+} e V^{5+} nos catalisadores VTi, implicando num aumento do número dos sítios ativos para as reações de NO_x .

Agradecimentos

L.M.S.Colpini agradece à CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências Bibliográficas

1. M. Schneider; M. Maciejewski; S. Tschudin; A. Wokaun; A. Baiker *J. Catal.* **1994**, *149*, 326.
2. R.M. Caraba; S.G. Masters; K.M. Eriksen; V.I. Părvulescu; R. Fehrmann *Appl. Catal. B.* **2001**, *34*, 191.
3. D.C.M. Dutoit; M.A. Reiche; A. Baiker *Appl. Catal. B.* **1997**, *13*, 275.
4. B.E. Handy; A. Baiker; M. Schraml-Marth; A. Wokaun *J. Catal.* **1992**, *133*, 1.
5. G.C. Bond; S.F. Tahir *Appl. Catal.* **1991**, *71*, 1.
6. B.J. Finlayson-Pitts; J.N.Jr. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
7. J. H. Seinfeld, *Sources of Pollutants in Combustion Processes: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley Interscience, 1986.
8. C. Brandt; R. Van Eldik *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 119.
9. M. Iwamoto; H. Hamada *Catal. Today.* **1991**, *10*, 57.
10. G. Moretti; C. Dossi; A. Fusi; S. Recchia; R.A. Psaro *Appl. Catal. B.* **1999**, *20*, 67.
11. Z. Schay; L. Gucci; A. Beck; I. Nagy; V. Samuel; S.P. Mirajkar; A.V. Ramaswamy; G. Pál-Borbély *Catal. Toda.* **2002**, *75*, 393.
12. M. Schneider; M. Maciejewski; S. Tschudin; A. Wokaun; A. Baiker *J. Catal.* **1994**, *149*, 326.
13. A. Satsuma; S. Takenaka; T. Tanaka; S. Nojima; Y. Kera; H. Miyata *Appl. Catal. A.* **2002**, *232*, 93.
14. M.G. Nobbenuis; P. Hug; T. Mallat; A. Baiker *Appl. Catal. A.* **1984**, *108*, 163.
15. A. Anderson *J. Catal.*, **1982**, *76*, 144.
16. D.C.M. Dutoit; M. Schneider; P. Fabrizioli; A. Baiker *J. Mater. Chem.* **1997**, *7(2)*, 271.
17. JCPDS – Internacional Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V.130.
18. M.A. Reiche; E. Ortelli; A. Baiker *Applied Catalysis B.* **1999**, *23*, 187.
19. G.C. Bond *Appl. Catal. A.*, **1997**, *157*, 91.
20. J.B. Miller; L.J. Mathers; E.I. Ko *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1759.
21. P. Courtine; E. Bordes *Appl. Catal. A. General*, **1997**, *157*, 45.
22. I.E. Wachs; B.M. Weckhuysen *Appl. Catal. A.* **1997**, *157*, 67.
23. T.W. Gregory; L.-J. Leu; A. Bell *J. Catal.* **1992**, *134*, 479.
24. G. Deo; I.E. Wachs *J. Catal.* **1991**, *129*, 307.



Redução de Óxido Nítrico com Coques de Turfa Impregnados com Metais.

Emerson L. Schultz¹, Regina F. P. M. Moreira¹, Wido H. Schreiner², Humberto J. José^{1*}.

¹Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina Campus Universitário, 88040-670 Florianópolis – SC, e-mail: humberto@enq.ufsc.br

²Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 81531-990 Curitiba – PR.

Resumo-Abstract

A redução das emissões de NO_x tem sido um dos maiores desafios para a proteção ambiental. A reação de redução do NO em N₂ e CO₂, com coques impregnados com cobre (TP800Cu) ou com níquel (TP800Ni), foi estudada. A redução NO/carbono foi realizada em um reator diferencial de aço, de fluxo em leito fixo, a pressão total de 1 atm. Os gases de saída do reator foram analisados por cromatografia gasosa, e a conversão do NO determinada. O efeito da temperatura (300°C – 450°C) sobre a reatividade dos coques foi estudado. A energia de ativação para o TP800Cu foi de 13,11 kcal.mol⁻¹, enquanto para o TP800Ni foi de 8,91 kcal.mol⁻¹. O cobre (TP800Cu) apresentou maior atividade para redução de NO, devido a sua capacidade de ser reduzido pelo carbono. NO é quimisorvido de forma não-dissociativa sobre o cobre, sendo transferido para o carbono, onde é dissociado, formando complexos nitrogenados e oxigenados, responsáveis pela formação de N₂ e CO₂.

The reduction of NO_x emissions is one of the greatest challenges in environmental protection. The NO reduction into N₂ and CO₂, by cokes impregnated with copper (TP800Cu) or nickel (TP800Ni), was studied. The NO/carbon reduction was carried out at atmospheric pressure in a fixed bed flow reactor, made of steel, connected to a gas chromatograph (TCD), to analyse the products, and the NO conversion was determined. The effect of the temperature (300°C – 450°C) on the reactivity of the cokes was investigated. The activation energy for the coke TP800Cu was 13,11 kcal.mol⁻¹ while for the coke TP800Ni was 8,91 kcal.mol⁻¹. Copper showed the highest activity, because of its capacity to be reduced by carbon. The non-dissociative chemisorption of NO occurs on TP800Cu, being NO transferred to the carbon, where it is dissociated with the formation of nitrogen and oxygen complexes. These complexes are responsible by the release of N₂ and CO₂.

Introdução

A emissão de óxidos de nitrogênio dos processos de combustão é um dos problemas ambientais de considerável interesse na atualidade, pois está relacionado com a chuva ácida, *smog* fotoquímico e particulado fino (1, 2).

As técnicas utilizadas para diminuir a emissão dos óxidos de nitrogênio podem ser classificadas como: modificações no processo de combustão, modificações no combustível e tratamentos pós-combustão (3). No último caso, os principais processos são:

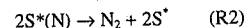
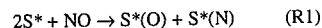
- Redução catalítica seletiva (RCS) de NO_x com amônia;
- Redução não catalítica (RNCS) de NO_x com amônia.

A redução de NO com materiais carbonosos (carvão, coque e carvões ativados), em condições operacionais adequadas, pode ser empregada como tratamento pós-combustão para NO_x. O uso de carbono para essa

finalidade apresenta vantagens sobre reagentes gasosos (por exemplo, NH₃ em RCS) como a simplicidade do processo, baixo custo, e a eliminação do problema ambiental causado pela liberação de agentes redutores gasosos na atmosfera (4).

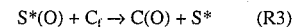
Para que o processo seja competitivo com o processo RCS, a temperatura de redução deve ser diminuída. Muitos catalisadores têm sido explorados para reduzir a temperatura da reação de NO com carbono, como potássio, ferro, cobalto, níquel e cobre (5-7).

O seguinte esquema mecanístico simplificado para reação NO-C catalisada tem sido proposto (8):

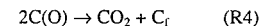


onde S* representa um sítio superficial.

Transferência de oxigênio:



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



O objetivo desse trabalho é estudar a cinética da redução de NO em N₂ e CO₂, a diferentes temperaturas, utilizando como redutores coques de turfa impregnados com cobre ou níquel. Além disso, com os dados cinéticos e análises de XPS será possível alcançar algumas conclusões sobre o mecanismo da reação.

Experimental

Preparação dos Coques Impregnados.

O coque foi preparado a partir da pirólise de turfa em retorta elétrica a 800°C, sob um fluxo de gás inerte de 200 cm³N/min. O coque foi impregnado com cobre e níquel. Soluções dos nitratos hidratados desses metais (Cu(NO₃)₂·3H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O, respectivamente) foram preparadas em concentrações de 5mg de metal/mL de solução. As soluções foram adicionadas ao coque em uma razão de 10 mL de solução para cada grama de coque. O coque e a solução foram deixados em contato por 24 h. Após, a água foi evaporada num evaporador rotatório a vácuo (60°C), sendo a secagem finalizada em estufa a 105°C, conseguindo-se assim a deposição do soluto sobre a superfície do coque. Esses coques impregnados foram denominados de TP800Cu e TP800Ni.

Análises

Os teores de cobre e níquel dos coques TP800Cu e TP800Ni foram determinados através de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS). Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) foram realizadas com o coque TP800Cu antes e após a reação com NO a 450°C, usando o equipamento MultiLab – ESCA3000 (VG Microtech).

Redução de Óxido Nítrico

As reações foram realizadas em um reator diferencial de aço de fluxo em leito fixo. A quantidade de material carbonoso utilizada nos experimentos foi de cerca de 1,0g. Antes das reações, um pré-tratamento para decomposição dos sais de nitrato foi realizado, em He e a 500°C. As reações foram conduzidas a diferentes temperaturas (300°C – 450°C), mantendo-se o fluxo de gás na alimentação do reator constante, de 50cm³N/min. O gás reagente utilizado foi uma mistura padrão de 5,0% de NO em He.

O sistema de reação era conectado a um cromatógrafo (CG35) com duas colunas (Peneira Molecular 5A e uma Porapak Q) e um detector de condutividade térmica, acoplado a um computador com um *software* Varian-Star, para determinação da composição dos gases.

Resultados e Discussão

Cinética da Reação NO-C

O teor de cobre do coque TP800 impregnado com cobre (TP800Cu) e o teor de níquel do TP800 impregnado com níquel (TP800Ni), analisados por Espectroscopia de Absorção Atômica, estão na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de cobre do TP800Cu e teor de níquel do TP800Ni.

Coque	Cu (%)	Ni (%)
TP800Cu	3,12	n.d.
TP800Ni	n.d.	3,81

O grau de conversão do NO, dado pela equação (1), foi relacionado com a concentração de NO na alimentação e com a concentração de N₂ na saída do reator, pois N₂ foi o único produto nitrogenado da reação.

$$X_{NO} = \frac{2C_{N_2}}{C_{NO_0}} \quad (1)$$

onde:

X_{NO}: Grau de conversão de NO

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

C_{NO₀}: Concentração de NO na alimentação [moles/l]

A reação de redução do NO foi estudada na faixa de temperatura entre 300°C a 450°C e a concentração de NO na alimentação foi de 5,0 %. Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os dados obtidos para os coques TP800Cu e TP800Ni, respectivamente.

A velocidade de decomposição do NO foi calculada pela seguinte expressão:

$$r_{NO} = \frac{F_{NO_0} X_{NO}}{W} \quad (2)$$

onde:

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

F_{NO₀}: Fluxo de NO na alimentação [mol.min⁻¹]

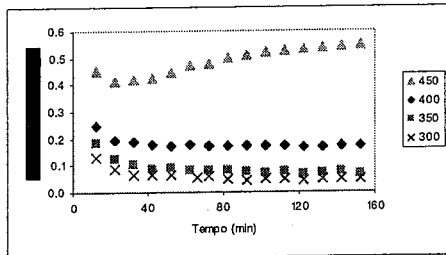


Figura 1. Grao de conversão de NO para o TP800Cu.

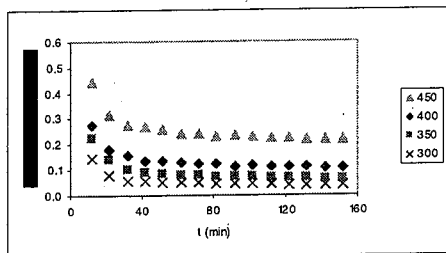


Figura 2. Grao de conversão de NO para o TP800Ni.

X_{NO} : Grao de conversão de NO
 W : Massa de carbono na amostra [g].

A reação de redução do NO foi assumida como sendo de primeira ordem em relação ao NO, de acordo com os dados encontrados na literatura (9). Além disso, a reação NO-C catalisada também foi assumida como de primeira ordem (6). Desse modo, a constante da velocidade da reação, k , foi calculada através da equação (3):

$$r_{NO} = k \cdot P_{NO} \quad (3)$$

A partir da equação (3) as velocidades específicas k da reação foram calculadas na faixa de temperatura estudada, para a determinação da reatividade dos materiais estudados.

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

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

onde:

k : Constante da velocidade
 [mol.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹]

k_0 : Fator de frequência [mol.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻¹]

E_a : Energia de ativação [kcal mol⁻¹]
 R : Constante universal dos gases
 [1,987 cal.mol⁻¹.K⁻¹]
 T : Temperatura [K]

O fator de frequência e a energia de ativação foram calculados pela equação de Arrhenius (4), sendo que os resultados são apresentados na Tabela 2. Com esses dados, a velocidade específica k foi calculada através da equação (4), e os resultados apresentados também nessa tabela.

Tabela 2. Energia de ativação, fator de frequência e velocidade específica k da redução de NO com os coques TP800Cu e TP800Ni.

	TP800Cu	TP800Ni
k_0 [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹ .atm ⁻¹]	13,48	0,36
E_a [kcal.mol ⁻¹]	13,11	8,91
R^2	0,9300	0,9746
k [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹ .atm ⁻¹]	300°C	1,35E-04
	350°C	3,40E-04
	400°C	7,47E-04
	450°C	14,7E-04

Os dados da Tabela 2 mostram que TP800Cu apresenta a maior energia de ativação, bem como a maior reatividade, com exceção da temperatura de 300°C. O níquel é mais efetivo em baixas temperaturas devido a sua capacidade de quimissorver NO dissociativamente, enquanto o cobre é mais efetivo em temperaturas mais elevadas pois tem maior capacidade de ser reduzido pelo carbono (6).

As propriedades magnéticas parecem afetar a interação metal-NO devido à presença de elétrons desemparelhados na molécula de NO. Essa molécula poderia reagir com elétrons desemparelhados existentes na superfície do material carbonoso, formando espécies C-NO. A presença de metais com elétrons desemparelhados (paramagnético ou ferromagnético) pode modificar essa interação e desse modo poderia explicar por que a quimissorção dissociativa ocorre com o níquel (metal ferromagnético) a baixas temperaturas, enquanto que com cobre (metal diamagnético) esse processo não é observado (6).

Mecanismo da Reação NO-C

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

Na Tabela 3 estão os dados da composição química superficial obtidos por XPS para o coque TP800Cu fresco e após a reação com NO a 450°C (TP800CuRea).

Tabela 3. Composição química superficial do TP800Cu fresco e após a reação com NO (TP800CuRea).

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

De acordo com os dados da Tabela 3, o elemento de maior concentração é o carbono seguido pelo do oxigênio. Os outros elementos encontrados na superfície são nitrogênio, enxofre e cálcio. Além disso, o TP800Cu apresenta o cobre, como seria esperado.

Na Tabela 3 verifica-se que ocorre um aumento na concentração superficial de nitrogênio e de oxigênio após a reação, comprovando que ocorre a formação de complexos superficiais nitrogenados e oxigenados durante a reação, como foi verificado no balanço de massa.

Na Figura 3 está o espectro XPS do cobre (2p) do TP800Cu, o qual apresenta Cu²⁺ na forma de CuO (pico A, 933,5 eV) e Cu(OH)₂ (pico B, 935,1 eV) (10). O último estágio da decomposição térmica do nitrato de cobre hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O) é atribuído à decomposição térmica para CuO do nitrato básico dos tipos Cu(NO₃)₂·2Cu(OH)₂ ou Cu(NO₃)₂·3Cu(OH)₂ (11). Assim, o pico de Cu(OH)₂ encontrado em todos os espectros do TP800Cu – fresco e após a reação (TP800CuRea) – deve ser remanescente do nitrato básico, que decompôs o nitrato e ficando parte do hidróxido.

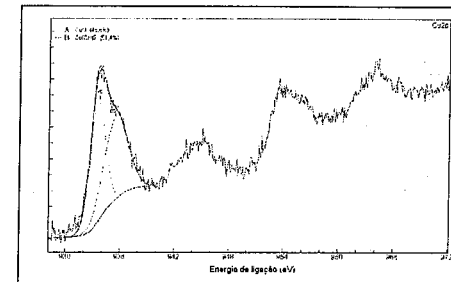


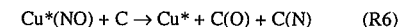
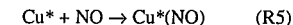
Figura 3. Espectro XPS (Cu 2p) do TP800Cu.

Na Tabela 4 apresentam-se as concentrações das diferentes formas de cobre encontradas no TP800Cu e TP800CuRea. Verifica-se que não há grande diferença nas concentrações superficiais de CuO e Cu(OH)₂ antes e após a reação.

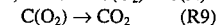
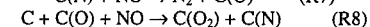
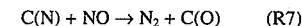
Tabela 4. Concentrações superficiais das diferentes formas químicas do cobre encontradas no TP800Cu e TP800CuRea.

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

Através dos resultados, verifica-se que não houve a formação de complexos cobre-nitrogênio, indicando que a reação (R1) – que mostra a quimissorção dissociativa de NO sobre o metal catalisador – não deve estar ocorrendo. Em um estudo sobre a reação NO-C com carvão impregnado com cobre (6), a quimissorção dissociativa do NO não foi verificada, o que foi atribuído ao fato do cobre ser um metal diamagnético. O NO pode estar sendo quimissorvido sobre o cobre, tanto na forma de CuO como na forma de Cu(OH)₂, sem se dissociar, transferindo o NO quimissorvido para o carbono, formando complexos nitrogenados C(N), os quais são responsáveis pela liberação de nitrogênio gasoso. Esse mecanismo poderia ser descrito pelas seguintes reações:



onde Cu* pode ser tanto CuO como Cu(OH)₂. A liberação dos complexos C(O) e C(N) na forma de CO₂ e N₂ devem ocorrer através das mesmas reações que ocorrem na reação NO-C não catalisada (R7 – R9) (12).



Conclusões

O cobre apresentou maior atividade para redução de NO, exceto a 300°C. A energia de ativação para o TP800Cu foi de 13,11 kcal.mol⁻¹, enquanto para o TP800Ni foi de 8,91 kcal.mol⁻¹. As diferenças encontradas na energia de ativação estão relacionadas com as propriedades magnéticas desses metais.

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

Agradecimentos

À CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. J. Zawadzki; M. Wisniewski *Carbon* **2002**, 40, 119.

2. L. J. Muzio; G. C. Quartucy *Prog. Energy Combust. Sci* **1997**, 23, 233.
3. L. P. Rangel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
4. A. Bueno-López, A. García-García, C. Salina-Martínez de Lecea, C. McRae, C. E. Snape *Energy & Fuels* **2002**, 16, 997.
5. M. J. Illán-Gómez, E. Raimundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea *Appl. Catal. B* **1999**, 20, 267.
6. M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea *Energy & Fuels* **1995**, 9, 976.
7. C. Márquez-Alvarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz *Carbon* **1996**, 34, 339.
8. M. J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L. R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea *Energy & Fuels* **1996**, 10, 158.
9. I. Aarna, E. M. Suuberg *Fuel* **1997**, 76, 475.
10. NIST XPS Database.
http://srdata.nist.gov/xps/Bind_E.asp. Acesso em 08/07/2004.
11. I. V. Morozov, K. O. Znamenkov, Yu. M. Korenev, O. A. Shlyakhtin *Thermochimica Acta* **2003**, 403, 173.
12. Y. H. Li, G. Q., Lu, V. Rudolph *Chem. Eng. Science* **1998**, 1, 1.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Redução Fotocatalítica do Hg (II) na Presença de TiO₂ e Ag/TiO₂

Onélia A. Andreo dos Santos*, Nádia R. C. Fernandes Machado, Igor Ten Caten, Elton Pardini Santiago e Marcelo André T. Perdão.

Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química, Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90, Maringá-Paraná-Brasil. CEP: 87020-900. Fax: (44) 263-3440. E-mail*: onelia@deq.uem.br

Resumo-Abstract

A redução fotocatalítica do Hg (II) foi estudada na presença de uma suspensão aquosa contendo TiO₂ ou Ag/TiO₂, não calcinados e calcinados a 200°C por 5 horas, em meio ácido (pH: 4-5) e, na presença de metanol como solvente do meio reacional sob iluminação ultravioleta. A presença de prata na titânia, a calcinação e a presença de metanol no meio reacional exercem influência na quantidade de Hg (II) fotoreduzido. Para uma concentração inicial de Hg (II) de 120ppm e na ausência de metanol os resultados mostram que a percentagem de redução do Hg (II) atingiu 65% na presença do TiO₂ enquanto que na presença do catalisador 2%Ag/TiO₂ a redução foi de 71%. Na presença de metanol, os resultados mostram que a redução do Hg (II) atingiu 76% na presença do TiO₂ enquanto que na presença do 2%Ag/TiO₂ a percentagem de redução foi de 85%. Para os catalisadores calcinados os resultados mostram que na ausência de metanol a percentagem de redução do Hg (II) atingiu 68% na presença do TiO₂ enquanto que na presença do catalisador 2%Ag/TiO₂ a redução foi de 75%. Por outro lado, na presença de metanol, os resultados mostram que a redução do Hg (II) atingiu 80% na presença do TiO₂ enquanto que na presença do 2%Ag/TiO₂ a percentagem de redução foi de 88%.

The photocatalytic reduction of mercury (II) to metallic mercury was studied in presence of TiO₂ or Ag/TiO₂, catalysts, not calcinated and calcinated at 200°C for 5 hours, in acid media (pH: 4-5) in the presence of methanol under ultraviolet illumination. The presence of silver in the TiO₂ surface, the catalyst calcinations and the presence of methanol as solvent of reaction exerts influence in the amount of Hg (II) photo-reduced. For initial concentration of Hg (II) of 120ppm and in the methanol absence the results show that the percentage of reduction of the Hg (II) achieved 65% in the presence of the TiO₂ while that in the presence of 2%Ag/TiO₂ catalyst the reduction was of 71%. In the presence of methanol, the results show that the reduction of the Hg (II) achieved 76% for the TiO₂ while that in the presence of 2%Ag/TiO₂ the reduction was of 85%. For the calcinated catalysts the results show that in the methanol absence the reduction of the Hg (II) reached 68% for the TiO₂ while that in the presence of the 2%Ag/TiO₂ catalyst the reduction was of 75%. On the other hand, in the presence of methanol, the results show that the reduction of the Hg (II) reached 80% for the TiO₂ while that in the presence of 2%Ag/TiO₂ catalyst the reduction achieved 88%.

Introdução

Nas últimas décadas o mercúrio (Hg) tem recebido atenção especial como um sério poluente por ser altamente tóxico e apresentar propriedades bioacumulativas (1). No sistema aquático, o mercúrio é frequentemente convertido por ação de bactérias a methylmercúrio (CH₃Hg⁺), uma forma orgânica do mercúrio derivada de sais inorgânicos, que pode ser consumido por peixes e desta forma, representar um grande risco aos seres humanos e animais consomem os peixes contaminados (2). O mercúrio e seus derivados afetam irreversivelmente o sistema nervoso central dos animais e dos seres humanos. As principais fontes de

poluição do ambiente aquático por mercúrio são as indústrias eletro-eletrônicas, de tintas, de borracha, de fertilizantes, de pesticidas, de fungicidas, de inseticidas, de bactericidas, de cosméticos, farmacêutica, de termômetro, de baterias e de refinamento de óleos. Compostos químicos e petroquímicos de mercúrio são usados como catalisadores nos processos de hidrogenação, dehidrogenação, sulfonação, oxidação, cloração e produção de plásticos.

O mercúrio e seus derivados não podem ser degradados biologicamente e a sua degradação natural é muito lenta. Conseqüentemente os efluentes industriais contendo mercúrio devem ser cuidadosamente tratados

antes de serem lançados ao meio ambiente. Por outro lado, os tratamentos de águas poluídas devem remover o mercúrio ou seus derivados sem produzir produtos ainda mais tóxicos ou produzir vapor de mercúrio na atmosfera. Diversos métodos foram estudados para o tratamento e águas contendo compostos de mercúrio, dentre eles pode-se citar a precipitação, a troca iônica, a adsorção em carvão ativado, a coagulação, as membranas com emulsão líquida e a incineração (3-4). Entretanto, a maioria destes métodos requer alto consumo de energia ou grandes quantidades de produtos químicos ou ainda acabam transferindo os poluentes da fase líquida para a fase sólida provocando outro problema que é a produção de resíduos sólidos que devem ser dispostos em aterros sanitários industriais acarretando alto custo para a indústria (5). Por outro lado, a combustão do carvão e ou a incineração dos efluentes industriais contendo mercúrio emitem-se grandes quantidades do mercúrio na atmosfera. Desta forma, a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos no ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente. Por este motivo tem crescido tanto a busca por tecnologias efetivas para destruí-los (6). Estudos estão sendo focados em métodos de tratamento, capazes de reduzir contaminantes inorgânicos e degradar compostos orgânicos de forma eficiente e com baixo custo. Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados "Processos Oxidativos Avançados" (POAs) vêm atraindo grande interesse por serem sustentáveis a longo prazo e apresentarem-se como um tratamento promissor para remediação de águas contaminadas (7-9). Dentre os POAs pode-se citar a fotocatalise heterogênea que envolve a utilização de materiais semicondutores como catalisadores sólidos. Nas reações fotocatalíticas, os íons metálicos são removidos da solução pela sua redução a um estado de oxidação mais baixo e menos tóxico ou ao estado metálico que pode com segurança ser recuperado da lama catalítica. O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente TiO_2) por luz ultravioleta. Desta forma, quando os fótons da irradiação ultravioleta são absorvidos pelo semicondutor que apresenta energia da *band gap* igual ou inferior à energia dos fótons, elétrons da banda de valência do semicondutor são excitados para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência e, quando estes elétrons alcançam a superfície do sólido eles podem reduzir espécies presentes no meio reacional, tais como íons metálicos. As lacunas geradas podem oxidar espécies presentes no meio reacional. Se o íon metálico é reduzido para o estado metálico, que pode ser depositado ou adsorvido na superfície do semicondutor; o metal pode ser recuperado, por meio químico ou mecânico (10) ou pode ser convertido a substâncias menos tóxicas (11-

12). Por outro lado, a deposição de metais nobres (Pt, Pd, Au, Ag) na superfície de semicondutores óxidos, tais como o TiO_2 , vem sendo investigada com o objetivo de promover a sua atividade fotocatalítica (13). O aumento na atividade fotocatalítica pode ser explicado por meio do mecanismo eletroquímico, no qual os elétrons gerados pela irradiação UV no semicondutor TiO_2 , são transferidos para o metal, enquanto as lacunas remanescentes no semicondutor resultam num decréscimo da recominação dos pares elétrons-lacuna.

Desta forma, neste trabalho, estudou-se a redução fotocatalítica do Hg (II) na presença de uma suspensão aquosa contendo o semicondutor, TiO_2 ou Ag/TiO_2 , e na presença de metanol como solvente do meio reacional.

Experimental

Preparação dos Catalisadores.

Os catalisadores de prata, com composição mássica nominal de 2% em massa, suportados em TiO_2 foram preparados segundo o método da impregnação com excesso de solvente (14). Dióxido de titânio (TiO_2 P-25 da Degussa, pureza > 99%), sem nenhum tratamento prévio, foi usado como suporte. O sal metálico precursor empregado para preparar os catalisadores foi o nitrato de prata ($AgNO_3$, P.A. da Synth). Para preparar os catalisadores, 20g do suporte, foram umedecidos com 20 mL de água desionizada quantidade suficiente para formar uma pasta, e a esta, com leve agitação, foi adicionada uma solução aquosa contendo a quantidade necessária do precursor metálico a ser impregnado, de modo a produzir um catalisador com a composição mássica nominal desejada. A mistura resultante foi mantida em rotaevaporador por 15 horas, na temperatura ambiente, tempo considerado suficiente para impregnar o suporte. O excesso de solvente foi eliminado por evaporação a vácuo, no rotaevaporador, com ligeiro aquecimento ($\approx 80^\circ C$). O balão contendo o precursor do catalisador foi retirado da haste do rotaevaporador e transferido para uma estufa a $110^\circ C$, por 24 horas, para secagem em ar. O catalisador de 2% Ag/TiO_2 e o TiO_2 foram calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas, obtendo o precursor óxido.

Medida de Área Superficial Específica (método B.E.T.), Volume (Vp) e Diâmetro Médio de Poros (dp).

Análises da área B.E.T., volume e diâmetro médio de poros foram realizadas em um equipamento modelo Nova 1000 series da QUANTA CHROME. Na determinação da área B.E.T. as amostras, calcinadas e não calcinadas, foram previamente tratadas a $150^\circ C$, sob vácuo, por 2 horas para eliminar a água adsorvida durante a manipulação da amostra e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

Nos ensaios com RTP cerca de 500mg do precursor óxido, foi introduzido em um reator de quartzo em forma

de U, alimentado com uma mistura gasosa redutora (1,75% $H_2/98,25\%Ar$), a uma vazão de 20 mL/min. O aumento de temperatura foi programado para uma velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$, desde a temperatura ambiente até $900^\circ C$. Ao longo da análise foram registrados simultaneamente o consumo de hidrogênio, por meio de medidas de condutividade térmica, e a temperatura da amostra. As análises de RTP foram realizadas tanto para o catalisador suportado quando para o TiO_2 usado como suporte.

Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises de ATG foram realizadas num equipamento modelo TGA-50 Shimadzu-Thermogravimetric Analyser. Nos ensaios com ATG aproximadamente 10mg de amostras não calcinadas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, enquanto que uma mistura de gás inerte (N_2) passou sobre elas a uma vazão de 20 mL/min com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$ desde a temperatura ambiente até $1000^\circ C$. Em todos os ensaios tomou-se o cuidado de distribuir uniformemente o catalisador sólido no recipiente porta amostra.

Difração de Raios X (DRX).

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas foram obtidos em um equipamento X-Ray Diffractometer, SHIMADZU, XRD-6000; utilizando radiação $CuK\alpha$, ($V=40$ KV, $I=30$ mA).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As análises com MEV das amostras do TiO_2 comercial, calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas, foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU. As micrografias foram obtidas após a metalização da amostra por sputtering pelo bombardeamento com átomos de ouro sob vácuo aproximado de $9,5.10^{-2}$ atm, durante aproximadamente 100 s submetidas a uma corrente de 11,3 mA seguida do bombardeamento com feixe de elétrons que interagem com os átomos da amostra permitindo assim visualizar a superfície do óxido.

Testes Fotocatalíticos

Os testes de redução foram realizados em uma unidade de reação fotocatalítica, na presença de 1000mg de catalisador suspensos numa solução (500 mL) contendo o H_2SO_4 para o ajuste do pH entre 4-5 e mercúrio (II), na concentração inicial de 120ppm e, na presença de irradiação UV, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 watts. A reação foi realizada na pressão atmosférica e a $25^\circ C$, mantida por um banho com temperatura controlada, na presença de oxigênio. A unidade de reação foi isolada do ambiente de modo que não ocorresse vazamento de luz UV, por ser prejudicial à saúde, além de isolar o sistema da iluminação ambiente. Os ensaios experimentais foram realizados na presença de na ausência de metanol que funciona como um capturador de lacunas (*hole-sacavanger*) e impede a

recombinação dos pares elétrons-lacuna favorecendo assim a redução do mercúrio. Para quantificar a redução do mercúrio (II), decréscimo da sua concentração com o tempo de reação, alíquotas de $5cm^3$ da suspensão foram coletadas em intervalos regulares de tempo durante a reação, centrifugadas e filtradas com filtros Millipore de $0,45 \mu m$ para retirada dos catalisadores. Em seguida foram enviadas para as leituras por meio da espectrofotometria de absorção atômica no espectrofotômetro de absorção atômica SpectrAA - 10 Plus VARIAN, com corrente de trabalho de 4mA, fenda de 0,2, chama redutora (ar + acetileno) e $\lambda = 253,7$ nm, na presença de uma lâmpada de cátodo oco de mercúrio da VARIAN obtendo-se assim a concentração residual de mercúrio (II).

Resultados e Discussão

Medida de Área Superficial (área B.E.T.), Volume (Vp) e Diâmetro Médio de Poros (dp).

Os valores área B.E.T. (Sg), Vp e dp para o TiO_2 e para o catalisador de 2% Ag/TiO_2 , preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente, calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas e também para aqueles somente secos, referidos como não calcinados, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Área B.E.T., Vp e dp da titânia e do catalisador metálico, não calcinado^a e calcinado^b

Catalisador	Sg (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	dp (Å)	
TiO_2	Não Calcinado ^b	39	0,03334	35
	Calcinado ^c	44	0,03992	36
Ag/ TiO_2	Não Calcinado	35	0,05923	49
	Calcinado	38	0,02152	25

^aCatalisadores secos a $110^\circ C$ por 24 horas.

^bCatalisadores calcinados a $200^\circ C$ por 5 horas.

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que o valor obtido para a área superficial específica dos catalisadores foi de aproximadamente, $40m^2/g$, em média. Contudo, observa-se ainda pela tabela que a adição da prata na TiO_2 provocou uma pequena redução na área B.E.T., independente do tratamento térmico de calcinação, provavelmente devido ao bloqueio parcial dos poros do suporte. Por outro lado, a calcinação dos catalisadores provoca um pequeno aumento na sua área B.E.T. Como a temperatura de calcinação foi muito baixa ($200^\circ C$) o aumento observado nos valores das áreas superficiais pode ser atribuído à eliminação de água e de possíveis compostos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador com o aquecimento da amostra. Contudo, os resultados mostram que o valor da área B.E.T para o

catalisador 2%Ag/TiO₂ foi da mesma ordem de grandeza daquele obtido para o respectivo suporte, independente do tratamento térmico de calcinação. Desta forma, a natureza suporte é preservada durante a preparação dos catalisadores pelo método da impregnação. Os valores obtidos para o volume e para diâmetro médio de poros foram, em média, de aproximadamente 0,0385cm³/g e 36Å, respectivamente.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

O perfil de RTP obtido para o catalisador de 2%Ag/TiO₂ calcinado a 200°C, preparado por impregnação com excesso de solvente é apresentado na Figura 1. O perfil RTP do catalisador metálico apresentou um pico de redução largo e bem definido, na região de temperatura entre 70°C e 240°C com um máximo a cerca de 170°C e, com um "ombro" marcado a cerca de 90°C; o primeiro pico, de menor intensidade, pode ser atribuído a uma fase de prata não tão bem dispersa ou a existência de diferentes tamanhos de partículas, e o segundo, mais intenso atribuído à redução de espécies Ag⁺ → Ag⁰. O TiO₂ não apresentou pico de redução ou de consumo de hidrogênio.

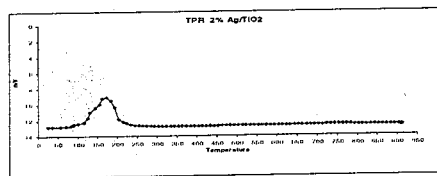


Figura 1. Perfis de RTP do catalisador 2%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura 2 apresenta o perfil de ATG/DATG do precursor hidratado 2%Ag/TiO₂ não calcinado, preparados pelo método da impregnação com excesso de solvente. Perfil similar foi obtido para o catalisador TiO₂, comercial.

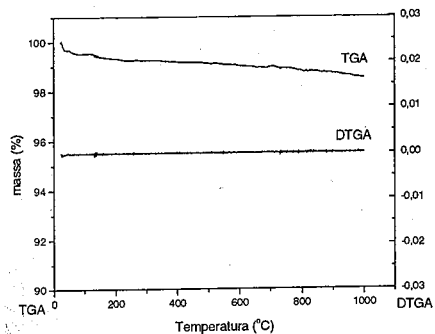


Figura 2. Perfis de ATG/DATG do precursor hidratado 2%Ag/TiO₂.

Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, os difratogramas obtidos com a difração de raios X para os catalisadores TiO₂ e 2%Ag/TiO₂, previamente calcinados a 200°C. Para o TiO₂ pode-se observar, após o tratamento térmico de calcinação, uma definição das regiões cristalinas de TiO₂ na forma anatase (picos 1,2,4,5,6,11), em maior proporção e da forma cristalina rutila (picos 8,9,10), em menor proporção, além do aparecimento de espécies TiO (picos 3,7) (Figura 2). Para o catalisador 2%Ag/TiO₂, com a adição da prata, observou-se dois picos característicos da espécie TiO e um pico característico de espécies do tipo Ti₂O₃, além dos picos observados no difratograma do TiO₂, ou seja, predominância da fase anatase e em menor proporção da forma cristalina rutila.

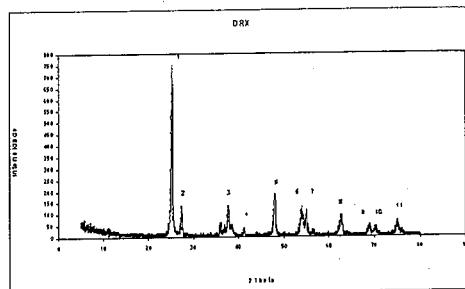


Figura 2. Difratograma de raios X do TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

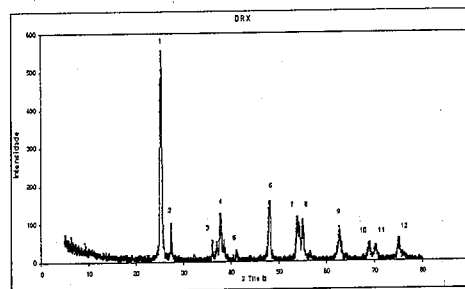


Figura 3. Difratograma de raios X do 2%Ag/TiO₂, calcinado a 200°C por 5 horas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4 mostra a micrografia obtida para o TiO₂, não calcinado, para uma ampliação de 8000 vezes. Observa-se pela micrografia que a titânia apresenta uma estrutura com porosidade moderada formando aglomerados de partículas de forma indefinida,

confirmando os resultados obtidos por meio da determinação da área superficial específica. Resultados similares foram obtidos para TiO₂ calcinado, indicando que o tratamento térmico de calcinação a 200°C não provoca modificações aparentes na estrutura e textura da titânia, na faixa de ampliação estudada.

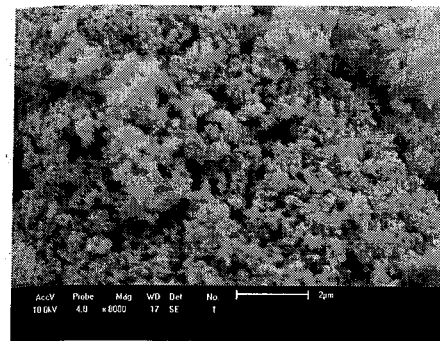


Figura 4. Micrografia do Catalisador TiO₂, não calcinado, ampliação de 8000 vezes.

Testes Fotocatalíticos

As Tabelas 2 e 3 e as Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos com os testes de redução do Hg (II), presente no efluente sintético na concentração de 120ppm, na presença do catalisador TiO₂, e 2%Ag/TiO₂, não calcinado e calcinado a 200°C por 5 horas e na presença e ausência de metanol, para 7 horas de reação.

Tabela 2. Redução do Hg (II), concentração de 120ppm, na presença do catalisador TiO₂ em função do tempo de reação.

Catalisador	Redução (%)
Não Calcinado ^a	s/ metanol 65
	c/ metanol 76
TiO ₂ Calcinado ^b	s/ metanol 68
	c/ metanol 80

^aCatalisadores secos a 110°C por 24 horas.

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

Na presença do catalisador TiO₂, não calcinado, e, na ausência de metanol os resultados obtidos com os experimentos realizados sob irradiação 250W-UV, mostram que a percentagem de redução do Hg (II) foi cerca de 65% enquanto que na presença de metanol a

redução foi de aproximadamente 76%, evidenciando o efeito benéfico do solvente na fotoredução do mercúrio (II). Por outro lado, a calcinação do catalisador também provocou um aumento na percentagem de redução do mercúrio (II). Observa-se pela Tabela 2 que o tratamento térmico de calcinação provocou um aumento de aproximadamente 3% na percentagem de redução do mercúrio (II), independente da presença ou da ausência de metanol.

Tabela 3. Redução do Hg (II), concentração de 120ppm, na presença do catalisador 2%Ag/TiO₂ em função do tempo de reação.

Catalisador	Redução (%)
Não Calcinado ^a	s/ metanol 71
	c/ metanol 85
2%Ag/TiO ₂ Calcinado ^b	s/ metanol 75
	c/ metanol 88

^aCatalisadores secos a 110°C por 24 horas.

^bCatalisadores calcinados a 200°C por 5 horas.

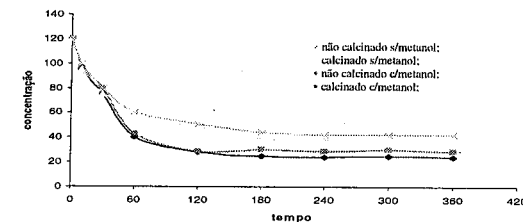


Figura 5. Redução do Hg (II), concentração de 120ppm, na presença de TiO₂, não calcinado e calcinado, para experimentos com irradiação 250W-UV, em meio ácido.

De acordo com a Tabela 3 os resultados obtidos, nas condições do teste, mostram que a adição da prata na titânia provoca um aumento significativo na velocidade da reação, independente do tratamento térmico de calcinação e da presença de metanol. Para os testes realizados na presença do catalisador não calcinado, na ausência de metanol e na presença de irradiação 250W-UV a adição de prata na titânia provocou um aumento de aproximadamente 6% na percentagem de redução do mercúrio (II) a mercúrio (0) enquanto que a presença de metanol o aumento observado na percentagem de degradação foi de aproximadamente 9%, evidenciando o efeito benéfico do metal e da presença de solvente no meio reacional.

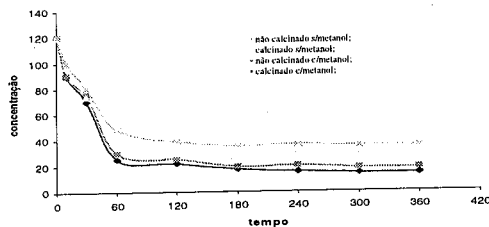


Figura 6. Redução do Hg (II). concentração de 120ppm, na presença de 2%Ag/TiO₂, não calcinado e calcinado, para experimentos com irradiação 250W-UV, em meio ácido.

Por outro lado, na presença dos catalisadores calcinados a 200°C por 5 horas observa-se que a adição de prata provoca um aumento na porcentagem de redução do mercúrio (II) de aproximadamente 7%, tanto na presença quanto na ausência de metanol. De fato, de acordo com a literatura (15-16) a adição de metais, dentre eles a prata, pode aumentar a atividade fotocatalítica dos óxidos semicondutores por favorecer a formação de espécies ativas que inibem a recombinação dos pares elétrons-lacuna formados na superfície do semicondutor.

Conclusões

A área superficial dos catalisadores aumenta com o tratamento térmico de calcinação, devido provavelmente à eliminação de água e de possíveis compostos orgânicos adsorvidos na superfície do catalisador com o aquecimento da amostra. Por outro lado, a adição de prata na TiO₂ provocou uma pequena redução na área B.E.T., independente do tratamento térmico de calcinação, provavelmente devido ao bloqueio parcial dos poros do suporte.

O valor da área superficial específica do catalisador 2%Ag/TiO₂ foi da mesma ordem de grandeza do obtido para o respectivo suporte, independente do tratamento térmico de calcinação. Desta forma, a natureza do suporte é preservada durante a preparação dos catalisadores pelo método da impregnação.

O perfil RTP do catalisador metálico mostra que a prata se encontra na superfície em um estado de oxidação que se reduz numa etapa simples (Ag⁺→Ag⁰).

Os perfis de ATG dos catalisadores óxido e suportado mostram claramente que não ocorreram perdas significativas de massa com o aquecimento, programado, da amostra.

Os resultados de DRX mostram que, após o tratamento térmico de calcinação, os materiais

apresentaram alta cristalinidade, com predominância da fase cristalina anatase.

A presença de metanol o meio reacional exerce uma influência benéfica na fotoredução do mercúrio (II) a mercúrio (0).

A calcinação do catalisador provocou um aumento na porcentagem de redução do mercúrio (II).

A adição da prata na titânia resultou em um aumento significativo na velocidade da reação de redução do Hg^(II) a Hg⁽⁰⁾, independente do tratamento térmico de calcinação e da presença de metanol.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos fornecida durante a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- X. Wang, S. O. Pehkonen, A. K. Ray, *Electrochimica Acta*, **2004**, *49*, 1435.
- N. Serpone, Y. K. Ah-You, T. P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Solar Energy*, **1987**, *39*, 491.
- M. A. Aguado, S. Cervera-March, J. Giménez, *Chemical Engineering Science*, **1995**, *50-10*, 1561.
- L. B. Khalil; M. W. Rhofael; W. E. Mourad, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, *36*, 125.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresource Technology*, **2001**, *77*, 247.
- C. P. A. B. Teixeira, W. F. Jardim, Caderno Temário, **2004**, Vol. 3, Campinas-SP.
- R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim *J. Chem. Educ.*, **1995**, *70*, 861.
- R. F. P. Nogueira, W. F. Jardim, *Química Nova*, **1998**, *21-1*, 69.
- S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Applied Catalysis*, **2002**, *36*, 75.
- N. Serpone, Y. K. Ah-You, T. P. Tran, R. Harris, E. Pelizzetti, H. Hidaka, *Solar Energy*, **1987**, *39*, 491.
- S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 303.
- J. Doménech, J. J. Muñoz, *Chem. Res.* **1986**, 106.
- M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, *Journal Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 3998.
- O. A. A. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- K. V. S. Rao, B. Lavédrine, P. Boule, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, *154*, 189.
- K. H. Wang, Y. H. Hsieh, M. Y. Chou, C. Y. Chang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **1999**, *21*, 1.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Remoção Catalítica de Nitratos Utilizando Catalisadores Suportados em Nióbia e em Alumina.

Mônica Pinto Maia^a, Thais Reis Victorino^a, Fabio Barboza Passos^a

^a Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Niterói - RJ CEP 24210-240. e-mail: fbpassos@engenharia.uff.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, o uso de catalisadores de Pd no processo de remoção de nitratos em águas subterrâneas contaminadas foi investigado. Catalisadores de Pd promovidos por metais (Sn, Zn, In e Cu) foram preparados usando nióbia e alumina como suportes. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada e fisissorção de N₂. A atividade e a seletividade para a redução de nitrato dos diversos catalisadores testados foram influenciadas pela natureza do promotor e tipo de suporte utilizado. Os resultados foram explicados pela diferença na capacidade de adsorção inicial do nitrato para os catalisadores testados e pela variação local de pH durante a reação.

In this work, the use of Pd catalysts in the process of nitrate removal from contaminated underground waters was evaluated. Promoted Pd catalysts were prepared using niobia and alumina as support. The catalysts were characterized by N₂ physisorption and temperature-programmed reduction. The activity and selectivity in nitrate reduction for the several catalysts tested were influenced by the nature of the promoter and type of used support. The results were explained by the differences of nitrate adsorption capacity of the tested catalysts and the charge of local pH during the reaction.

Introdução

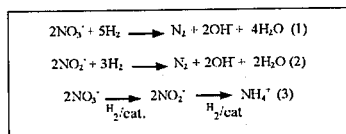
O recurso natural, água, vem atraindo a atenção dos governos por ter uma relação direta com o crescimento econômico. A demanda de água triplicou nos últimos 50 anos, e espera-se que dobre nos próximos 35 anos. As águas salgadas representam 97,5% do total de água da Terra, mas os custos do processo de dessalinização ainda são incompatíveis com a realidade econômica mundial. Assim, restam pouco mais de 2,5% de águas doces, distribuídas como água utilizável, água doce em rios e lagos (0,3%) e água doce subterrânea (9,7%). Desta forma, o total utilizável de águas representa apenas 0,3% das águas do planeta. Muitas regiões do globo já são dependentes das fontes de água subterrâneas para usos diversos (1).

O íon nitrato aparece como um dos mais frequentes poluentes nesta fonte de água doce e já constitui um problema comum em toda Europa particularmente as provenientes de poços pouco profundos (2). As principais fontes de contaminação por este poluente são a utilização

de fertilizantes na agricultura, sistemas de fossas sépticas e resíduos de criação de animais. A presença de nitratos em excesso na água causa sérios problemas como hipertensão arterial e metemoglobinemia (cianose) em crianças recém-nascidas (3). Há estudos que comprovam a relação entre a presença de nitratos e os precursores de nitrosaminas carcinogênicas (4). Assim, a Comunidade Européia estabeleceu um limite máximo de 50mg/L de íons nitrato como indicativo de contaminação por atividade humana (1). Nos Estados Unidos e no Brasil o limite máximo é 44 ppm de íons nitrato (5).

Processos catalíticos têm sido recentemente aplicados na solução de diversos problemas ambientais (6) pois proporcionam reações mais rápidas, com maior seletividade e com produtos limpos (7). A opção mais interessante, do ponto de vista ambiental, de remoção de nitratos é a sua conversão a nitrogênio. No Esquema I podem-se observar as reações possíveis para redução catalítica do nitrato. Esta conversão pode ser realizada pela hidrogenação dos nitratos em fase líquida catalisada por metais nobres (8).

Catalisadores suportados bimetalicos Pd-Cu, Pd-Sn, Pd-In e Pd-Zn exibem atividade para reducao de nitrato alem de boa resistencia quimica a lixiviação e/ou solubilização (7,8).



Esquema 1. Reações de redução de nitrato e nitrito.

Entretanto, dependendo das condições experimentais, a utilização de alguns catalisadores não apresentam uma seletividade adequada para a formação de nitrogênio. Ocorre obtenção de amônia como produto secundário, e cuja presença na água potável é indesejável. Desta forma, novos catalisadores vêm sendo pesquisados a fim de se obter a seletividade adequada.

Neste trabalho, avaliamos a utilização de catalisadores de paládio promovidos por diferentes metais, suportados em óxido de nióbia e em alumina na reação catalítica de redução de íons nitratos

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Os materiais precursores utilizados na preparação dos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Nb_2O_5 foram a bohemita fornecida pela SASOL (Catapal A) e o ácido nióbio hidratado (NIOBIA HY-340 CBMM) respectivamente.

Os materiais de partida foram calcinados em uma Mufla (QUIMIS Aparelhos Científicos-Modelo 0318-24) sendo a bohemita à temperatura de 550°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min e o ácido nióbio calcinado nas temperaturas de 300°C, 450°C, 500°C e 550°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Os precursores da fase ativa utilizados foram PdCl_2 (59%-Merck), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), ZnCl_2 (98%-Carlo Erba), $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chem. Co.) e H_2PtCl_6 (40%-Merck).

Os precursores metálicos foram depositados em solução aquosa sob o suporte pelo método de coimpregnação, no caso dos bimetalicos. Para os monometálicos utilizou-se impregnação seca.

A seguir, os catalisadores foram secos a 120°C em estufa por 16h e calcinados a temperatura de 400°C por 2h com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Os catalisadores preparados tem o teor de 2% em peso de paládio e 0,5% em peso do metal promotor.

Área BET dos Suportes:

Os experimentos para obtenção da área BET foram realizados em aparelhagem automática ASAP Micromeritics 2010. Aproximadamente 2 gramas do catalisador foram colocados em estufa a 100°C por 24 h e então inseridos em reator de quartzo. A etapa de pré-tratamento da amostra consistiu em aquecimento até 150°C por 2 h, sob vácuo. A área específica superficial e o volume de poros foram medidos por adsorção física de nitrogênio à -196°C.

Difração de Raios-X (DRX)

Os suportes, após a etapa de calcinação, foram analisados pela técnica de difração de raios-X em equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1.540 Å). Os difratogramas foram obtidos usando um passo de contagem de 1 segundo por passo no intervalo de $2\theta=2^\circ$ a 90° .

Redução à Temperatura Programada

Para a realização das análises de TPR, utilizou-se uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas (BALZERS OMNISTAR). O catalisador (500mg) foi submetido a um pré-tratamento que consiste em passar uma corrente gasosa de hélio a 150 °C por 30 min. Após esta secagem, a amostra foi aquecida até 1000°C sob fluxo de 5% H_2/Ar (30ml/min.) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator batelada de 1000 mL, equipado com agitador magnético, medidor de pH, amostrador e entrada e saída dos gases H_2 e CO_2 . A operação foi semicontínua onde o fluxo de hidrogênio ascende pelo fundo do reator de modo a manter um nível de agitação tal que evite limitações difusionais. Em etapa inicial, H_2 (50mL/min) é borbulhado no reator (990 mL de água deionizada) por 30 min para retirada de gases dissolvidos. Após esse período, 800mg do catalisador foram adicionados ao sistema, mantendo o fluxo de hidrogênio em 50 mL/min, por 90 min a 500rpm, pressão atmosférica e temperatura ambiente. Então, 10 mL de uma solução concentrada de NaNO_3 foram adicionados de forma a ser obtida uma concentração de 100ppm no reator dando início à reação de redução. O controle de pH foi realizado por fluxo de CO_2 de 50mL/min ou utilizando uma solução de HCl (0,02M). Amostras foram retiradas a cada 10 minutos e analisadas as concentrações de NO_3^- , NO_2^- em cromatógrafo de íons DIONEX ICS 90. As concentrações de amônia foram determinadas por espectrofotometria (9). Foram calculadas velocidades específicas de reação supondo que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

Os perfis de DRX obtidos confirmam as estruturas da bohemita e da gama-alumina (10) (Figura 1 A). Para a alumina, a fase ou estrutura cristalina depende das propriedades do material de partida e da temperatura de calcinação. No processo de calcinação ocorre perda de água adsorvida química e fisicamente. A bohemita calcinada a 550 °C assume a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10). No caso do ácido nióbio, (Figura 1 B), verifica-se que nas temperaturas de calcinação de 300°C e 450°C a forma amorfa se mantém. Já com o aumento da temperatura para 500°C e 550°C é possível se confirmar a presença da estrutura cristalina T e TT- Nb_2O_5 (11). As estruturas dos óxidos de nióbio apresentam considerável polimorfismo. Na forma T e TT a célula unitária contém 42 átomos de oxigênio, onde oito íons da nióbia estão presentes em um octaedro distorcido enquanto outros oito íons ocupam uma bipirâmide pentagonal (12). A diferença da estrutura da nióbia com a variação da temperatura de calcinação influencia na textura do suporte como pode ser visto a seguir.

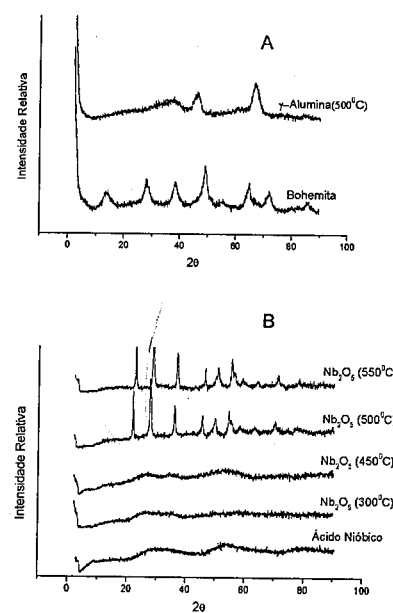


Figura 1. Perfis de DRX para os suportes Al_2O_3 (A) e Nb_2O_5 (B).

Área BET e Volume de Poros:

Alguns suportes, como titânia, zircônia e óxido de estanho (13) foram avaliados na tentativa de melhorar a seletividade da reação de redução de nitrato. Entretanto, um dos maiores problemas encontrados foi a dificuldade no controle de pH nas proximidades dos sítios ativos. Devido à formação de íons hidroxila na reação ocorre um acréscimo do valor de pH o que favorece a formação de amônia. Desta forma, um controle local eficiente tornaria o processo preferencial a formação de nitrogênio.

Assim, o volume de poros também deve ser considerado de forma a evitar limitações difusionais e um controle mais eficiente do pH (7). Na Tabela 1, estão apresentadas as propriedades físicas dos suportes calcinados a diferentes temperaturas.

Tabela 1. Suportes e suas propriedades físicas.

Catalisador	Temp. de Calcinação (°C)	Área BET (m^2/g)	Volume de poros (cm^3)
Nb_2O_5	550	32	0.12
Nb_2O_5	500	38	0.13
Nb_2O_5	450	107	0.18
Nb_2O_5	300	156	0.21
Ácido Nióbio	-	199	0.21
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	237	0.59

Ao se comparar os valores encontrados das formas calcinadas com a do ácido nióbio (199,91 m^2/g), observa-se uma perda considerável de área específica superficial à medida que se aumenta a temperatura de redução provocada pela mudança na estrutura da nióbia como observado pelas análises de DRX. O suporte utilizado neste trabalho foi a nióbia calcinada a 450°C, uma vez que essa é a maior temperatura para se manter uma estrutura amorfa de razoável área específica e volume dos poros.

Na tabela 2 estão listados os catalisadores preparados e o volume dos poros dos mesmos.

Observa-se que não houve variação no volume de poros dos suportes após impregnação, se mantendo a diferenciação somente entre os suportes.

Tabela 2. Catalisadores preparados e seus volume de poros.

Catalisadores	Volume dos poros (cm ³ /g)
2% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	0.58
2% Pd/Nb ₂ O ₅	0.17
2% Pd-0,5% Cu/ γ -Al ₂ O ₃	0.55
2% Pd-0,5% Cu/Nb ₂ O ₅	0.17
2% Pd-0,5% Zn/Nb ₂ O ₅	0.17
2% Pd-0,5% In/Nb ₂ O ₅	0.18
2% Pd-0,5% Sn/Nb ₂ O ₅	0.18
2% Pd-2% Nb/ γ -Al ₂ O ₃	0.56
2% Pt/Nb ₂ O ₅	0.18

Redução à Temperatura Programada

Os perfis de TPR obtidos para os catalisadores preparados são apresentados na Figura 2.

O catalisador 2%Pd/Al₂O₃ apresenta redução a temperatura ambiente atribuída à presença de PdO. O pico negativo observado em torno de 70°C refere-se à decomposição do β -hidreto de Pd (14). A elevação no consumo de hidrogênio entre as temperaturas de 300°C-600°C pode ser atribuída a redução do complexo superficial PdO_xCl_y. As espécies oxi-cloretos são encontradas em catalisadores preparados com o sal precursor PdCl₂ (15). Os íons cloreto são parcialmente removidos do Pd²⁺ com calcinação em temperaturas altas. Desta forma os íons Pd²⁺ se ligam a átomos de oxigênio na superfície da alumina para a formação de pequenas partículas de PdO (16). Como a calcinação do catalisador foi realizada a temperatura relativamente baixa, 400°C, observou-se este pico com considerável importância no perfil de TPR.

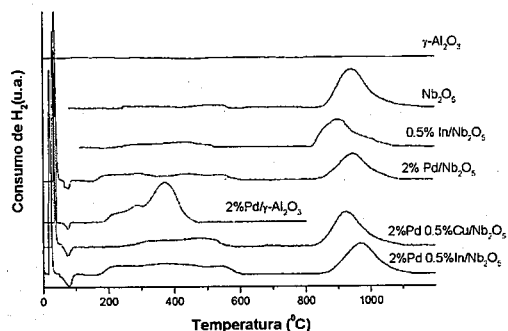


Figura 2. Perfis de Redução a Temperatura Programada.

O perfil de consumo de hidrogênio obtido para o Nb₂O₅, mostra um pico em 900°C já citado na literatura (15,17). O óxido de nióbio na forma amorfa apresenta as espécies NbO₄, NbO₆, NbO₇ e NbO₈ (18). Noronha *et alii* (15) sugerem a atribuição deste consumo de hidrogênio a alta temperatura à redução das estruturas NbO₈ (octaédrica) à NbO₄ (tetraédrica).

O efeito SMSI (forte interação metal suporte) é causado pela migração de espécies reduzidas do suporte para a superfície metálica, alterando as propriedades dos catalisadores nas reações sensíveis a estrutura da superfície metálica (19). Para o catalisador 2%Pd/Nb₂O₅, o óxido de paládio é reduzido à temperatura ambiente para paládio metálico. A integração da área deste pico a 28°C, demonstrou redução em torno de 90% de PdO a Pd⁰. Já a desorção do hidrogênio observada a 86°C é atribuído ao β -PdH_x formado à temperatura ambiente. Estes resultados são similares aos encontrados para o catalisador 2%Pd/ γ -Al₂O₃. Entretanto, quando paládio é suportado em Nb₂O₅, menos íons cloreto estão retidos na esfera de coordenação do Pd²⁺, não ocorrendo a formação da espécie PdO_xCl_y (16). O consumo de H₂ observado a temperatura de 200°C-600°C pode ser atribuída à redução parcial do suporte (20). Estes resultados indicam a presença do SMSI entre o paládio e a nióbia uma vez que tal redução não é verificada no suporte puro.

No que se refere aos catalisadores bimetalícos, o perfil de TPR não representa essencialmente a soma dos perfis dos catalisadores suportados. Para o catalisador 2%Pd-0,5%Cu/Nb₂O₅ verifica-se a redução do paládio a temperatura ambiente e a desorção de β -PdH_x. Esse perfil é similar ao do catalisador monometalíco de paládio suportado. O consumo de hidrogênio acima de 300°C, apresenta-se menor quando comparado à soma dos catalisadores isolados. Noronha e colaboradores (20) sugerem que a presença do cobre inibe o efeito SMSI entre o paládio e o suporte, reduzindo a redução parcial da nióbia. Resultados similares são observados para os demais catalisadores bimetalícos.

No catalisador 2%Pd-0,5%In/Nb₂O₅ a presença do In no catalisador também destrói o SMSI entre o paládio e o suporte. Porém, observou-se o aumento da redução de índio no catalisador bimetalíco o que indica que a formação de liga entre o paládio e o índio o que justificaria ao aumento da redutibilidade do In.

Teste Catalítico

Na figura 3, podem ser observadas curvas típicas de concentração versus tempo que são obtidas durante a redução catalítica de nitrato, em fase líquida, reator de leito de lama, com valor de pH em torno de 5.

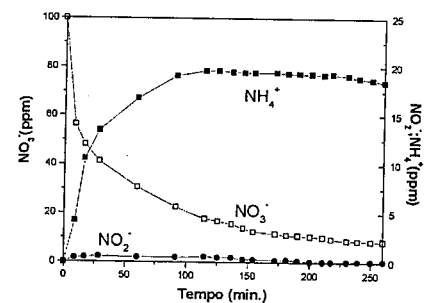


Figura 3. Reação de Redução de Nitrato - Catalisador 2%Pd-0,5%Cu/Nb₂O₅ (pH-HCl).

Verifica-se o consumo de nitrato, com formação rápida de amônia e o aparecimento de íons nitrito como intermediário de reação.

Os resultados das velocidades específicas para os catalisadores preparados estão demonstrados na Tabela 3. Os cálculos foram realizados considerando a reação de primeira ordem em relação ao consumo de nitrato.

Tabela 3. Resultado da velocidade específica e seletividade das reações catalíticas de redução de nitrato.

Catalisadores	Velocidade	Sel.
	Específica (10 ⁻² min. ⁻¹)	NH ₃ (ppm)
2% Pd-0,5% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (HCl)	3.24	18
2% Pd-0,5% Cu/ γ -Al ₂ O ₃ (CO ₂)	4.11	8
2% Pd-0,5% Cu/Nb ₂ O ₅ (HCl)	1.1	15
2% Pd-0,5% Cu/Nb ₂ O ₅ (CO ₂)	2.86	18
2% Pd-0,5% Cu/Nb ₂ O ₅ (pH livre)	0.51	9
2% Pd-0,5% Zn/Nb ₂ O ₅ (CO ₂)	0.18	9
2% Pd-0,5% In/Nb ₂ O ₅ (HCl)	2.12	20
2% Pd-0,5% In/Nb ₂ O ₅ (CO ₂)	2.13	19
2% Pd-0,5% Sn/Nb ₂ O ₅ (CO ₂)	0.14	19
2% Pd-2% Nb/ γ -Al ₂ O ₃ (CO ₂)	0.15	10
2% Pt/Nb ₂ O ₅ (CO ₂)	0.02	2

Para os catalisadores 2%Pt/Nb₂O₅, 2%Pd-2%Nb/ γ -Al₂O₃ e 2%Pd-0,5%Zn/Nb₂O₅, não foi observada reação de redução do nitrato nas condições de reação utilizadas. A concentração de nitrato inicial (100ppm) permaneceu praticamente constante até 260 minutos após o início da reação. O melhor resultado desta série de catalisadores testados foi o obtido para o catalisador 2% Pd-0,5%Cu/ γ -Al₂O₃ sendo a reação

efetuada com pH controlado pelo tampão de CO₂. Para o catalisador 2% Pd-0,5%Cu/ γ -Al₂O₃, sendo o pH da reação controlado por uma solução de HCl, a reação ocorre com boa redução dos íons nitrato mas com baixa seletividade a nitrogênio. Nas mesmas condições de teor, os catalisadores suportados em nióbia foram testados e avaliados sob diversas formas de controle de pH. O melhor resultado obtido foi para 2% Pd-0,5%Cu/Nb₂O₅ com pH tamponado pela utilização do gás CO₂, onde se pode observar uma boa atividade, mas baixa seletividade a nitrogênio. Para o mesmo catalisador, sendo a reação realizada sem o controle do pH, o percentual de formação de amônia foi menor, devido a queda na atividade do catalisador, sendo a menor da série promovida pelo Cu.

Catalisadores promovidos por In também apresentaram boa atividade e baixa seletividade, independente do método de tamponamento do meio.

Assim, observamos para a atividade, que o In e o Cu foram melhores promotores em ativar NO₃⁻, seguido pelo Zn e o Sn.

Vorlop e Hørold (8) verificaram que a atividade do catalisador para remoção de nitrato, assim como as seletividades são fortemente dependentes do valor de pH da solução aquosa, sendo os melhores resultados obtidos quando as reações ocorrem em meio ácido.

O controle de pH, quando realizado por tamponamento do meio com CO₂, fornece uma maior constância nos resultados e suprime completamente a formação de NO₂⁻ como intermediário da reação, além de beneficiar na seletividade a N₂. Esta metodologia se torna mais eficiente devido ao controle de pH nos sítios ativos do catalisador. Observa-se que a formação de amônia depende fortemente da capacidade do sistema de compensar a formação de OH⁻ nas vizinhanças dos sítios ativos como uma condição para a seletividade para a formação de nitrogênio (13). A formação de amônia é favorecida em pH alto (8). Assim, a seletividade a N₂ aumenta quando há a compensação das OH⁻ formadas devido à redução do nitrato. O uso de solução tampão garante este compensação ao nível do sítio ativo, de maneira rápida e com maior eficiência em relação à adição periódica de HCl ao meio.

Suportes com poros maiores devem portanto ser mais seletivos (13), por facilitar a remoção de OH⁻ do meio reacional. Isto justificaria que os catalisadores suportados em alumina apresentaram melhores resultados comparados com os suportados em nióbia. Para o catalisador 2% Pd-2%Nb/ γ -Al₂O₃ embora este tenha um maior volume de poros, esta condição não é suficiente para garantir uma boa atividade. Neste caso, observamos que a nióbia utilizada como promotor não é ativo para a redução do nitrato.

Conclusões

Dentro dos resultados obtidos para catalisadores suportados em nióbia, na reação de redução de íons nitratos a nitrogênio, o In e o Cu apresentaram-se como bons promotores na ativação de NO_3^- , seguido pelo Zn e o Sn.

Quanto aos suportes, os catalisadores suportados em alumina, apresentaram melhores resultados comparados com os suportados em nióbia. Isto se deve, provavelmente, ao efeito do controle do pH local durante a reação associado ao volume de poros dos suportes.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Unep United Nations Environment Programme, Global Environment, Nairobi: UNEP. EARTHSCAN, 2002.
2. V. Mateju; J. K. Cizinska; T. Janoch *Enzyme Microb. Technol.* 1992, 14, 170-183.
3. D.C Bouchard; M.K. Williams; R.Y. Surampalli *J.AWWA* 1992, 84, 85-90.
4. F.W. Pontius *J.AWWA* 1993, 85, 12-14.
5. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA Resolução nº 357 - 2005.
6. G. Centi; P. Ciambelli; S. Perathoner; P. Russo *Catalysis Today* 2002, 75, 3-15.
7. A. Pintar *Catalysis Today* 2003, 2879, 1-15.
8. K.D. Vorlop; S. Hörold; T. Tacke; M. Sell *Catalysis Today* 1993, 17, 21-30.
9. L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton *Standart Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20th edition, 1998.
10. J. T. Richardson *Applied Catalysis* 1997.
11. J. G. Weissman; E.I. Ko *Catalysis Today* 1990, 8, 27-36.
12. I. Nowak; M. Ziolk *Chem. Rev.* 1999, 99, 3603-3624.
13. M. D'Arino; F. Pinna; G. Strukul *Applied Catalysis B: Environmental* 2004, 53, 161-168.
14. C.E. Gigola; A.M. Sica *Applied Catalysis A: General* 2003, 239, 121-139.
15. F.B. Noronha; M.A.S. Baldoza; D.A.G. Aranda; A. Ordine; M. Schmal *Applied Catalysis A: General* 2001, 210, 275-286.
16. F.B. Noronha; A. Ordine; M. Schmal; D.A.G. Aranda *Catalysis Today* 2000, 57, 275-282.
17. V. Rives; P. Malet; G. Solana; C. Martin *Catalysis Today* 2003, 78, 365-376.
18. E. Wachs; J. Jehng *Catalysis Today* 1990, 8, 37-55.

19. F.B. Noronha; M. Schmal; M.M. Pereira *Catalysis Today* 1993, 16, 407-415.
20. F.B. Noronha; M. Schmal *Applied Catalysis* 1991, 78, 125-139.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Remoção de CO de mistura de gases e acoplamento de uma célula a combustível do tipo PEM

Marcelo S. Batista[†], Elisabete I. Santiago[‡], Elisabete M. Assaf^{*}, Edson A. Ticianelli

Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense 400, São Carlos - SP, Brasil, CEP: 13560-970. CP 780, e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram estudadas as reações de deslocamento gás-água (WGS) e de metanação do CO sobre catalisadores $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o acoplamento destes reatores com uma célula a combustível de membrana do tipo eletrólito polimérico (PEMFC). Resultados de análises cromatográficas mostraram que quando o reator é alimentado com uma mistura H_2/CO (1000 ppm), altas conversões de CO em metano (90%) ou CO_2 (83%) são observadas nos processos de metanação e WGS, respectivamente. Estas reações são fortemente influenciadas pela presença de dióxido de carbono, particularmente na ausência de água, onde a metanação do CO_2 é claramente observada. Em ambos os casos, a produção de CO foi detectada. Os dados de polarização da célula mostraram a redução do efeito contaminante do CO para células a combustível com anodo de PtRu/C alimentado com uma mistura H_2/CO (1000 ppm), após o acoplamento com o reator de metanação ou WGS. Condizente com as análises cromatográficas, a maior eficiência da célula a combustível foi observada quando o acoplamento foi realizado com o reator de metanação.

Palavras-chave: reação de deslocamento, metanação de CO, célula combustível, catalisadores.

In this work, the water-gas shift (WGS) and the CO methanation reactions on a $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and the coupling of these reactors to a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) were investigated. Results of chromatographic analyses showed that when the reactors are fed with a H_2/CO (1000 ppm) mixture, high conversions of CO into methane (90%) or CO_2 (83%) are observed for the methanation and WGS processes, respectively. These reactions are strongly influenced by the presence of carbon dioxide, particularly in absence of water, for which the methanation of CO_2 is clearly observed. In both cases, some additional production of CO is also apparent. The fuel cell polarization data showed a reduction of the CO poisoning effect for fuel cells with a PtRu/C anode fed with H_2/CO (1000 ppm) mixture, after the coupling with the methanation or the WGS reactors. In agreement with chromatographic analyses, higher fuel cell efficiency was observed when the coupling was made with the methanation reactor.

Key-words: water-gas shift, CO methanation, fuel cell, catalysts.

Introdução

Nas últimas décadas, as células a combustível têm atraído muita atenção principalmente devido ao desejo de construção de veículos com emissão de poluentes próxima de zero. As células a combustível quando continuamente alimentadas com hidrogênio e oxigênio (via ar), produzem corrente elétrica, calor e água. Para

aplicação em veículos, a célula de membrana do tipo eletrólito polimérico (PEMFC) é considerada a mais atraente devido à sua maior densidade de potência, baixa temperatura ($\sim 85^\circ\text{C}$) e rápido início de operação (1).

Em aplicações práticas, o hidrogênio necessário para alimentar a PEMFC é obtido de uma mistura rica em hidrogênio produzida através da reforma de outros

[†] Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF). Av. Tancredo Neves, 100 - CP: 252, Petrolina - PE
[‡] Instituto de Química - UNESP. Rua Francisco Degni, s/n. Quitandinha, 14800-900, Araraquara - SP.

combustíveis (hidrocarbonetos, álcoois, etc). No Brasil, devido à alta produção de etanol, é de grande interesse o desenvolvimento do sistema de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol para alimentação da PEMFC. O uso de etanol é atrativo devido a este combustível ser um líquido (menor volume), livre de enxofre e metais, baixo ponto de ebulição, renovável e de baixo custo (2-4). O etanol produzido pela fermentação de biomassa (cana de açúcar) contribui, também, para o controle da emissão de dióxido de carbono (o CO₂ emitido seria absorvido durante o crescimento da cana).

No processo de reforma a vapor do etanol, além da formação de hidrogênio e dióxido de carbono, ocorre, também a formação de metano e monóxido de carbono. A concentração de CO na mistura gasosa reformada depende do tipo de catalisador, da quantidade de metal usado, da temperatura de reação, etc. Recentemente, foi estudada a produção de hidrogênio via reforma a vapor do etanol (400 °C) sobre catalisadores Co/γ-Al₂O₃ com alto teor de cobalto (5). Os resultados mostraram conversões de etanol próximas de 100% e composição gasosa de 67% H₂, 24% CO₂, 9% CH₄ e 800 ppm (0,08%) de CO. Embora esta quantidade de CO seja considerada pequena na mistura gasosa reformada, esta concentração ainda é alta para alimentar diretamente uma célula PEM.

A presença de metano praticamente não afeta o desempenho da PEMFC. Por outro lado, o monóxido de carbono se adsorve sobre o eletrocatalisador de platina impedindo a reação de oxidação do hidrogênio no ânodo do sistema PEMFC.

A redução da concentração de CO após a reforma aumenta o peso, o volume e o custo do sistema. Um sistema complexo multi-estágio (deslocamento gás-água, WGS e oxidação preferencial do CO, PROX) ou um sistema de filtro com membrana podem ser necessários para atingir a concentração de CO desejada.

A reação WGS,

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad (1)$$
é exotérmica ($\Delta H = -41,1$ kJ/mol), sendo o equilíbrio de conversão favorecido em baixas temperaturas (6). A reação de metanação ($\Delta H = -206,2$ kJ/mol),

$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$
também se apresenta como uma alternativa para diminuir a concentração de CO. Esta reação envolve a conversão de CO em metano, acompanhada do consumo de hidrogênio. Dados termodinâmicos mostram que a metanação do CO não ocorre em temperaturas maiores que 530 °C (7). Independente do método usado para diminuir a concentração de CO, WGS, PROX ou metanação é necessário reduzir a concentração de CO para níveis menores do que 100 ppm para ser atrativo para o sistema de célula PEM, ainda que o seu ânodo contenha eletrocatalisadores tolerantes a este contaminante. Estes catalisadores são usualmente

formados por partículas finas de PtRu suportadas sobre carbono (PtRu/C) (8,9).

Neste trabalho, foi estudado o desempenho de uma célula unitária PEM com eletrocatalisador PtRu/C no ânodo. A este sistema foi acoplado reatores de WGS ou metanação contendo um catalisador Co/γ-Al₂O₃. As medidas na célula foram realizadas com e sem o acoplamento dos reatores citados acima, usando uma mistura H₂/CO (1000 ppm). A composição dos gases efluentes de cada reator foi analisada por cromatografia gasosa.

Experimental

O catalisador Co/γ-Al₂O₃ usado nos reatores WGS e metanação foi preparado por impregnação com excesso de solvente do suporte γ-Al₂O₃ (Degussa), usando solução aquosa de Co(NO₃)₂·6H₂O (98%, Aldrich). O excesso de água foi removido em evaporador rotativo e as amostras foram secas a 110 °C. Em seguida, os catalisadores foram obtidos por calcinação das amostras em ar a 600 °C por 6 h. A caracterização deste material foi apresentada e discutida previamente em outro artigo (5). Os resultados indicam a formação de Co₃O₄ com uma proporção de 18% m/m de Co no catalisador.

Antes do início da reação, o catalisador Co/γ-Al₂O₃ (150 mg) foi ativado *in situ* em atmosfera de H₂ (40 cm³/min) a 650 °C (10 °C/min) por 1 h. Após o pré-tratamento a amostra foi mantida a 400 °C sob atmosfera de N₂. Os efluentes gasosos do reator de WGS e de metanação foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás Varian CG-3800, contendo dois detectores de condutividade térmica. Em um detector foi utilizado hélio e no outro nitrogênio como gás de arraste, permitindo analisar simultaneamente todos os produtos gasosos da reação. A separação dos produtos foi realizada através de colunas empacotadas, Porapak-N (2m x 1/8") e Peneira Molecular 13X (3m x 1/8"). O menor limite de detecção de monóxido de carbono foi de 200 ppm.

O catalisador PtRu/C (razão atômica 50:50, 20% m/m de metal/C) foi preparado pelo método de impregnação, que consiste na dissolução do RuCl₃ (Aldrich) e H₂PtCl₆ (Aldrich) em etanol (Mallinckrodt) em presença de carbono Vulcan XC-72. A impregnação foi concluída após duas etapas de tratamento térmico: (i) 100°C/1h em atmosfera de argônio e (ii) 550 °C/3h em atmosfera de hidrogênio (10). O teor de metal foi de 0,4 mg cm⁻² para o cátodo e ânodo. Nos experimentos foram usadas Pt/C (20%, E-tek) e membrana Nafion[®] 115 (H⁺, Du Pont) como cátodo e eletrólito, respectivamente. A saturação externa dos gases com água é necessária para manter a membrana umidificada e consequentemente, evitar a perda de polarização, devida ao decréscimo de condutividade. Uma célula a combustível unitária foi acoplada a saída dos reatores de WGS e metanação conforme representação na Figura 1. Para estas reações,

o catalisador Co(18%)/γ-Al₂O₃ foi utilizado. Antes das medidas de polarização este catalisador foi reduzido e mantido a 400 °C durante o experimento.

As medidas de polarização da célula unitária (área ativa de 4,6 cm²) foram realizadas galvanostaticamente a 85 °C, usando oxigênio saturado com água purificada (>18MΩ, Milli-Q) a 90 °C e 1,7 atm. O desempenho do ânodo foi medido para hidrogênio puro e para misturas de H₂/CO (100 ppm) e He/CO (1%) diluído em hidrogênio para formar H₂/CO (1000 ppm), ambos os sistemas umidificados com água purificada. O fluxo total de gases no ânodo foi de 100 cm³/min, correspondendo a 1,5 vezes o valor estequiométrico de 2 Acm⁻², e no cátodo foi usado um grande excesso de oxigênio (670 cm³/min). Antes das medidas de polarização a célula unitária foi estabilizada a 0,7 V por 2 h com H₂ puro ou a 0,8 V por 2 h com H₂/CO.

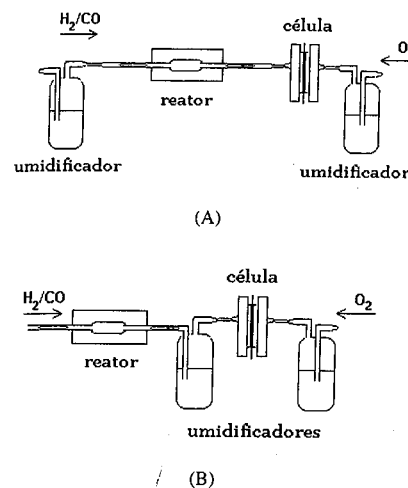


Figura 1. Representação do sistema reator-célula para (A) WGS e (B) metanação.

Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta a conversão do CO em CH₄ (metanação) e CO₂ (WGS) em função do tempo, para um reator contendo Co(18%)/γ-Al₂O₃, alimentado com uma mistura gasosa H₂/CO (1000 ppm), na presença e na ausência de vapor de água.

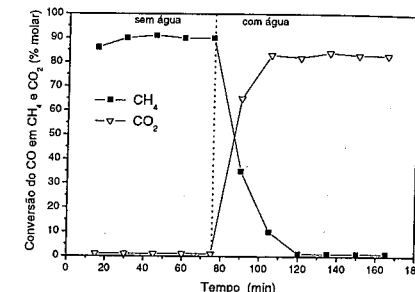
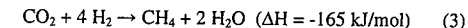


Figura 2. Formação de CH₄ e CO₂ sobre Co(18%)/γ-Al₂O₃ (150 mg), a 400 °C, na presença e na ausência de vapor de água.

Na ausência de água, foi observada a formação de grande quantidade de metano, não sendo detectada a presença de CO₂. Quando o mesmo foi alimentado com vapor de água, ocorreu uma inversão da distribuição dos produtos CH₄/CO₂. Estes resultados confirmam que na ausência de água a reação de metanação do CO é favorecida (equação 2) e, na presença de água a remoção do CO ocorre via WGS (equação 1). Em ambos os casos, a conversão de CO foi maior que 80%. A ausência de metano no reator WGS está de acordo com os resultados apresentados por Haga et al. (7).

Geralmente, a mistura gasosa efluente da reforma a vapor do etanol apresenta cerca de 20% de CO₂, além de H₂, CH₄ e CO (5). A Figura 3 mostra o efeito da presença de CO₂ nas reações de metanação e WGS, sobre o catalisador Co(18%)/γ-Al₂O₃. Neste ensaio foi usada uma mistura gasosa com composição similar à obtida na reforma a vapor do etanol, ou seja, H₂/CO₂ (64:23%, v/v) e traços de CO (5). Na ausência de água foi observado o consumo de H₂ e CO₂ e, a formação de CH₄ e CO. Estes resultados sugerem que o metano é formado pela reação de hidrogenação do dióxido de carbono, a qual é termodinamicamente favorável (11).



Por outro lado, o aumento da concentração de CO pode ser atribuído à reversão da reação WGS (equação 1) (6).

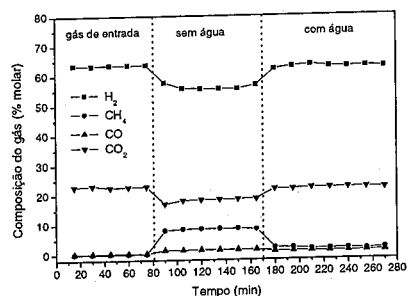


Figura 3. Distribuição dos produtos formados sobre Co(18%) γ -Al₂O₃ (150 mg), a 400 °C, alimentado com 50 cm³/min de uma mistura gasosa contendo 64% de H₂, 23% de CO₂, 2300 ppm de CO e balanço em He.

Na presença de água, a composição do gás efluente do reator é similar à afluente, com um pequeno aumento na concentração de CH₄ e de CO. Estes resultados mostram que a reação de hidrogenação do CO₂ não ocorre apreciavelmente na presença de água. O aumento observado na concentração de CO sugere a ocorrência da reversa da reação WGS, mas, neste caso, em escala muito menor comparada com a do sistema sem água.

O contraste dos resultados apresentados (Fig. 2 e 3) mostram que a presença de CO₂ influencia fortemente as reações de metanação e WGS. Na presença de CO₂, os resultados indicam que o acoplamento do reator com a célula a combustível não seria apropriado. As reações citadas neste artigo (WGS, reversa da WGS e metanação do CO ou do CO₂) são competitivas e estão relacionadas com a distribuição do CO, CO₂, H₂, CH₄ e H₂O (12).

Considerando os fatos acima, o acoplamento do reator de WGS e de metanação com a célula a combustível tipo PEM foi considerado apenas para gases sem CO₂. Na Figura 4 são apresentadas as curvas de polarização para uma célula unitária simples (ânodo de PtRu/C) acoplada a um reator WGS, alimentado com hidrogênio puro ou mistura H₂/CO (1000 ppm). Para comparação, a resposta de polarização desta célula foi medida também com a mistura H₂/CO (1000 ppm) sem o reator. As curvas de polarização observadas para a célula alimentada com hidrogênio puro (13, 14) foram similares àquelas obtidas para o sistema sem o reator WGS, indicando que não há perturbação causada pelo acoplamento. O sistema alimentado com H₂/CO (1000 ppm), na ausência do reator, apresentou um decréscimo significativo de potencial comparado com hidrogênio puro devido a forte adsorção do CO sobre o eletrocatalisador. Apesar disso, o efeito contaminante do CO sobre o catalisador PtRu/C foi muito menor que o observado sobre o catalisador

Pt/C convencional. Este último não apresentou atividade na reação de oxidação do hidrogênio quando foi usado H₂/CO (1000 ppm) (dados não apresentados).

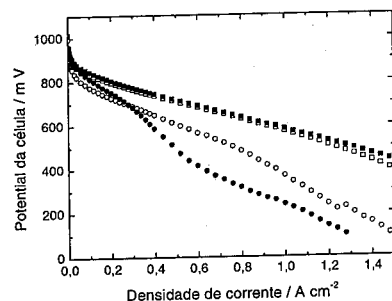


Figura 4. Curvas de polarização para a célula unitária com ânodo de PtRu/C (razão atômica 50:50, 20% m/m). Símbolos sólidos: somente a célula unitária PEM; símbolos abertos: célula unitária PEM acoplada ao reator de WGS. Sistema alimentado com: (□,■) hidrogênio puro e (○,●) H₂/CO (1000 ppm). O cátodo foi alimentado com O₂ puro. T_{célula} = 85 °C, oxigênio umidificado a 90 °C e hidrogênio umidificado a 100 °C; p_{H2}=2,0 atm; p_{O2}=1,7 atm. Massa de catalisador = 0,4 mg cm⁻². Fluxo no ânodo = 100 cm³ min⁻¹ e fluxo no cátodo = 670 cm³ min⁻¹.

De fato, o catalisador PtRu/C apresentou uma excelente tolerância ao CO, concordando com os resultados obtidos em trabalhos anteriores para sistemas H₂/CO (100 ppm) (10).

A resposta de polarização da célula acoplada com o reator WGS, alimentado com uma mistura H₂/CO (1000 ppm), mostrou um decréscimo do efeito contaminante do CO comparado com o sistema sem este reator. Certamente, este melhor resultado está relacionado com a redução na concentração de CO na mistura gasosa que alimenta a célula a combustível, o que é confirmado pelas análises cromatográficas (Figura 2).

As curvas de polarização da célula unitária PEM acoplada com o reator de metanação (na ausência de água), alimentada com hidrogênio puro e com H₂/CO (1000 ppm), são apresentadas na Figura 5. Para comparação é apresentada também a curva de polarização da célula sem o reator e com alimentação de uma mistura H₂/CO (100 ppm). A resposta de polarização para hidrogênio puro foi a mesma com e sem o reator de metanação. Na Figura 5, a curva de polarização da célula acoplada ao reator de metanação alimentado com uma mistura H₂/CO (1000 ppm) mostra

um significativo ganho de desempenho comparado com a resposta do sistema sem este reator.

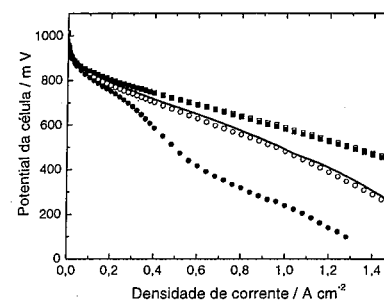


Figura 5. Curvas de polarização para a célula unitária com ânodo de PtRu/C (razão atômica 50:50, 20% m/m). Símbolos sólidos: somente a célula unitária PEM; símbolos abertos: célula unitária PEM acoplada ao reator de metanação. Sistema alimentado com: (□,■) hidrogênio puro e (○,●) H₂/CO (1000 ppm); (linha) H₂/CO (100 ppm) O cátodo foi alimentado com O₂ puro. T_{célula} = 85 °C, oxigênio umidificado a 90 °C e hidrogênio umidificado a 100 °C; p_{H2}=2,0 atm; p_{O2}=1,7 atm. Massa de catalisador = 0,4 mg cm⁻². Fluxo no ânodo = 100 cm³ min⁻¹ e fluxo no cátodo = 670 cm³ min⁻¹.

Os resultados da Figura 5 mostram que o desempenho da célula acoplada ao reator de metanação é similar à obtida com uma mistura H₂/CO (100 ppm), sem este reator. Esta similaridade indica que a reação de metanação ocorre com uma conversão de CO em CH₄ equivalente a 90%. Este resultado está de acordo com os obtidos pelas análises cromatográfica (Figura 2) e indicam que a contaminação com 900 ppm de CH₄ no gás que entra na célula praticamente não afeta o seu desempenho.

Conclusões

Os resultados mostraram que no reator, com o catalisador Co(18%) γ -Al₂O₃, alimentado com H₂/CO (1000 ppm) na ausência de água, a reação de metanação é favorecida, enquanto que, na presença de água, a remoção de CO ocorre via reação de deslocamento gás-água (WGS). Em ambos os casos foram observados altos níveis de conversão de CO (>80%). Estas reações, metanação do CO e WGS, são fortemente influenciadas pela presença de dióxido de carbono; particularmente na ausência de água, a reação de metanação do CO₂ é

claramente observada. Em ambos os casos, a produção de CO é, também, observada.

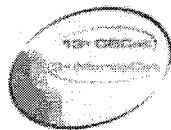
A resposta de polarização da célula acoplada com o reator WGS, alimentada com uma mistura H₂/CO (1000 ppm), mostrou um decréscimo do efeito contaminante do CO comparado com a célula sem o reator. Para a célula acoplada ao reator de metanação, os resultados mostraram uma melhora significativa do desempenho, o qual foi similar ao desempenho da curva com uma mistura H₂/CO (100 ppm) sem o reator. Em ambos os casos, os resultados são consistentes com a conversão de CO na ordem de 90%, os quais são condizentes com o observado em análises cromatográfica. Os resultados indicam, também, que a contaminação do hidrogênio que entra na célula com 900 ppm de CH₄, praticamente não afeta o seu desempenho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. S. Ahmed; M. Krumpelt, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 291.
2. L.F. Brown, *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 381.
3. D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Applied Catal. B: Env.* **2003**, *43*, 345.
4. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2003**, *124*, 99.
5. M.S. Batista, R.K.S. Santos, E.M. Assaf, J.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. Power Sources* **2004**, *134*, 27.
6. T. Utaka, K. Sekizawa, K. Eguchi, *Applied Catal.* **2000**, *194-195*, 21.
7. F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, *Catalysis Letters* **1997**, *48*, 223.
8. M.L. Perry, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) S59.
9. J. Divisek, H.F. Oetjen, V. Peinecke, V.M. Schmidt, U. Stimming, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3811.
10. E.I. Santiago, V.A. Paganin, M. do Carmo, E.R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *575*, 53.
11. N.A. Darwish, N. Hilal, G. Versteeg, B. Heesink, *Fuel* **2004**, *83*, 409.
12. I. Fishtik, A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 31.
13. E.I. Santiago, E.A. Ticianelli, *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 159.
14. E.I. Santiago, M.S. Batista, E.M. Assaf, E.A. Ticianelli, *J. of Electrochem. Soc.* **2004**, *151*(7), A944.



Síntese, Caracterização e Estudos Fotocatalíticos de Compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂

Fabiano Magalhães, Ana C. B. Silva, Rochel M. Lago e Maria T. C. Sansiviero*.

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil, e-mail: mtcarusso@qui.ufmg.com.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ foram preparados, caracterizados e estudados como fotocatalisadores para a oxidação do corante têxtil Vermelho Drimaren. Os compósitos contendo 1, 5, 10 e 30% de SnS e SnO₂ em TiO₂ foram preparados a partir de TiO₂ P25 Degussa e dos precursores Bu₄Sn₄S₆ e SnCl₂, respectivamente. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por área superficial BET, Espectroscopia Mossbauer de Sn e por difração de raios X. Os resultados obtidos nos testes fotocatalíticos mostraram que os compósitos SnS/TiO₂ apresentam um aumento em suas atividades catalíticas até o teor de SnS de 10 %, enquanto a presença de SnO₂ leva a uma diminuição da atividade do TiO₂.

In this work SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ composites were prepared, characterized and studied as photocatalysts for the oxidation of the textile dye Drimaren Red. The composites with 1, 5, 10 and 30 wt% SnS or SnO₂ were prepared using TiO₂ P25 Degussa and the precursors Bu₄Sn₄S₆ and SnCl₂, respectively. The catalysts were characterized by BET surface area, Sn Mossbauer spectroscopy and XRD. The photocatalytic reactions showed that activity increased for the composites SnS/TiO₂ with content up to 10% whereas the presence of SnO₂ on the TiO₂ surface led to a decrease in the photocatalytic activity.

Introdução

O uso de semicondutores como fotocatalisadores para a descontaminação de água com vários tipos de contaminantes tem atraído muita atenção nos últimos anos, sendo que a maior parte dos sistemas estudados utiliza o TiO₂ como fotocatalisador (1-8). Isto se deve à sua performance em mineralizar contaminantes orgânicos em meio aquoso. No entanto, seu "bandgap" é relativamente alto (3,2 eV), o que o torna um bom fotocatalisador apenas com a radiação UV. Desta forma o desenvolvimento de fotocatalisadores que possam ser ativados por radiações menos energéticas, como a luz solar, tem tido grande interesse. Uma forma de se obter estes catalisadores, é pelo acoplamento do TiO₂ com semicondutores que tenham baixos valores de "bandgap". A Figura 1 representa o compósito SnS/TiO₂, onde um elétron do SnS (E_g = 2,1 eV) é excitado da BV para a BC, ao receber uma radiação de baixa energia. Posteriormente este elétron pode ser transferido para a BC do TiO₂ (9). Neste processo é possível ativar o catalisador utilizando menos energia do que quando se utiliza apenas TiO₂.

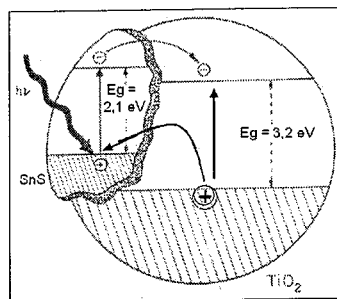


Figura 1. Representação esquemática do processo de foto-excitação do compósito SnS/TiO₂.

Neste trabalho, compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ foram preparados com as porcentagens de 1, 5, 10 e 30 % de SnS ou SnO₂ em TiO₂. Estes também foram caracterizados e estudados como fotocatalisadores para a oxidação do corante têxtil Vermelho Drimaren.

Experimental

Síntese e caracterização dos compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂.

Para a obtenção dos compósitos semicondutores SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ foi feita a impregnação do TiO₂ P25 (Degussa) com os precursores Bu₄Sn₄S₆ e SnCl₂, respectivamente. A impregnação foi feita sob vácuo, em banho de água e utilizando como solvente ter-butilamina para o precursor Bu₄Sn₄S₆ e etanol para o SnCl₂. Após a impregnação seguiu-se a decomposição térmica em atmosfera de N₂ e ar sintético para a obtenção dos compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂, respectivamente. Desta forma foram sintetizados compósitos para a obtenção dos seguintes teores de SnS e SnO₂ suportados em TiO₂: 1, 5, 10 e 30 %.

Os compósitos foram caracterizados pelas seguintes técnicas: (i) Área superficial BET, utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb 1, (ii) Espectroscopia Mossbauer de ¹¹⁹Sn, onde os espectros foram obtidos utilizando uma fonte radioativa de BaSnO₃, (iii) Difração de raios X, no equipamento Rigaku Geiger-Flex 2037, CuKα = 1,54051 Å.

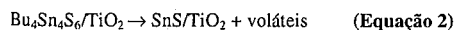
Testes fotocatalíticos

As reações fotocatalíticas de oxidação do corante têxtil Vermelho Drimaren utilizando os compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ foram realizadas empregando 30 mg de TiO₂ em 100 mL de solução 0,05 g L⁻¹ do corante. A mistura foi deixada em repouso em ausência de luz por 1 hora para a adsorção do corante na superfície do TiO₂. Após este período foi ligada a iluminação UV, com potência de 15 W. Foram retiradas alíquotas de 6 mL nos seguintes tempos de reação: 0, 30, 60, 120, 180 e 240 min. As alíquotas foram centrifugadas por 30 min., sendo o sobrenadante analisado em λ = 542 nm em um espectrofotômetro UV-Vis Analyser 800 M.

Resultados e Discussão

Preparo dos compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂

Os compósitos SnS/TiO₂ foram preparados pela impregnação do precursor Bu₄Sn₄S₆ em TiO₂ e decomposição térmica em N₂ para formar SnS de acordo com as equações 1 e 2:



Os compósitos SnO₂/TiO₂ foram preparados pela impregnação de SnCl₂ e calcinação em ar.

Caracterização dos compósitos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂

A Figura 2 mostra os espectros Mossbauer de ¹¹⁹Sn obtido para o SnS sintetizado (a) e para o compósito 30 % SnS/TiO₂ (b), respectivamente. No espectro Mossbauer (b) pode ser identificado dois diferentes sítios de estanho: Sn(II) e Sn(IV). O sítio de Sn(IV), presente no espectro b, apresenta um desvio isomérico de 0,48 mm s⁻¹, desdobramento quadrupolar 0,92 mm s⁻¹ e área de 30 %. Enquanto o sítio de Sn(II) apresenta desvio isomérico igual a 3,37 mm s⁻¹, deslocamento quadrupolar 0,958 mm s⁻¹ e área de 70 %.

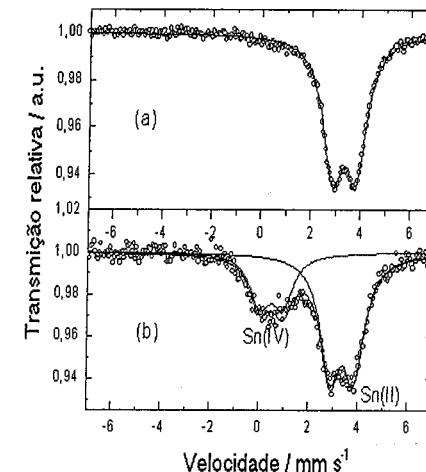


Figura 2. Espectro Mossbauer de ¹¹⁹Sn do compósito 30 % SnS/TiO₂.

A presença de um sinal relativo à espécie Sn(IV) é interessante, pois a decomposição foi realizada em atmosfera de nitrogênio. Este comportamento pode ser devido aos seguintes fatores: (i) após a decomposição térmica, o SnS formado foi oxidado ao ser exposto ao ar. Isso aconteceria devido à formação de partículas de SnS muito pequenas, o que facilita a oxidação pelo ar mesmo em temperatura ambiente e (ii) a oxidação do SnS na interface SnS/TiO₂.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos 30 % SnS/TiO₂ e 30 % SnO₂/TiO₂ e para o TiO₂ puro. Pode-se observar que o difratograma do compósito 30 % SnS/TiO₂ apresenta linhas de difração referentes ao SnS e ao SnO₂, além das linhas referentes ao TiO₂ nas fases anatásio e rutilo. Estes dados de raios-X confirmam que o sinal Mossbauer de Sn(IV) está relacionado com a presença de SnO₂. E o

difratograma de raios-X do composto 30 % SnO₂/TiO₂ também apresenta as linhas referentes às duas fases do TiO₂ e também linhas do SnO₂, confirmando a oxidação do Sn(II) do precursor SnCl₂ para Sn(IV) do óxido de estanho (II) durante a decomposição térmica.

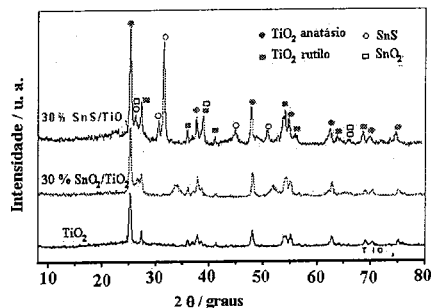


Figura 3. Difratogramas de raios-X obtidos para os compostos SnS/TiO₂, SnO₂/TiO₂ e para o TiO₂ puro.

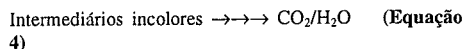
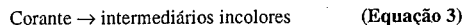
Na Tabela 1 estão os dados obtidos a partir na análise de área superficial BET, na qual pode-se observar a diminuição da área superficial dos compostos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ com o aumento do teor de SnS ou SnO₂ na superfície do TiO₂, respectivamente.

Tabela 1. Medidas de área superficial BET do TiO₂ e dos compostos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂.

Amostra	Área BET (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	45
1 %SnS/TiO ₂	45
5 %SnS/TiO ₂	36
10 %SnS/TiO ₂	30
30% SnS/TiO ₂	26
1 %SnO ₂ /TiO ₂	39
5 %SnO ₂ /TiO ₂	38
10 %SnO ₂ /TiO ₂	37
30 %SnO ₂ /TiO ₂	29

Testes fotocatalíticos

A foto-oxidação de moléculas como os corantes têxteis é bastante complexa. A descoloração está diretamente relacionada com as primeiras etapas do processo de oxidação (Equação 3), as quais são seguidas por reações que promovem a mineralização do corante (Equação 4):



No entanto a razão de descoloração pode ser usada para obter considerações da cinética do processo fotocatalítico.

Os gráficos obtidos para as reações com TiO₂ e com os compostos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂ são mostrados na Figura 4.

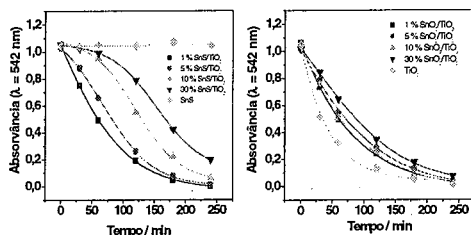


Figura 4. Oxidação do VD utilizando SnS/TiO₂ ou SnO₂/TiO₂

O tratamento cinético para estas curvas (Figura 5), mostram que as reações com TiO₂ e com os compostos SnO₂/TiO₂ apresentam uma dependência de primeira ordem com relação à concentração do corante.

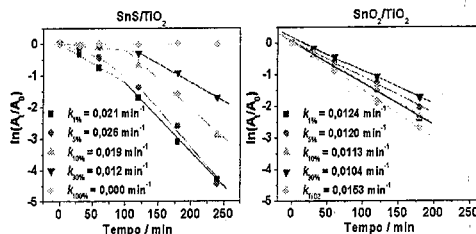


Figura 5. Tratamento cinético para as reações de oxidação do corante VD utilizando os compostos SnS/TiO₂ e SnO₂/TiO₂.

Na Figura 5 observa-se também uma cinética mais complexa para as reações realizadas com os compostos SnS/TiO₂. Estes compostos apresentaram razão de

descoloração baixa no início das reações, e posteriormente aumenta gradativamente durante o experimento. Depois de 120 min. de reação uma linearidade pode ser observada, mostrando que no intervalo de 120 – 240 min, estas reações são de primeira ordem. Desta forma os seguintes valores de constante de velocidade foram obtidos para os compostos com 1, 5, 10 e 30 % de SnS: 0,021; 0,026; 0,019; 0,012 min⁻¹, respectivamente. É interessante notar que para este intervalo de tempo os compostos 1 e 5 % de SnS apresentaram valores de *k* significativamente maiores do que aquele obtido para o TiO₂ (0,015 min⁻¹) (Figura 6).

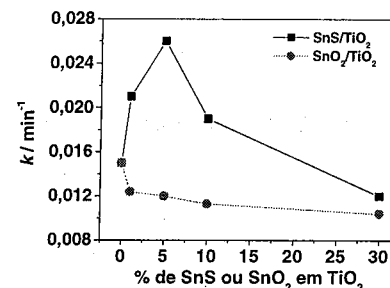


Figura 6. Valores de *k* em função do teor de SnS ou SnO₂ em TiO₂.

E os valores de *k* obtidos para as reações com os compostos SnO₂/TiO₂ (Figura 6) diminuem com o aumento da quantidade de SnO₂. Isto pode estar acontecendo devido a dois fatores: (i) o recobrimento da superfície do TiO₂ pelo óxido de estanho, que pode estar impedindo a radiação UV de promover a ativação do catalisador pela formação do par elétron/buraco e (ii) a redução de área superficial do TiO₂.

Conclusões

Estes resultados sugerem que os semicondutores SnS e SnO₂ tem um efeito significativo nas propriedades fotocatalíticas do TiO₂. O SnS até teores de 5 % parece aumentar a atividade catalítica e acima destes valores observa-se uma diminuição da velocidade da reação. Por outro lado, a presença de SnO₂ leva a uma diminuição da atividade fotocatalítica.

Agradecimentos

À CNPq-CTHidro, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. B. F. Abramovi; V. B. Anderlüh; A. S. Topalov; F. Gaál. *Appl. Catal., B*, **2004**, *48*(3), 213.
2. X. L. Zhu; X. G. Feng; C.W. Yuan; X. M. Cao; J. H. Li. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*(2), 293.
3. A. Moiseev; H. Schroeder; M. Kotsaridou-Nagel; S. U. Geisen; A. Vogelpohl. *Water Sci. Technol.* **2004**, *49*(4), 325.
4. J. A. Ibanez, M. I. Litter, R. A. Pizarro. *J. Photochem. Photobiol., A*, **2003**, *157* (1), 81.
5. J. Peller, O. Wiest, P. V. Kamat. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, *37* (9), 1926.
6. K. Mehrota, G. S. Yablosnky, A. K. Ray. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42* (11), 2273.
7. M. Vautier, C. Guillard, J. M. Herrmann. *J. Catal.*, **2001**, *201* (1), 46.
8. H. Yoneyama, T. Torimoto. *Catal. Today*, **2000**, *58* (2-3), 133.
9. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates. *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 735.



Síntese, Caracterização e Propriedades Fotocatalíticas do Compósito Sulfeto de Cádmi/Dióxido de Titânio (CdS/TiO₂)

Juliana C. Tristão¹, Fabiano Magalhães¹, Paola Corio², Maria Terezinha C. Sansiviero^{*1}

¹Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Minas Gerais – Av. Antônio Carlos, 6627 – 3127-901, Belo Horizonte, MG; ²Instituto de Química USP Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05513-970, São Paulo, SP

email: mucaruso@ufmg.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho investigou-se a atividade fotocatalítica de compósitos CdS/TiO₂ utilizando radiação UV artificial na degradação do corante têxtil vermelho drimaren. O CdS foi obtido pela decomposição térmica do precursor molecular Cd[SC(NH₂)₂](NO₃)₂. Os estudos de análise térmica permitiram estimar a temperatura de 300°C para a pirólise em forno tubular. Os compósitos CdS/TiO₂ obtidos nas proporções 1, 3, 5 e 20% mol foram caracterizados por EDS, DRX, IV e Raman. Os resultados permitiram confirmar a composição química esperada para o produto da decomposição, identificar o CdS na geometria hexagonal e o TiO₂ na forma anatase como também indicaram uma interação entre o CdS e o TiO₂. Os testes fotocatalíticos mostraram maior eficiência fotocatalítica para o compósito CdS/TiO₂ 5% em relação às outras proporções molares e ao TiO₂.

In this work the photocatalytic activity of CdS/TiO₂ composites for the degradation of the textile dye Drimarem Red was investigated using artificial UV light. The CdS was obtained by thermal decomposition of the single source molecular precursor Cd[SC(NH₂)₂](NO₃)₂. This precursor is air/moisture stable and decomposes in a narrow temperature range near 300°C according to TG analyses to produce the pure phase CdS. The CdS/TiO₂ composites were prepared with 1, 3, 5 and 20 mol% of CdS and characterized by EDS, X-ray diffraction (XRD), infrared and Raman spectroscopies. The results confirmed the chemical composition expected and the formation of the CdS hexagonal phase with TiO₂ in anatase form. The photocatalytic tests showed higher efficiency for the CdS/TiO₂ 5% composite comparing with pure TiO₂ and the other composites.

Introdução

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor bastante utilizado em fotocatalise por não ser tóxico, possuir custo relativamente baixo, ser fotoestável, possuir alta resistência mecânica, térmica e ser quimicamente estável em uma ampla faixa de pH (1). Porém sua eficiência fotocatalítica depende da radiação com luz UV. Diante desta limitação o uso do TiO₂ como fotocatalisador, uma área de grande interesse tem sido o desenvolvimento de novos fotocatalisadores que envolvam uma faixa maior do espectro eletromagnético. Interesse especial tem sido voltado para a utilização da radiação solar na degradação de contaminantes orgânicos buscando tornar o processo mais barato e eficiente. O acoplamento de diferentes semicondutores oferece uma rota muito interessante para o aumento da eficiência do processo fotocatalítico utilizando radiação solar (2). A

Figura 1 ilustra o processo de foto-excitação no semicondutor compósito CdS/TiO₂.

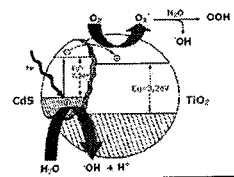


Figura 1. Processo de foto-excitação do compósito CdS/TiO₂.

A energia da luz incidente é muito baixa para excitar diretamente o TiO₂ (Eg = 3,2 eV), mas é suficiente para excitar o elétron da banda de valência do CdS (Eg = 2,5 eV) para a banda de condução. Esse elétron se transfere para a banda de valência da partícula TiO₂.

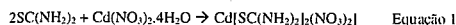
Materiais compósitos com TiO₂ tem sido estudados, porém apenas alguns relacionados com semicondutores para aplicações fotocatalíticas. Como, por exemplo, compósitos do tipo MSE/TiO₂ (M = Cd, Pb) (3), metal/TiO₂ (4,5), TiO₂-MoO₃ (6), TiO₂-6xido antimônio (7), TiO₂/wollastonita (8) e compósitos do tipo polímero/TiO₂ e corante/TiO₂ (9,10).

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados compósitos CdS/TiO₂ em diferentes proporções molares, assim como foi estudado o uso desses compósitos como fotocatalisadores na degradação do corante vermelho drimaren (sob a incidência de radiação UV artificial). O compósito CdS/TiO₂ foi preparado por impregnação de TiO₂ com um precursor molecular tipo fonte única (tiouréia de cádmio), seguido por decomposição térmica. Esse método de preparação permite a obtenção de CdS nanométrico disperso em TiO₂ (11).

Experimental

Preparação e caracterização do precursor e precursor/TiO₂

Inicialmente preparou-se o precursor adicionando-se tiouréia a nitrato de cádmio em metanol na proporção 2:1.



As misturas precursor/TiO₂ foram preparadas adicionando-se TiO₂ (P25, Degussa) na solução metanólica do precursor, deixando em agitação por 1 hora. Em seguida o solvente foi evaporado. Foram preparadas quatro amostras de precursor/TiO₂ nas proporções molares de 1, 3, 5 e 20% respectivamente. Os compostos assim obtidos foram caracterizados por espectroscopia no IV, TG e DSC.

A análise de absorção no IV foi realizada utilizando o equipamento FTIR da Perkin Elmer, modelo Spectrum GX na faixa de 4000 à 400 cm⁻¹, amostragem feita com pastilha de KBr. As curvas TG foram obtidas em fluxo de N₂ de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min entre 25°C e 750°C aproximadamente, utilizando o aparelho Shimadzu TGA – 50H. As curvas DSC foram obtidas em fluxo de N₂ de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min entre 25°C e 480°C aproximadamente, utilizando o aparelho Shimadzu DSC – 50.

Caracterização do produto da decomposição do precursor/TiO₂

Os compostos precursor e precursor/TiO₂ foram decompostos em um forno tubular sob condições

controladas de atmosfera e rampas de aquecimento e resfriamento programadas tipo PID. O aquecimento foi realizado em fluxo de N₂ a uma taxa de 10°C/min até atingir 300°C. O composto permaneceu a 300°C durante uma hora. O material assim obtido foi caracterizado por EDS (espectrometria por dispersão de energia), DRX e espectroscopia no IV e Raman.

Para aquisição dos espectros de EDS, utilizou-se o instrumento JEOL JXA 8900 RL. Nesta análise as amostras foram pulverizadas sobre uma fita de carbono. As análises de DRX foram realizadas utilizando o aparelho Difrátometro Rigaku Geigeflex com radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As análises por espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o equipamento Micro-Raman Dilor x-y triplomonocromador, linha de excitação do laser = 514,5 nm.

Os testes fotocatalíticos dos compósitos obtidos CdS/TiO₂ foram realizados utilizando como material orgânico 100 mL de solução 50 mg/L do corante vermelho drimaren (VD). Foi utilizada uma massa de compósito considerando a presença de 30 mg de TiO₂. Montou-se um reator fotocatalítico para execução das análises utilizando radiação UV artificial (lâmpada de vapor de Hg, potência 15w, $\lambda = 254 \text{ nm}$).

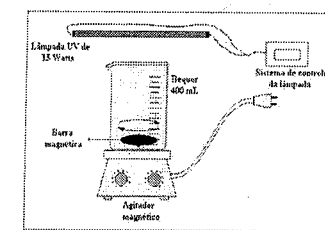


Figura 2. Esquema do fotoreator utilizado nos testes fotocatalíticos.

Resultados e Discussão

a) Comportamento térmico do precursor Cd[SC(NH₂)₂](NO₃)₂.

Buscando estudar o comportamento térmico do precursor e estimar a faixa de temperatura para a sua pirólise obtendo o composto CdS, foram realizadas as análises térmicas TG e DSC. As curvas TG e DSC do precursor são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

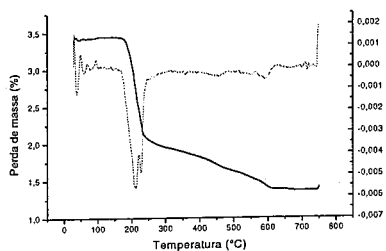


Figura 3. Curva TG em atmosfera de N₂ do Cd[SC(NH₂)₂]₂(NO₃)₂.

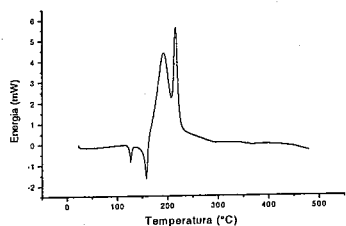


Figura 4. Curva DSC em atmosfera de N₂ do Cd[SC(NH₂)₂]₂(NO₃)₂.

Analisando a curva TG apresentada na Figura 3, observa-se que o precursor apresenta perda de massa em duas etapas. Em uma primeira etapa verifica-se que entre 34°C – 317°C o precursor perde 45% de sua massa e em uma segunda etapa, entre 317°C – 741°C, perde 17% de sua massa.

A primeira perda é acompanhada por dois picos exotérmicos em 190°C e 215°C, conforme informação obtida da curva DSC apresentada na Figura 4. Verifica-se um pico endotérmico em 159°C atribuído à fusão do composto.

O resíduo obtido a 300°C foi caracterizado como sendo CdS hexagonal. Com base nessa caracterização estimou-se a temperatura de 300°C para a pirólise em forno tubular. As curvas TG's para os compostos precursor/TiO₂ foram proporcionais a do precursor puro pois observou-se que o TiO₂ não apresenta perda de massa neste intervalo de temperatura.

b) Caracterização do CdS/TiO₂.

Os compostos precursor/TiO₂ 1, 3, 5 e 20% respectivamente, foram decompostos a fim de se obter compostos CdS/TiO₂. Os produtos da decomposição foram caracterizados por EDS, DRX e espectroscopia no IV e Raman.

Identificação por EDS

O espectro EDS para o composto CdS/TiO₂ 20% é apresentado na Figura 5.

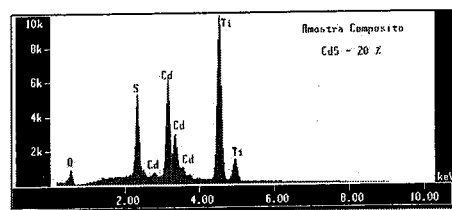


Figura 5. Espectro EDS para o composto CdS/TiO₂ 20%.

Analisando o espectro EDS apresentado na Figura 5, observam-se sinais referentes aos elementos Cd, S, Ti e O, confirmando qualitativamente a composição química esperada para o produto da decomposição do composto precursor/TiO₂.

Identificação por Difração de raios-X

O difratograma para o composto CdS/TiO₂ 20% é apresentado na Figura 6.

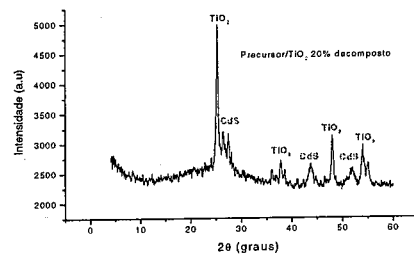


Figura 6. Difratograma de raios-X do composto CdS/TiO₂ 20%.

Observam-se picos em 2θ: 25; 38; 48 e 54° atribuídos ao TiO₂ na forma anatase e picos em 2θ: 27; 44; 52° atribuídos ao CdS com geometria hexagonal. Os difratogramas obtidos para os compostos nas outras proporções molares (1, 3 e 5%) foram semelhantes, apresentando porém picos menos intensos referentes ao CdS.

Identificação por Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de absorção no IV para o composto Cd/Ti 5% antes e depois da decomposição em forno são apresentados na Figura 7.

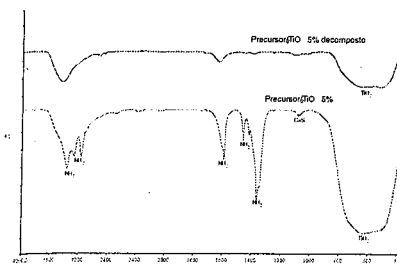


Figura 7. Espectros no IV para o composto Cd/Ti 5% antes e depois da decomposição em forno.

O espectro no IV para o precursor/TiO₂ 5% apresenta bandas características em 3370 cm⁻¹, ν(NH₂), em 1085 cm⁻¹, ν(C=S) e uma banda muito intensa entre 520 e 660 cm⁻¹ atribuída ao modo TO do TiO₂. No espectro do material decomposto observa-se o desaparecimento das bandas características da tiouréia confirmando serem apropriadas as condições em que o aquecimento foi realizado. Os espectros no IV obtidos para os compostos nas outras proporções molares (1, 3 e 20%) foram semelhantes.

Identificação por Espectroscopia Raman

O espectro Raman para o composto CdS/TiO₂ 5% é apresentado na Figura 8.

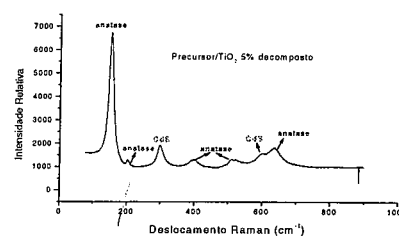


Figura 8. Espectro Raman do composto CdS/TiO₂ 5%, λ_{exc.} = 514,5 nm.

Observam-se bandas em 152, 200, 398, 511 e 637 cm⁻¹, atribuídas ao TiO₂ anatase e bandas em 300 cm⁻¹ e 595 cm⁻¹ atribuídas ao CdS, respectivamente ν₁ e 2ν₁. A banda referente ao modo ν₁ do CdS sofre intensificação devido ao efeito Raman ressonante, o que facilita a caracterização de CdS na amostra. O espectro Raman para o TiO₂ anatase puro apresenta uma banda intensa em 146 cm⁻¹. Essa banda sofre um pequeno deslocamento para frequências maiores em todos os compostos sintetizados, indicando a ocorrência de uma interação com o CdS.

c) Testes Fotocatalíticos

Os compostos CdS/TiO₂ 1, 3, 5 e 20% respectivamente, foram testados como fotocatalisadores na degradação do corante vermelho drimaren (VD) 50 mg/L, sob exposição de radiação UV artificial.

As figuras 9 e 10 apresentam as curvas obtidas para os diferentes compostos e TiO₂ a partir do estudo da fotodegradação do corante VD.

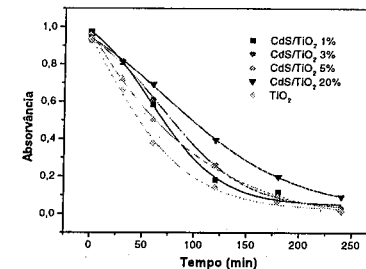


Figura 9. Degradação do corante VD pelos diferentes compostos e pelo TiO₂.

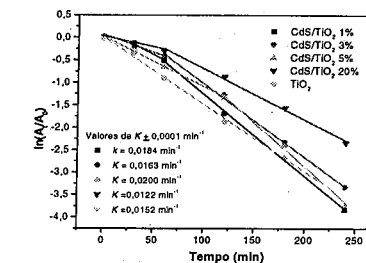


Figura 10. Gráfico ln(A/A₀) em função do tempo de reação de degradação do corante VD.

Observa-se que na reação de degradação do corante os compostos CdS/TiO₂ 1, 3 e 5% ($k = 0,0184; 0,0163; 0,0200 \text{ min}^{-1}$, respectivamente) apresentaram maior atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ ($k = 0,0152 \text{ min}^{-1}$). No entanto, para o composto CdS/TiO₂ 20%, observou-se um decréscimo no valor da constante de velocidade ($k = 0,0122 \text{ min}^{-1}$). Sabe-se que a reação catalítica ocorre predominantemente na superfície do TiO₂ e sendo assim, nesse último caso, o aumento significativo da quantidade de CdS presente na superfície do TiO₂ possivelmente afeta a velocidade da reação. Entre os compostos, a melhor atividade fotocatalítica foi observada para o composto CdS/TiO₂ 5%. A Figura 11

mostra a relação entre os valores das constantes de velocidade k encontrados e a porcentagem em massa de CdS presente nos compósitos.

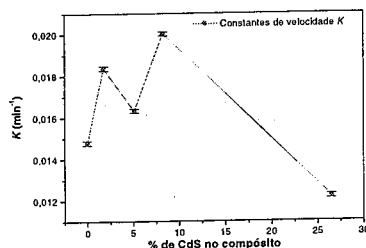


Figura 11. Valores de k na degradação do corante VD em função da porcentagem em massa de CdS presente nos compósitos.

Conclusões

O compósito CdS/TiO₂ foi obtido, o que pode ser comprovado através das caracterizações realizadas. A análise da composição química realizada por EDS confirmou qualitativamente a presença de Cd, S, Ti e O conforme esperado. Dados obtidos por DRX revelaram a obtenção do composto CdS hexagonal e a natureza do TiO₂ utilizado na forma anatase. Resultados obtidos por espectroscopia Raman indicam a ocorrência de uma interação entre o CdS e o TiO₂.

Testes fotocatalíticos realizados sob a incidência de radiação UV artificial mostraram que a proporção de CdS presente no compósito influencia a eficiência do processo. Maior atividade fotocatalítica foi encontrada para o compósito CdS/TiO₂ 5%. Com exceção do compósito 20%, todos os outros compósitos sintetizados (1, 3 e 5%) apresentaram melhor atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂. Novos testes fotocatalíticos estão sendo realizados sob radiação solar, objetivando comparar a eficiência do processo nas diferentes condições.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e FAPESP.

Referências Bibliográficas

1. J. B. Galvez; S. M. Rodrigues, *Tecnologia de fotocatalisis solar*. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería, Almería, Espanha, 1996.
2. A. L. Linsebigler; G. Lu; J. T. Yates Jr. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735-758.
3. C.R. Chenthamarakshan; Y. Ming; K. Rajeshwa. *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 3538.
4. N. R. Tacconi; C. A. Boyles; K. Rajeshwar. *Langmuir*, **2000**, *16*, 5665.

5. I. Pastoriza-Santos; D. S. Koktysh; A. A. Mamedov. *Langmuir*, **2000**, *16*, 2735.
6. S. H. Elder; F. M. Cot; Y. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5138.
7. J. E. Goncalves; Y. Gushikem; S. C. de Castro. *J Non-Cryst Solids*, **1999**, *260*, 125.
8. J. Z. Zhao; Z. C. Wang; L. W. Wang. *Mater Lett*, **1999**, *41*, 32.
9. T. Hirai; T. Watanabe; I. Komasaawa. *J Phys Chem B*. **1999**, *103*, 10120.
10. J. S. Salafsky. *Phys Rev B*. **1999**, *59*, 10885.
11. P. A. Sant; P. V. Kamat. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 198-203.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Síntesis hidrotérmica de mordenita sobre soportes metálicos: Caracterización

Juan M. Zamara^a, María A. Ulla^a, Jesús Santamaría^b, Eduardo E. Miró^{**}

^aINCAPE (Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica) FIQ-UNL, CONICET Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Zaragoza, (50.009) Zaragoza, España

*E-mail: emiro@ftaus.unl.edu.ar

Resumo-Abstract

Se realizó crecimiento in situ de mordenita por síntesis hidrotérmica, sobre soportes de acero inoxidable Fecralloy. La siembra con cristales de mordenita, previo a la síntesis, tuvo una marcada influencia en el tipo de zeolita obtenida, las características del crecimiento y la orientación cristalina del mismo. La síntesis conducida sin siembra, originó un crecimiento discontinuo de cristales de ZSM5. Con siembra de cristales micrométricos, se produjo una película continua de mordenita con orientación cristalina preferencial del plano b, mientras que con cristales nanométricos, se evidenció un límite inferior de concentración de semillas, necesario para el crecimiento de mordenita. Además, este último caso fue estructuralmente distinto del anterior y presentó una orientación cristalina más marcada del mismo plano. Los recubrimientos fueron sumamente adherentes al soporte.

An in situ mordenite growth was performed by hydrothermal synthesis on Fecralloy stainless steel supports. The seeding with mordenite crystals, prior to the synthesis, had a marked influence on the type of zeolite obtained, its growing characteristics and crystalline orientation. Synthesis conducted without seeding provoked a discontinuous growth of ZSM5 crystals. By seeding micrometric crystals, a continuous mordenite film was produced with preferential crystalline orientation of the b plane, whereas with nanometric crystals, a lower limit of seed concentration was evidenced, necessary for mordenite growth. Besides, this latter case was structurally different from the former and presented a even more marked crystalline orientation of the same plane. The coatings were considerably adherable to the support.

Introducción

La utilización eficiente de zeolitas en catálisis medioambiental implica disponerlas en forma estructurada. En dichas aplicaciones, como la RCS de NOx en efluentes de combustión, se dan elevados caudales que requieren una baja caída de presión (1). Para tal fin, se puede realizar un recubrimiento de zeolita sobre una estructura, por medio del crecimiento in situ de la misma (2). El objetivo de este trabajo es la producción de recubrimientos de mordenita, sobre soportes de acero inoxidable y el estudio de la influencia de condiciones de síntesis en las cualidades de estos recubrimientos. Finalmente, con las condiciones de síntesis apropiadas, se preparó un monolito con recubrimiento de mordenita.

Experimental

Materiales

Se empleó un gel de síntesis compuesto por sílice coloidal Ludox AS 40, Na₂Al₂O₄ Riedel-de Haen, NaOH Cicarelli pro-análisis y agua destilada en las proporciones; H₂O : SiO₂ : Na₂O : Al₂O₃ = 80 : 1 : 0,38 : 0,025 (3). Como soportes, se emplearon tiras de acero inoxidable Fecralloy marca Goodfellow de 50 μm de espesor. Las tiras se trataron a 900 °C por 22 hs, para generar una adecuada rugosidad superficial. Antes de efectuar la síntesis, el monolito se preparó con tiras de Fecralloy siguiendo el procedimiento propuesto por M.Montes y colaboradores (4).

Procedimiento

Siembra

Inicialmente se limpió la superficie de los soportes con ultrasonido en acetona. Algunos de estos, fueron sembrados con suspensiones de semillas de mordenita de 3 µm (20 g/l) y otros fueron sembrados con suspensiones de semillas de 0.2 µm (1.3 y 5 g/l). Las semillas se obtuvieron de polvo de mordenita comercial para el caso de las semillas de mayor tamaño y por extracción con centrifugación del mismo polvo, para el caso de las semillas más pequeñas. El soporte se sumergió en la suspensión, luego se secó primero al mediantambiente y finalmente en estufa. La siembra se repitió dos veces.

Preparación del monolito

El monolito se preparó apilando una tira de acero lisa y otra tira corrugada, producida con un sistema de rodillos dentados, (2 cm x 22 cm) y posteriormente se enrollaron sobre sí mismas. De esta forma se obtuvo una estructura monolítica cilíndrica de 2 cm de longitud y 1 cm de diámetro con canales de sección sinusoidal.

Síntesis

El tratamiento hidrotérmico se realizó colocando el soporte tratado sumergido en el gel de síntesis, dentro de un autoclave a 180 °C durante 24 hs (3). Luego de la síntesis, las muestras se lavaron con agua destilada y se sometieron a ultrasonido para eliminar restos de material débilmente adherido.

Los crecimientos obtenidos sobre los soportes metálicos, se caracterizaron a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX) con análisis químico elemental acoplado (EDAX).

Resultados y Discusión

La síntesis directa sin siembra sobre el soporte, resultó en un crecimiento discontinuo de cristales de ZSM5 diseminados sobre la superficie. Estos se observaron por SEM (no se muestra) y presentaron una morfología de cajón redondeado, típico de cristales con alto contenido de aluminio. Estas observaciones se correspondieron con la baja ganancia en peso (1 % p/p) y las débiles señales de difracción de rayos X que presentó la muestra (Fig. 1a).

Cuando se procedió a sembrar el soporte con semillas de polvo comercial de mordenita de tamaño micrométrico y se sometió al mismo tratamiento hidrotérmico, con idéntico gel de síntesis, se produjo un crecimiento de mordenita en forma continua (5 % p/p), cubriendo toda la superficie del soporte (Fig. 2a). Los cristales prismáticos, crecieron verticalmente desde la superficie (Fig. 2b) y presentaron una orientación cristalográfica preferencial (5) con el eje b perpendicular a dicha superficie. Esto se confirmó por la mayor intensidad relativa de las señales de difracción de los planos orientados en b (150 y 020)[†], en relación a los

$$^{\dagger} CPO = \frac{I_m^x/I_m^y - I_p^x/I_p^y}{I_m^x/I_m^y + I_p^x/I_p^y}$$

Donde: I_m = intensidad de señal DRX en la muestra
 I_p = intensidad de señal DRX en el polvo de referencia

planos 202 y 200 y a su vez con respecto a las señales de mordenita en polvo (Tabla 1).

Al utilizar para la siembra una suspensión de semillas de 200 nm, se necesitó concentrar la misma (5 g/l) para obtener un crecimiento de mordenita. Con la suspensión de nanocristales diluida (1.3 g/l) el crecimiento se dio en idéntica forma que en el caso sin siembra. Con la suspensión de siembra concentrada, se obtuvo un crecimiento homogéneo de mordenita en toda la superficie del soporte (6 % p/p), como cristales prismáticos alargados (Fig. 3a). Estos presentaron un mayor grado de intercrecimiento que el caso anterior, con una orientación cristalográfica similar de planos b orientados, pero en forma más acentuada (Tabla 1, Fig. 1). Superficialmente, se produjeron algunos grandes cristales sobre la película de mordenita. Estas películas tuvieron un espesor de 5 µm con una estructura transversal columnar (Fig. 3b), similar a lo reportado en la literatura (6) para películas de mordenita obtenidas sobre soportes cerámicos.

Por otra parte todos los recubrimientos presentaron muy buena adherencia ya que no se registró pérdida de masa luego de un ensayo con ultrasonido (7).

Un análisis elemental por EDAX reveló la existencia de un enriquecimiento de Al en la película, ya que la relación Si/Al en la superficie de la mordenita fue menor que en el gel de síntesis (Si/Al = 20). Esta incorporación de Al se produjo desde la interfase soporte-zeolita hacia el interior del recubrimiento, al igual que algo de Fe y Cr, como se observa en el perfil de EDAX (Tabla 2).

Finalmente, se realizó la síntesis sobre un monolito con siembra de nanocristales obteniéndose una carga de 5.7 % p/p de mordenita.

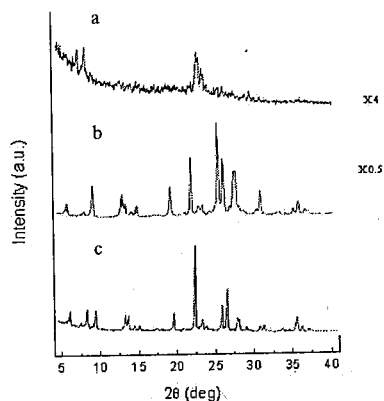


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X:

- a) Crecimiento sin siembra; b) Polvo Na-mordenita comercial;
- c) Crecimiento con siembra de nanocristales.

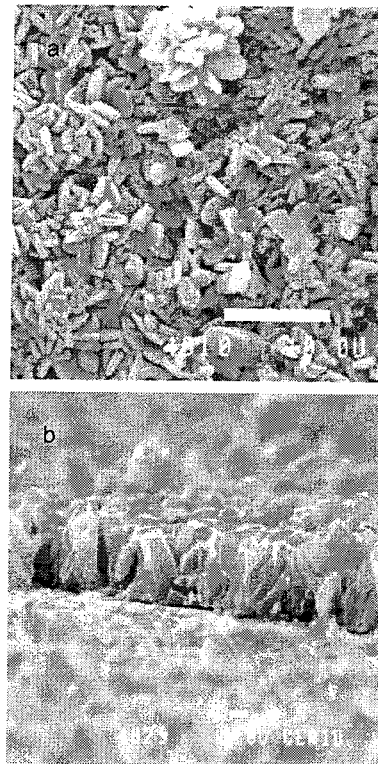


Figura 2. Microscopía SEM:

- a) Superficie de muestra con síntesis secundaria de microcristales.
- b) Corte transversal de la misma muestra.

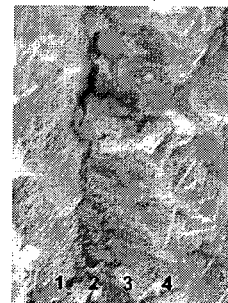


Figura 4. Análisis EDAX del crecimiento de mordenita

Tabla 2. Análisis EDAX

	Si/Al	Cr/Al	Fe/Al
1	0.54	0.23	0.93
2	10.6	0.22	0.83
3	11.1	0.15	0.55
4	12.2	<0.07	0.21

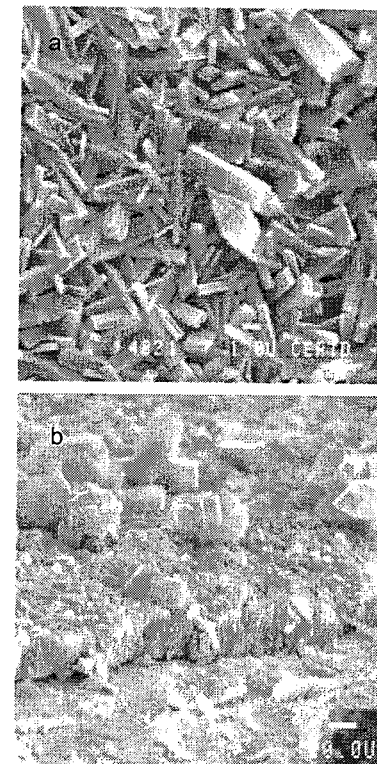


Figura 3. Microscopía SEM:

- a) Superficie de muestra con síntesis secundaria de nanocristales.
- b) Corte transversal de la misma muestra.

Tabla 1. Orientación cristalográfica preferencial (CPO)

Muestra	CPO 150/202*	CPO 020/200*
Con siembra de microcristales	0.80	0.84
Con siembra de nanocristales	0.89	0.90

*En referencia al polvo Na-mor Zeolyst Si/Al = 6.5
 CPO → 1 cuando plano b está orientado.
 CPO → 0 cuando la orientación es al azar.

Conclusiones

Se lograron obtener recubrimientos de mordenita sobre soportes de acero inoxidable FeCrAlloy, utilizando el método de síntesis asistida por siembra. Se observó que el tamaño de cristal de siembra, cambió la estructura del recubrimiento obtenido. Con semillas pequeñas se obtuvieron crecimientos de cristales alargados con alto grado de orientación cristalina favoreciendo el eje b perpendicular al soporte. La siembra con cristales más grandes, favoreció un crecimiento con similar orientación preferencial de planos cristalinos, pero con un grado de orientación algo menor y con distinta morfología cristalina.

Existió además, una concentración mínima de semillas (o cubrimiento del soporte) para la cual se produjo un crecimiento continuo de mordenita. Con las mismas condiciones, en el caso de sembrar con escasa cantidad de semillas o no recurrir a una siembra, se produjo un crecimiento de cristales de ZSM5 en forma discontinua sobre el soporte.

Las observaciones anteriores permitieron preparar un monolito metálico recubierto de mordenita.

Estos resultados son de utilidad para producir recubrimientos de mordenita con aplicaciones en catálisis medioambiental

Agradecimientos

Se agradece especialmente al prof. Mario Montes, Jefe del Dto. de Ingeniería Química de la UPV, San Sebastián, España, por la cesión desinteresada de las láminas de acero FeCrAlloy.

Referencias Bibliográficas

1. T. A. Nijhuis, A. E. W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kspteijn, J. A. Molijn, *Cat. Rev.* 2001, 43 (4) 345.
2. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schafer, *Mic. Mes. Mat.* 2000, 38, 3.
3. M. A. Ulla, E. Miró, R. Mallada, J. Coronas, J. Santamaría, *Chem. Comm.* 2004, 528.
4. N. Burgos, Tesis de Doctorado, Universidad del País Vasco, San Sebastián, España, 2002.
5. J. P. Verduijn, A. J. Bons, M. H. Anthonis, L. H. Czarnetzki, *Int. Pat. Appl. PCT WO 96/01683*.
6. G. Li, X. Lin, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Stud. Surf. Sci. Cat.* 2001, 135, 3153.
7. J. M. Zamaro, M. A. Ulla, E. E. Miró, *Chem. Eng. J.* 2005, 106, 25.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercocat



Sistema Catalítico Inovador Fe_{3-x}Co_xO₄ para a Oxidação Seletiva do 3-careno com dióxigênio

Luciano Menini, Márcio César Perreira, Luciana Alves Parreira, José Domingos Fabris, Elena V. Gusevskaya*

Universidade Federal de Minas Gerais, ICEx, Departamento de Química, Belo Horizonte, 31270-901, Minas Gerais, Brasil elena@ufmg.br

Resumo-Abstract

Este trabalho descreve a aplicação de um catalisador heterogêneo completamente novo baseado na magnetita dopada com Co, de fórmula geral Fe_{3-x}Co_xO₄ com x=0 ou 0.8, para a oxidação do 3-careno por dióxigênio em condições livres do solvente. O material mostrou ser ativo, promovendo a conversão do 3-careno em produtos de oxidação alílica valiosos para a indústria de perfumes e de aromas com seletividade conjunta de 75%, apresentando uma seletividade de 40-45% para uma cetona alílica específica. A concentração conjunta destes derivados atinge 45-50% p/p na mistura final. Os catalisadores não sofrem lixiviação dos metais e podem ser facilmente removidos, magneticamente ou por filtração, e reutilizados.

The present work describes the application of a novel heterogeneous catalyst based on magnetite doped with Co, of general formula Fe_{3-x}Co_xO₄ (x = 0 and 0.8) for the oxidation of 3-carene with dioxygen under solvent free conditions. The material showed high catalytic activity promoting the conversion of 3-carene into the products valuable for perfume and flavor industries, in combined selectivity of up to 75 %, with the selectivity for one specific allylic ketone being 40-45%. The total concentration of these derivatives in the final mixture reaches 45 - 50 wt. %. The catalyst undergoes no metal leaching and can be easily recovered either magnetically or by filtration and reused several times.

Introdução

Monoterpenos são produtos de grande abundância natural e representam uma matéria prima de baixo custo para as indústrias de fragrâncias e flavorizantes. Seus derivados oxigenados geralmente apresentam propriedades organolépticas agradáveis e atividades biológicas ou fitosanitárias [1-4]. Recentemente nosso grupo estudou a oxidação de monoterpenos por dióxigênio catalisada pelo sistema Wacker (PdCl₂/CuCl₂). Foram desenvolvidos os processos seletivos e eficientes para oxidação do limoneno e mircenol [5,6]. Entretanto, para monoterpenos bicíclicos, a ocorrência de indesejáveis reações catalisadas por ácidos forçou-nos a concentrar esforços em sistemas livres de Cu(II), poderoso ácido de Lewis, ou em reações que não empreguem solventes ácidos. Um sistema catalítico baseado no Pd(OAc)₂ onde o Cu(II) foi substituído pelo ânion NO₃⁻ foi desenvolvido para oxidação do canfeno, resultando no seu acoplamento oxidativo [7]. Oxidação seletiva do β-pineno e do

canfeno catalisada por Pd(OAc)₂ com utilização do peróxido de hidrogênio como oxidante final resultou em derivados alílicos ou glicólicos, respectivamente, sendo que o Pd(0) é reoxidado diretamente pelo próprio peróxido de hidrogênio [8]. Recentemente reportamos os resultados da autooxidação, catalisada por CoCl₂ do α-pineno, β-pineno e limoneno em soluções de acetonitrila e em ácido acético [9]. Em acetonitrila, as indesejáveis reações de rearranjo de esqueleto carbônico acompanhado por adição de nucleófilos presentes no meio, foram essencialmente evitadas e seletividades razoáveis para os produtos de interesse foram obtidas. Recentemente, estudamos a autooxidação do β-pineno utilizando catalisadores heterogêneos, mais especificamente ferritas dopadas com metais de transição, que permitiram uma boa conversão e excelente seletividade para essas reações [10]. No presente trabalho estudou-se, a oxidação do 3-careno, um monoterpeno de abundância natural, por dióxigênio em condições livre de solvente, catalisada por magnetitas,

em cuja estrutura cristalina cátions de Fe foram parcialmente substituídos por Co, metal de transição, com seguinte fórmula geral: $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4, x = 0 \text{ ou } 0,80)$

Experimental

As magnetitas foram preparadas a partir do precursor precipitado hidróxido-acetato férrico, decomposto a 430°C em atmosfera de nitrogênio. O dopante Co foi adicionado na forma de seu sal clorado, durante a preparação do precursor. A caracterização das magnetitas foi realizada através de medidas de magnetização, difração de raios-X (DRX RigakuGeigerflex), espectroscopia Mössbauer na temperatura ambiente e análises químicas por dicromatometria e absorção atômica para a determinação de Fe^{+2} e de Fe total. As reações foram conduzidas em um reator de vidro (25,0 mL) tribuladado, sob aquecimento e com agitação magnética, conectado à uma bureta para monitoramento volumétrico do consumo de oxigênio. As reações foram também acompanhadas por cromatografia gasosa (CG) (Shimadzu 17A equipado com coluna Carbowax 20M). Em um experimento típico, uma suspensão de 30 mg do catalisador em 2,5 mL do substrato foi agitada durante 24 horas na temperatura 60°C em atmosfera de dióxido de carbono com amostragem periódica. Os produtos foram isolados do meio de reação por cromatografia líquida em coluna e identificados por CG/EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas; Hewlett-Packard MSD/Series II, 70 eV) e espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C (Bruker DRX-400, tetrametilsilano, CDCl_3 , experimentos: COSY, HMQC, DEPT e NOESY).

Dados de espectroscopia de massas dos produtos

1-isopropil-4-metilbenzeno (2) (m/z :int rel.): 134/14; 119/100; 91/62; 77/20; 65/15; 51/14.

4,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-ona (3) (m/z :int rel.): 150/6 (M+); 135/43; 119/39; 109/100; 91/75; 77/40; 65/36; 59/21; 55/27; 51/24.

3,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-ona (4): (m/z :int rel.): 150/73(M+); 135/54; 108/73; 107/100; 91/91; 79/82; 67/85; 53/61; 51/38.

2,6,6-trimetil-2,4-cicloheptadien-1-ona (5) (m/z :int rel.): 150/14 (M+); 135/8 (M+CH₃); 122/6; 108/79 (M+CH₃-CO); 107/100; 91/70; 79/64; 76/40; 65/20; 53/29.

4,7,7-trimetilbicyclo[4.1.0]hept-3-en-2-ona (6) (m/z :int rel.): 150/45 (M+); 135/27 (M+CH₃); 108/50; 107/95; 91/100; 79/91; 67/60; 53/62; 51/43.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

As magnetitas preparadas foram caracterizadas por medidas de difração de raios-X (método do pó) foram coletados com um equipamento RigakuGeigerflex com monocromador de grafite, usando-se radiação de cobalto a uma taxa correspondente à varredura por incrementos de 0,02 2 θ e 10s de coleta de dados, por passo, entre 15°

e 90° 2 θ . Os espectros Mössbauer (Figura 1) foram coletados a 298K, por um espectrômetro convencional de transmissão com aceleração constante e uma fonte de ~ 50 mCi de ^{57}Co em matriz de ródio. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter ferro na proporção de ~10 mg.cm⁻². Os deslocamentos isoméricos são expressos em relação ao αFe , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados coletados foram ajustados por um algoritmo de mínimos quadrados, com uso do programa de computador NOMOS 90². Os resultados obtidos indicam a formação da fase magnética pura e cristalina. Os dados de magnetização, parâmetros de rede e análise química (Tabela 1) sugerem que o dopante Co substitui principalmente o Fe^{+2} no sítio octaédrico, como pode ser visto pela redução na intensidade do sítio B nos espectros Mössbauer (Figura 1).

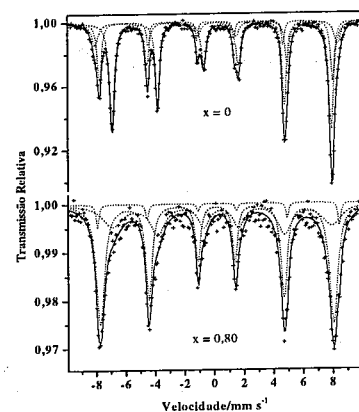


Figura 1. Espectro Mössbauer das magnetitas $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ com $x = 0$ ou $0,80$.

Tabela 1. Magnetização, parâmetros de rede e resultados da análise química para as magnetitas dopadas com Co.

Mx	σ ($\text{JKg}^{-1}\text{T}^{-1}$)	a_0 (Å)	Fórmula (análise química)
00	86	8,396	$\text{Fe}^{3+}_{2,11}\text{Fe}^{2+}_{0,83}\text{O}_4$
Co0.80	37	8,389	$\text{Fe}^{3+}_{2,03}\text{Fe}^{2+}_{0,17}\text{Co}_{0,80}\text{O}_4$

Testes Catalíticos

A autoxidação do 3-careno (1), comparando com outros monoterpenos [14-17], é pouco estudada. Conforme a maioria das publicações, a reação fornece uma grande variedade de produtos de oxidação alílica e de uma isomerização oxidativa seguida de adição

nucleofílica, resultando nos álcoois, apresentando baixa seletividade para cada produto específico [14-16]. A ausência de epóxidos como produtos geralmente observada na autoxidação do 3-careno foi atribuída a impossibilidade de conjugação no radical peróxido, que o torna menos estável do que aqueles radicais onde há conjugação, por exemplo originados do α -pineno [16]. Porém, em trabalho recente, foi relatado que a autoxidação do 3-careno catalisada por CoCl_2 em baixas temperaturas, na ausência de solvente, apresentou 18% de seletividade para de epóxidos [17].

Neste trabalho, estudamos o comportamento de seguintes materiais sólidos na base de óxidos de ferro na oxidação do 3-careno (1) por dióxido de ferro: Fe_3O_4 e $\text{Fe}_{2,20}\text{Co}_{0,80}\text{O}_4$. Os testes foram realizados em suspensão dos catalisadores e conduzidos em condições livres do solvente. Obtivemos essencialmente produtos da oxidação alílica 3-6 de alto valor econômico agregado para a indústria de flavorizantes (Figura 2). A cetona 5 é originada pela isomerização da inicialmente formada cetona 4 [14]. Além disso, foi detectada a formação do produto da isomerização oxidativa do 3-careno, o composto aromático 2. Os resultados são mostrados na Tabela 2. Na ausência do catalisador a 60°C em atmosfera de O_2 (Exp. 1), o 3-careno puro sofre uma autoxidação lenta e pouco seletiva: 11% do 3-careno foi convertido em 23 horas, sendo 30% destes em oligômeros não detectáveis por CG. Seletividade para produtos da oxidação alílica 3-6 foi de 56% (Figura 2). O tratamento de uma suspensão de magnetita não dopada, Fe_3O_4 , em 3-careno com dióxido de ferro, a 60°C, durante 23 horas (Exp. 2) resultou em sua conversão de somente 14% nos produtos 2-6.

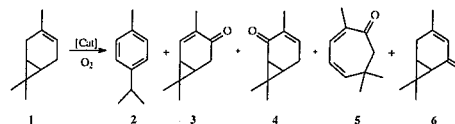


Figura 2. Oxidação do 3-careno (1).

O estudo da cinética do consumo de oxigênio e do acúmulo dos produtos revelou a existência de um apreciável período de indução. Nas reações de autoxidação de olefinas geralmente é proposto um mecanismo via uma cadeia de radicais livre envolvendo a formação dos hidroperóxidos alílicos, os quais se decompõem em vários produtos [13-14]. O papel do metal-catalisador é normalmente visto como o acelerador desta decomposição, favorecendo assim a formação dos radicais.

A utilização da magnetita contendo Co na sua estrutura, como catalisador na autoxidação do 3-careno forneceu resultados promissores. Foi observado o rápido consumo do oxigênio e a conversão alcançou 26% em 4 horas de reação (Exp. 3) e 55% em 23 horas. A seletividade para produtos da oxidação alílica 3-6 atinge

75%. É importante ressaltar a seletividade de aproximadamente 40% para uma cetona específica 6, o que pode ser considerado como um excelente resultado para uma reação radicalar.

Na presença de magnetita contendo cobalto incorporado, a oxidação do 3-careno não apresenta o significativo período de indução, além de não ocorrer a indesejável formação de oligômeros. Visando otimizar o processo foi variada a quantidade do catalisador (Exp. 4-6). Quando dobramos a massa de 15 para 30 mg, a velocidade da reação e a seletividade para os produtos alílicos melhoram significativamente (Exp. 5 e 3). Entretanto, o aumento da massa do catalisador até 60 mg não afetou praticamente os resultados obtidos, até diminuiu a conversão em 23 horas, indicando que a reação, provavelmente, passa a ser controlada por processo de transferência de massas (difusão).

Um parâmetro variável de reação de grande importância estudado foi a temperatura. Observamos que a melhor temperatura para este tipo de reação é 60°C (Exp. 3). A temperaturas menores que 60°C (Exps. 6 e 7) a reação se torna lenta e com uma considerável diminuição da conversão, e em temperaturas elevadas, como na experiência 8 realizada a 80°C, a reação praticamente se estagna em 17% de conversão em produtos.

Desta maneira, a magnetita contendo cobalto incorporado promoveu a conversão do 3-careno em produtos valiosos 2-6 com uma seletividade conjunta apreciável de 80-85%. A concentração conjunta destes derivados atinge 45-50% p/p na mistura final, o que corresponde a aproximadamente 50% de conversão do substrato. Nas conversões maiores, a seletividade diminui, a reação se torna bastante lenta e deve ser interrompida.

Para verificar a possibilidade de reciclagem do catalisador, este foi separado e reutilizado (Exp 8). No primeiro ciclo obtivemos um resultado muito satisfatório: observou-se uma conversão de 38% em 23 horas, com praticamente mesma seletividade daquela no primeiro ciclo, mostrando que o catalisador mantém os sítios ativos após sua utilização.

Embora o mecanismo de reação estudado neste trabalho não esteja claro, a excelente quimiosseletividade observada para oxidação alílica do 3-careno, que resulta somente em cetonas alílicas 3, 4 e 6 sugere que o mecanismo radicalar é pouco provável em nossos sistemas. Alta seletividade para uma cetona específica 6 (até 45%) reforça esta sugestão. Uma outra possibilidade seria a ativação do oxigênio molecular pela magnetita dopada com Co formando um complexo superficial do tipo peroxo ou superoxo. Estes complexos podem então reagir diretamente com o substrato transferindo o átomo de oxigênio sem a formação do radical livre. Além da alta atividade e seletividade mostrada pelas magnetitas, um outro aspecto relevante nestes sistemas é o fato de serem materiais magnéticos. Esta propriedade oferece vantagens tecnológicas, permitindo uma fácil separação do catalisador, através de um sistema de separação magnética. Este processo pode substituir as complexas etapas de filtração, o que simplificaria as operações de reciclagem do catalisador.

Tabela 2. Oxidação do 3-careno (1) por dioxigênio catalisada por óxidos metálicos^a.

Exp.	Catalisador	Massa (mg)	Temp. (°C)	Tempo (h)	S _{at} ^b	Conv. (%)	Seletividade (%)				
							2	3	4	5	6
1	-	-	60	4	95	2	2	2	2	43	48
				7	75	3	16	2	9	27	37
				23	56	11	12	7	7	22	20
2	Fe ₃ O ₄	30	60	4	65	0,2	10	8	10	21	26
				7	65	0,4	11	9	10	21	25
				23	66	14	12	9	10	23	25
3	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	30	60	4	72	26	10	7	12	17	36
				7	75	30	7	5	12	18	40
				23	75	55	10	8	12	16	38
4	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	60	60	4	75	18	10	7	13	18	37
				7	71	29	8	6	11	15	39
				23	75	41	7	5	10	13	45
5	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	15	60	4	74	15	10	8	11	15	40
				7	70	19	8	6	12	13	37
				23	70	19	8	6	11	16	33
6	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	30	25	4	61	0,2	20	2	10	12	37
				7	62	0,5	21	3	10	12	37
				23	64	15	20	2	12	14	36
7	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	30	45	4	82	9	20	2	14	20	46
				7	75	17	10	2	14	16	43
				23	69	26	8	4	13	14	38
8	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	30	80	4	70	16	8	8	12	15	35
				7	75	17	6	7	12	15	41
				23	75	18	6	7	9	16	43
9 ^c	Fe _{2,20} Co _{0,80} O ₄	30	60	4	74	12	10	6	11	18	39
				7	75	13	10	7	15	18	35
				23	75	38	10	10	9	16	40

^a3-careno = 2,5 mL; 0,1 MPa de O₂; conversão e seletividade são baseadas na quantidade do substrato consumido e determinados por CG; ^bSeletividade para os produtos da oxidação alílica 3-6; ^cO catalisador foi separado e reutilizado a partir da experiência 3.

Conclusões

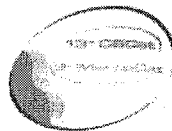
Em resumo, foi desenvolvido um processo catalítico heterogêneo inédito baseado na utilização de magnetitas dopadas com Cobalto como catalisadores na oxidação altamente seletiva do 3-careno com dioxigênio. A reação resulta essencialmente (75% de seletividade) em produtos de oxidação alílica valiosos para a indústria de química fina. O catalisador pode ser reutilizado após uma simples separação magnética, oferecendo grande vantagem tecnológica na separação do catalisador em escala industrial. O presente trabalho contribui para a valorização da matéria prima nacional renovável e abundante.

Agradecimentos

Ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro oferecido.

Referências Bibliográficas

1. D. H. Pybus; C. S. Sell *The Chemistry of Fragrances*, Eds.; RSC Paperbacks, Cambridge, 1999.
2. H. Mimoun *Chimia*, **1996**, 50, 620.
3. C. Chapuis; D. Jacoby *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 93.
4. W. E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes*. An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.
5. E. V. Gusevskaya; J. A. Gonçalves *J. Mol. Catal. A* **1997**, 121, 131.
6. J. A. Gonçalves; O. W. Howarth; E. V. Gusevskaya *J. Mol. Catal. A* **2002**, 185, 17.
7. M. J. da Silva; E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 176, 23.
8. E. V. Gusevskaya, V. S. Ferreira, P. A. Robles-Dutenhefne, *Appl. Catal. A* **1998**, 174, 177.
9. M. J. da Silva; P. Robles-Dutenhefner; L. Menini; E. V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal.* **2003**, 71, 201.
10. L. Menini, M. J. da Silva, M. F. F. Lelis, J.D. Fabris, R. M. Lago, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2004**, 117, 269.
11. M. F. T. Gomes; O.A.C. Antunes *J. Mol. Catal. A* **1997**, 121, 145.
12. C. L. Bailey; R. S. Drago; *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79, 321.
13. R. A. Sheldon, J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, London, **1981**.
14. D. A. Baynes, W. Cocker; *J. Chem. Soc. Perkin Trans-I*, **1975**, 22, 2232.
15. W. D. P. Burns, M. S. Carson, W. Cocker, P. V. R. Shannon; *J. Chem. Soc.* **1968**, 9, 3073.
16. S. C. Setti, A. D. Natu, *Indian Journ. Chem.* **1986**, 25, 248.



Acoplamento oxidativo do metano sobre La-Mg. Influência da preparação do catalisador e das condições de reação.

Oscar W. Perez-Lopez^{1*}, Clarissa P. Correa¹

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Luiz Englert s/n, CEP 90040-040, Porto Alegre – RS – Brasil, email: perez@enq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

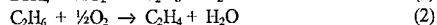
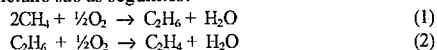
Neste trabalho foi estudado o acoplamento oxidativo de metano sobre catalisador La-Mg preparado por coprecipitação. Foi estudada a influência da preparação do catalisador em diferentes pH bem como a influência das condições de operação do reator. A reação foi realizada em um reator tubular de leito fixo com análise cromatográfica em linha no intervalo de temperatura entre 600 e 800°C. Os parâmetros de operação estudados foram a razão metano/oxigênio na alimentação e o tempo de residência. Os resultados mostram que a atividade e seletividade de etileno depende do pH de precipitação do catalisador e da temperatura de reação. Por outro lado, altas velocidades espaciais favorecem a conversão de metano e seletividade para hidrocarbonetos enquanto que para uma velocidade espacial constante quanto menor a proporção metano/oxigênio, maior a conversão de metano, maior a formação de óxidos de carbono e maior a proporção etileno/etano.

In this work it was studied the oxidative coupling of methane over La-Mg catalyst prepared by coprecipitation. It was studied the influence of the preparation of the catalyst in different pH as well as the influence of the operation conditions of the reactor. The reaction was carried out in a fixed bed tubular reactor with on line gas chromatography analysis in the temperature interval between 600 and 800°C. The operation parameters considered went the ratio methane/oxygen in the feeding and the residence time. The results show that the activity and ethylene selectivity depend of the pH of precipitation of the catalyst and of the reaction temperature. On the other hand, high spatial velocities favor the conversion of methane and selectivity to hydrocarbons while for a constant spatial velocity as smaller the proportion methane/oxygen, larger the conversion of methane, larger the formation of carbon oxides and larger the ethylene/ethane ratio.

Introdução

Desde o trabalho apresentado por Keller e Bhasin (1) foram realizados muitos avanços nas últimas décadas no estudo do acoplamento oxidativo do metano. Alguns trabalhos resumem estes avanços (2-3).

As 2 reações envolvidas no acoplamento oxidativo do metano são as seguintes:

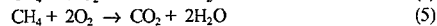
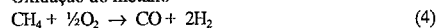


Outras reações importantes são:

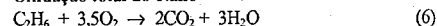
Desidrogenação do etano



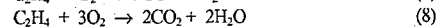
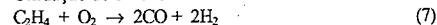
Oxidação do metano



Oxidação total do etano



Oxidação do etileno



O etileno e o propileno são produzidos industrialmente por pirólise térmica da nafta, utilizando assim uma fração derivada do petróleo. Neste processo utiliza-se também como carga etano quando o objetivo é somente a produção de etileno.

O aprofundamento da crise do petróleo com os recentes acontecimentos tem trazido novamente à tona a busca por matérias-primas alternativas. O gás natural apresenta-se como uma alternativa interessante face a sua abundância e, também, por ser uma matéria-prima limpa.

Trabalhos realizados por nosso grupo (4) mostram que a composição mais adequada para o sistema La-Mg

preparado por coprecipitação seria o catalisador que contém 5% de lantânio. Resultados similares são apresentados por Choudhary et al. (5), porém para amostras preparadas por mistura mecânica.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo do acoplamento oxidativo do metano sobre catalisadores La-Mg preparados por coprecipitação, avaliar a influência da preparação do catalisador e das condições de operação do reator.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de precipitação contínua, a partir de nitratos dos metais, utilizando carbonato e hidróxido de potássio como agente precipitante. A coprecipitação foi realizada sob agitação constante em um reator de mistura a 60°C, mantendo o pH constante através do ajuste da vazão das soluções. O material precipitado foi lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e posteriormente seco em estufa a 80°C por 24 horas. Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico com ar sintético, a 600°C, por um período de 6 horas.

Ensaios de atividade catalítica

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados em um reator tubular de quartzo (½ polegada de diâmetro nominal). A vazão dos gases alimentados foi ajustada através de controladores de fluxo mássico (Bronkhorst). Os ensaios foram realizados no intervalo de temperatura de 600°C a 800°C. Para os ensaios com diferentes proporções metano/oxigênio, foram consideradas composições fora dos limites de inflamabilidade. A análise dos produtos foi realizada, em linha, em um cromatógrafo Varian 3600cx com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), utilizando-se nitrogênio como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Ensaios preliminares

A Figura 1 apresenta os resultados do teste de estabilidade realizado a 700°C para a amostra La5Mg95 preparada em pH igual a 10. Neste ensaio os dados foram coletados com uma razão molar metano/oxigênio estequiométrica para a reação de acoplamento oxidativo, isto é $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$. Os resultados mostram que, durante o período no qual foi realizado o teste, o catalisador manteve uma atividade praticamente constante, exceto no início do teste quando houve uma pequena variação. A conversão média de metano para hidrocarbonetos neste período foi de 22,1 %, tendo atingido um máximo de 23%. Além disso, é possível observar uma ligeira alteração da proporção etileno/etano conforme o decorrer do experimento. No início do ensaio a razão etileno/etano foi de 1,05 convergindo para um valor de 1,12 aproximadamente a partir da metade do teste. Além de

etileno e etano foram obtidos também como produtos propileno e propano em pequenas quantidades, abaixo de 0,4% conforme mostra a Figura 1. Consequentemente, a seletividade para C2 (etileno e etano) nos hidrocarbonetos produzidos foi acima de 99,5%.

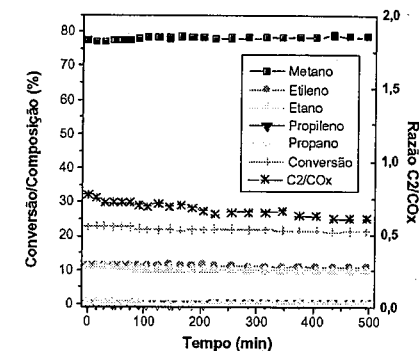


Figura 1. Composição dos produtos, razão C2/COx (sinal do TCD) e conversão de metano em hidrocarbonetos para o catalisador La5Mg95. Temperatura de reação= 700°C e razão molar $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$.

Influência do pH de precipitação

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os resultados dos ensaios realizados com a amostra La5Mg95 obtida em diferentes pH de precipitação, variando entre 9 e 11. Nestas figuras as amostras são denominadas pelo respectivo valor de pH. A Figura 2 mostra os resultados da conversão de metano em função da temperatura de reação. Observa-se que a conversão de metano aumenta significativamente com a temperatura até 700°C enquanto que acima de 750°C o acréscimo de atividade é muito pequeno (pH11) ou mantém-se constante (pH09 e pH10).

Comparando a atividade das diferentes amostras nota-se que abaixo de 700°C, a amostra obtida em pH09 apresenta a maior atividade frente às outras, enquanto que para temperaturas acima de 700°C a amostras com pH10 apresenta a maior atividade.

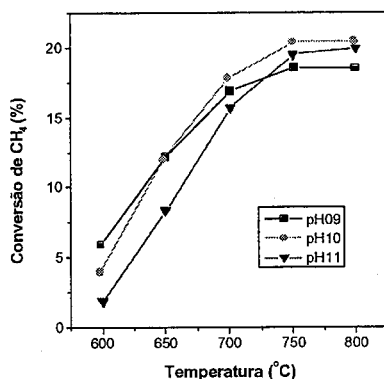


Figura 2. Conversão de metano em função da temperatura de reação para o catalisador La5Mg95 precipitado em diferentes pH.

Na Figura 3 tem-se a razão etileno/etano nos produtos, em função da temperatura de reação para as 3 amostras preparadas em diferentes pH. Nota-se, para todas as amostras, um aumento da proporção etileno/etano com a temperatura de reação. Observa-se também que este aumento é mais acentuado acima de 750°C. Este comportamento deve-se ao fato de que acima desta temperatura tem-se uma contribuição significativa da desidrogenação do etano para etileno, reação (3), uma vez que esta reação é endotérmica. Estes resultados são corroborados pelo aumento do hidrogênio nos produtos.

Comparando as diferentes amostras, a amostra obtida em pH09 apresenta uma maior relação etileno/etano em todo o intervalo de temperatura estudado. No entanto no intervalo entre 750°C e 800°C o rendimento em etileno da amostra pH09 é inferior ao da amostra pH10, tendo-se em vista a diferença de atividade entre estas 2 amostras, conforme apresentado na Figura 2.

É conhecido que as propriedades para o acoplamento oxidativo dependem da basicidade do catalisador (2, 6). A modificação da basicidade é geralmente alterada através da impregnação metais alcalinos como potássio (7). Outros autores demonstram a influência da atmosfera utilizada na basicidade do catalisador (8).

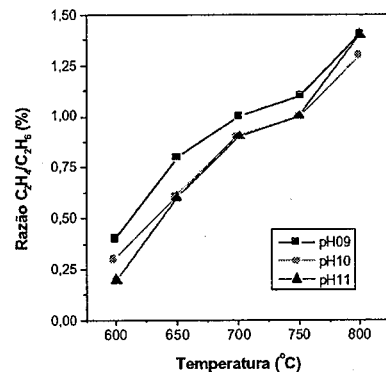


Figura 3. Variação da razão etileno/etano em função da temperatura de reação para amostras La5Mg95 precipitadas em diferentes pH.

Os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 mostram que a atividade está relacionada à preparação do catalisador em diferentes pH e, consequentemente, à basicidade do catalisador, em conformidade com trabalhos encontrados na literatura (2, 5-8). No entanto, os resultados aqui obtidos evidenciam que há uma correlação entre a atividade do catalisador, o caráter básico do catalisador e a temperatura de reação.

Ensaios realizados com a amostra obtida em pH=10

Tendo-se em vista que os resultados apresentados nas Figuras 2 e 3 apontam para a amostra preparada com pH=10 que apresentou um maior rendimento em etileno para temperaturas acima de 750°C, o que é desejável uma vez que o etileno tem maior valor do que o etano, os ensaios apresentados a seguir, visando analisar a influência das condições de operação, foram realizados utilizando a amostra preparada em pH10.

Na Figura 4 foram reunidos os dados de conversão de metano e rendimento de etileno e etano para o catalisador La5Mg95-pH10, adotado como referência. Nesta Figura observa-se claramente a influência da temperatura na seletividade para etileno, resultando em proporções crescentes de etileno/etano com o aumento da temperatura. Fica evidente também que no intervalo entre 750 e 800°C o aumento da seletividade para etileno se dá a expensas do etano, uma vez que neste intervalo a conversão de metano é praticamente constante. Conforme comentado anteriormente, nesta região deve ocorrer a

desidrogenação térmica do etano, o que está de acordo com os resultados obtidos por outros autores (5).

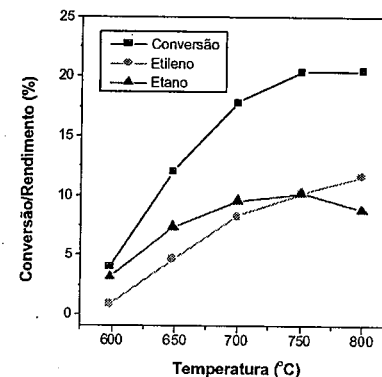


Figura 4. Influência da temperatura na conversão de metano e no rendimento dos produtos.

Na Figura 5 tem-se os resultados obtidos com diferentes proporções metano/oxigênio alimentadas ao reator para a temperatura de reação de 700°C. Observa-se um forte relação entre conversão de metano e a quantidade de oxigênio alimentada, ou seja quanto maior a quantidade de oxigênio alimentada, ou seja quanto menor a proporção metano/oxigênio, obtém-se um aumento significativo da conversão do metano. Entretanto, paralelamente, ocorre uma forte diminuição dos produtos (etileno e etano) em relação aos óxidos de carbono formados (CO e CO₂), representados como a proporção C₂/CO_x na Figura 5. Em outras palavras, o excesso de oxigênio promove reações de oxidação do metano para óxidos de carbono, através das reações (4) e (5), resultando assim no aumento da conversão do metano. Portanto, uma maior relação metano/oxigênio diminui a quantidade de óxidos de carbono formados, inibindo-se assim estas reações de oxidação.

Quanto à proporção etileno/etano, representado como C₂H₄/C₂H₆ na Figura 5, nota-se que esta relação diminui com o aumento da razão metano/oxigênio na alimentação, ou seja o excesso de oxigênio favorece a produção de etileno. Este resultado pode ser explicado através do

favorecimento da reação de desidrogenação do etano, reação (3), pelo excesso de oxigênio presente na corrente gasosa que promoveria o consumo do hidrogênio produzido para formar água. Em outras palavras, neste caso tem-se uma desidrogenação oxidativa do etano. Este resultado é consistente com a quantidade de hidrogênio presente nos produtos que permaneceu praticamente constante, mesmo ocorrendo um aumento da razão etileno/etano.

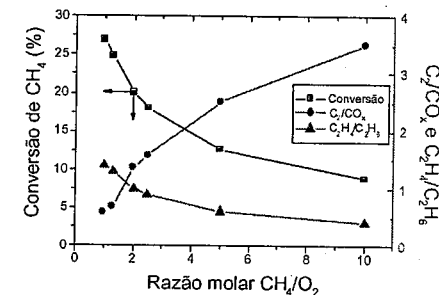


Figura 5. Conversão de metano, proporções entre etileno/etano e entre produtos e óxidos de carbono (C₂/CO_x) em função da razão molar CH₄/O₂ alimentada ao reator. T=700°C e w/F=7,5 g/h/mol

Os resultados mostram que existe uma relação adequada metano/oxigênio para maximizar a produção de hidrocarbonetos e também para otimizar a produção de etileno. Por exemplo, para as condições apresentadas na Figura 5, uma alimentação contendo a proporção estequiométrica CH₄/O₂=2 produz uma razão etileno/etano igual a 1. Quanto maior a proporção metano/oxigênio menor a quantidade de óxidos de carbono formados, menor a conversão e menor a razão etileno/etano.

A Figura 6 apresenta os resultados do ensaio realizado a 700°C em função do tempo de residência utilizando uma razão metano/oxigênio igual a 2,5. Os resultados mostram que a conversão de metano diminui ligeiramente quando aumenta-se o tempo de residência, ao contrário do que seria esperado. Observa-se também que aumentando-se o tempo de residência a proporção etileno/etano diminui o que pode ser atribuído à oxidação do etileno formando óxidos de carbono, uma vez que a razão C₂/CO_x diminui. Em outras palavras, o aumento do tempo de residência aumenta a proporção de óxidos de carbono, pois o maior tempo de contato promove a oxidação do etileno para estes óxidos.

Naturalmente o etano também pode ser oxidado para dióxido de carbono, através da reação (6). Entretanto, o etileno pode ser oxidado através de duas reações paralelas para CO e CO₂, através das reações (7) e (8), respectivamente, enquanto que as duas reações de oxidação de etano são para formação de etileno (reação 2) e CO₂ (reação 6). Conseqüentemente, o etileno tem maior possibilidade de ser oxidado para óxidos de carbono em relação ao etano, justificando assim a diminuição da razão etileno/etano e da razão C₂/CO_x com o aumento do tempo de contato, conforme apresenta a Figura 6.

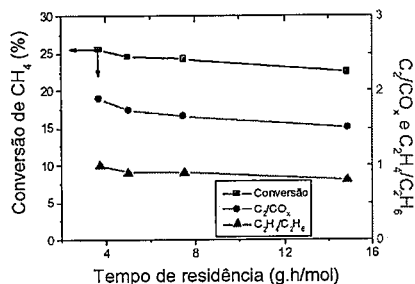


Figura 6. Influência do tempo de residência na conversão de metano, razão entre produtos com 2 carbonos (etileno/etano) e óxidos de carbono (C₂/CO₂) e razão etileno/etano. Condições da reação: 700°C e razão CH₄/O₂ = 2,5

Com relação à diminuição da conversão de metano com o aumento do tempo de residência este comportamento pode ser atribuído a limitações difusionais devido à baixa velocidade espacial, esta restrição é eliminada aumentando-se a vazão dos gases. Nota-se, assim, que a reação de acoplamento oxidativo conduzida em altas velocidades espaciais, ou baixos tempos de residência, sofre uma influência positiva tanto na conversão quanto na seletividade para metano além de diminuir a formação de óxidos de carbono. Alguns autores (5) ressaltam também as vantagens de utilizar altas velocidades espaciais.

Conclusões

Os principais hidrocarbonetos produzidos no acoplamento oxidativo do metano foram etileno e etano e em pequenas quantidades propileno e propano.

O catalisador apresentou atividade constante por um período superior a 8 horas na reação a 700°C. A proporção

etileno/etano aumenta ligeiramente com o tempo de reação.

A amostra preparada em pH 10 apresentou maior rendimento em etileno em temperaturas acima de 700°C, no entanto para temperaturas abaixo de 700°C a amostra preparada em pH 9 foi a que apresentou maior atividade.

A atividade e a seletividade para etileno estão fortemente relacionadas à temperatura de reação. A razão etileno/etano aumenta com a temperatura. Para temperaturas acima de 750°C, embora a conversão permaneça constante, a proporção etileno/etano aumenta devido a desidrogenação térmica do etano.

Nos ensaios realizados com temperatura e tempo de residência constante, quanto maior a quantidade de oxigênio maior a conversão de metano, maior é a formação de óxidos de carbono e maior a proporção etileno/etano.

Nos ensaios realizados com tempo de residência variável, aumentando a velocidade espacial, ou diminuindo o tempo de residência, aumenta ligeiramente a conversão de metano e a razão etileno/etano e diminui a quantidade de óxidos de carbono formados.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS, pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- G.F. Keller; M. Bhasin, *J. Catal.* **1982**, 73, 9.
- O. V. Krylov *Cat. Today* **1993**, 18, 209.
- J. H. Lunsford *Cat. Today* **2000**, 63, 165.
- O. W. Perez Lopez et. al., XIV Congreso Argentino de Catálisis, 2005, submetido.
- V.R. Choudhary; V.H. Rane; S.T. Chaudhari *Fuel* **2000**, 79, 1487.
- S. Kus; M. Otremba; M. Taniewski *Fuel* **2003**, 82, 1331.
- X. Yide; Y. Lin; G. Xiexian *Appl. Catal.* **1997**, 164, 47.
- S. Kus; M. Otremba; A. Torz, M. Taniewski *Appl. Catal. A* **2002**, 230, 263.



Atividade de Catalisadores NiW e NiMo/alumina em Reações de Hidrotratamento em Fase Gasosa e em Fase Líquida.

José L. Zotin¹, Sheila G. Ferraz, Marcelo E. Pacheco.

PETROBRAS S.A. – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – Cidade Universitária – Qd. 7 – Ilha do Fundão – 21949-900 – Rio de Janeiro – RJ. E-mail: zotin@petrobras.com.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho, são comparadas as atividades de catalisadores NiW e NiMo/alumina para reações de conversão de aromáticos, em fase gasosa, avaliando-se a sensibilidade dos mesmos ao envenenamento por compostos sulfurados e nitrogenados presentes na carga. Foram comparadas também as atividades para o HDT de gasóleos em fase líquida. Na hidrogenação do cumeno em fase gasosa, mostrou-se que o catalisador NiW é mais ativo que o catalisador NiMo porém mais sensível ao envenenamento por enxofre, como relatado anteriormente na literatura. Por outro lado, este catalisador é mais tolerante, em condições similares, ao envenenamento por compostos nitrogenados, provavelmente devido à sua maior capacidade hidrogenante. No HDT de gasóleos em fase líquida, os catalisadores apresentaram, no entanto, atividades muito similares. Esta diferença de comportamento é analisada em função da tolerância dos catalisadores aos contaminantes e das diferenças de condições cinéticas dos testes em fase gasosa e líquida.

In the present work, the activities of NiW and NiMo/alumina catalysts for aromatic hydrogenation in gas phase are compared, as well as their sensitivity to sulfur and nitrogen compounds presents in the feed. The activities for gasoil HDT in liquid phase were also evaluated. For cumene hydrogenation in gas phase, NiW was more active than NiMo but more sensitive to sulfur poisoning, as previously reported in the literature for other aromatic compounds. However, this catalyst was more tolerant to nitrogen poisoning, probably due to its higher hydrogenation activity. However, both catalysts showed similar performance for liquid phase gasoil HDT. These differences are analyzed considering the tolerance of the catalysts to contaminants and the different kinetic conditions of gas and liquid phase tests.

Introdução

A constante evolução das especificações de combustíveis no tocante à diminuição dos teores de enxofre e aromáticos tem levado a uma crescente importância dos processos de hidrotratamento (HDT) no esquema de refino do petróleo, justificando a busca de novas abordagens de processo e novos catalisadores que têm acontecido na última década. Embora conhecidos há longa data, a aplicação industrial de catalisadores à base de sulfetos de NiW tem sido restrita, comparada aos catalisadores à base de NiMo e CoMo. Catalisadores NiW/alumina sulfetados são conhecidos pela sua maior atividade de hidrogenação (HID), em relação aos seus homólogos NiMo e CoMo/alumina. Esta propriedade se manifesta mais acentuadamente em pressões de hidrogênio mais elevadas e em presença de menores teores de enxofre, uma vez que os catalisadores NiW/alumina são mais sensíveis aos compostos sulfurados que os catalisadores NiMo/alumina (i).

Comparando-se estes dois catalisadores no HDT de correntes de petróleo, verifica-se que a atividade

relativa entre eles depende das propriedades da carga processada e das condições operacionais (ii,iii).

Tendo em vista os altos teores de compostos nitrogenados e aromáticos de gasóleos oriundos de petróleos brasileiros, associados a teores moderados de enxofre, catalisadores com maior função hidrogenante como os à base de NiW podem apresentar um desempenho mais favorável em unidades para hidrotratamento de diesel.

Neste trabalho, as atividades de catalisadores NiW e NiMo/alumina para a conversão de aromáticos (cumeno e tolueno) e para o hidrotratamento de gasóleos são comparadas. Analisou-se também a sensibilidade destes catalisadores ao envenenamento por compostos sulfurados e nitrogenados presentes nas cargas.

Experimental

Catalisadores testados.

Dois catalisadores contendo NiW e NiMo suportados em alumina foram testados neste estudo. Os catalisadores foram preparados por impregnação simultânea sem excesso de solução a partir de soluções

de heptamolíbido de amônio, tungstato de amônio e nitrato de níquel, seguido de secagem a 120 °C e calcinação a 450 °C. Na tabela 1 são apresentadas as composições dos catalisadores e algumas propriedades texturais.

Hidrogenação de Aromáticos em Fase Gasosa.

As atividades dos catalisadores na reação de hidrogenação do cumeno (isopropilbenzeno) foram determinadas em micro-reator em fase gasosa operando a 50 bar e temperaturas entre 350 e 400 °C. Os catalisadores eram previamente sulfetados a 400°C durante 2h com uma carga contendo 1%*m/m* de S como CS₂ em n-hexano. A carga de reação era constituída de 15%*m/m* de cumeno em n-hexano, com teores de CS₂ variáveis de forma a se obter 1 e 0,1%*m/m* de S. Estes teores foram escolhidos de forma a se ter uma ampla variação do teor de H₂S no meio reacional e que fosse representativo do processamento de correntes com alto e baixos conteúdos de enxofre. Empregou-se uma relação entre vazões de H₂ e de carga líquida de 1636 NL/L de forma a garantir que todos os reagentes estivessem na fase gasosa ao longo do reator. As atividades foram medidas após um período de pelo menos 15 h de reação, suficiente para os catalisadores atingirem uma atividade estável. Os produtos de reação eram amostrados em linha, em fase gasosa, e analisados por cromatografia capilar.

A influência do teor de nitrogenados na reação foi analisada na reação de hidrogenação do tolueno com carga de 15% de tolueno em n-hexano dopada com tiofeno (equivalente a 0,1%*m/m* de S) e quinolina (equivalente a teores entre 0 e 0,1%*m/m* de N). Os testes foram conduzidos a 50 bar e 350 °C, com uma relação H₂/carga de 4200 NL/L. Os catalisadores foram previamente sulfetados como no teste anterior.

Nestes testes foram empregados catalisadores moídos com tamanho de partícula entre 0,4 e 0,2 mm aproximadamente. Em ambos os casos, as taxas de reação foram calculadas considerando-se um modelo de primeira ordem.

Hidrogenação de Gasóleos em Fase Líquida.

A atividade para o HDT de gasóleos com faixa de destilação na região do diesel, foi determinada em reator de leito fixo em regime de escoamento bifásico gás-líquido no catalisador.

A primeira carga era constituída de uma mistura de diesel pesado destilado, gasóleo de coqueamento retardado e óleo leve de reciclo, contendo 0,364%*m/m* de enxofre, 0,143%*m/m* de nitrogênio e 40,1%*m/m* de compostos aromáticos. Esta carga será denominada doravante de gasóleo instável. As condições operacionais dos testes foram as seguintes: temperatura do reator de 360 °C, pressão total de 80 bar, velocidade espacial (VE) de 1,5 g_{carga}/g_{catal}.h e relação H₂/carga de 600 NL/L. Esta carga e as condições operacionais são típicas de unidades de HDT gasóleo para produção de diesel.

Um gasóleo previamente hidrotratado contendo 0,0013%*m/m* de S, 0,0053%*m/m* de N e 39,2%*m/m* de aromáticos totais foi hidrogenado em condições similares, visando avaliar o desempenho dos catalisadores em presença de baixos teores de contaminantes. Esta carga, apesar de conter um teor de aromáticos totais similar à anterior, possui uma maior proporção de compostos mono-aromáticos, uma vez que os poli-aromáticos são mais facilmente convertidos que os mono-aromáticos durante o HDT. A fim de evitar a dessulfetação dos catalisadores devido ao baixo teor de enxofre desta segunda carga, esta foi dopada com CS₂ de forma a se obter um teor de 0,05% de enxofre.

Os testes foram conduzidos em unidade de bancada com capacidade para até 100 ml de catalisador, os quais foram empregados na forma de extrudados cilíndricos de 1,6 mm, formando um leito diluído com carvão de sílcio de 0,2 mm. Os catalisadores foram previamente sulfetados a 320 °C com uma carga composta de gasóleo contendo 2% de enxofre como CS₂.

Os produtos líquidos e as cargas foram analisados quanto aos teores de enxofre total e nitrogênio total por quimioluminescência em aparelho ANTEK 9000 e quanto à distribuição de compostos aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC).

Resultados

Na tabela 1 são apresentadas a composição e as propriedades texturais dos catalisadores. Embora o catalisador à base de NiW possua um teor mássico superior ao de NiMo, sua densidade atômica (átomos de metal/nm² do suporte) é menor devido a maior massa atômica do tungstênio. No decorrer deste trabalho, as atividades catalíticas serão corrigidas de forma a se considerar esta diferença.

Tabela 1. Propriedades dos Catalisadores NiW e NiMo/alumina

Cat.	Composição (% <i>m/m</i>)			AE (m ² /g)	VP (ml/g)	DP (nm)
	MoO ₃	WO ₃	NiO			
NiW	-	24	2,8	155	0,38	8,4
NiMo	21	-	3,3	208	0,37	4,9

AE: área específica; VP: volume de poros; DP: diâmetro médio de poros (determinados através de adsorção de nitrogênio).

Os valores de área específica e diâmetro médio de poros diferem ligeiramente de um catalisador para outro em função das diferenças entre as aluminas utilizadas como suporte. Os valores de densidade atômica em ambos os casos está abaixo do valor considerado limite para a monocamada teórica, em torno de 4,3 átomos de Mo/nm² (iv,v). Caracterizações adicionais destes catalisadores, como difração de raios X, TPR e XPS e microscopia eletrônica de varredura (não apresentados neste trabalho) indicaram tanto uma

1204

boa isuuição como uma boa dispersão da fase ativa sobre o suporte em ambos os casos.

Hidrogenação do Cumeno em Fase Gasosa.

A reação do cumeno em presença de hidrogênio sobre catalisadores de hidrotratamento foi discutida anteriormente, tanto no tocante à distribuição de produtos como dos prováveis mecanismos de reação (vi,vii). Essencialmente, além do produto de hidrogenação (HID) (isopropilcicloexano), são observados produtos de desalquilação (HCC1), como benzeno e seus produtos de hidrogenação, produtos de isomerização (ISOM), como alquilciclohexanos e n-propilbenzeno, e produtos de craqueamento da cadeia lateral (HCC2), como etilbenzeno e tolueno. De forma a facilitar a análise das várias funções do catalisador, os produtos formados foram agrupados nestas quatro classes descritas. A formação de produtos de hidrogenação pode ser considerada independente da formação dos produtos de desalquilação (HCC1), estes envolvendo os sítios ácidos do catalisador e os primeiros associados aos sítios de hidrogenação da fase sulfeto, de acordo com resultados obtidos anteriormente com catalisadores similares (6,7).

Na tabela 2 são apresentadas as conversões e as distribuições de produtos para os testes conduzidos em presença de 0,1 e 1%*m/m* de enxofre na carga. As razões entre as taxas de HCC1 e HID, bem como o fator de inibição entre as taxas de hidrogenação obtidas em presença de 1 e 0,1%*m/m* de enxofre na carga são também apresentadas.

Tabela 2. Atividade de hidrogenação do cumeno para diferentes teores de enxofre na carga.

	NiW		NiMo	
	0,1	1	0,1	1
S na carga (% <i>m/m</i>)	0,1	1	0,1	1
Conversão(%)	50,2	26,1	20,9	16,9
HID	37,8	14,6	6,4	3,9
HCC1	12,2	10,6	14,0	12,5
HCC2	0,9	0,8	0,6	0,5
ISOM	11,2	6,5	3,0	2,5
HCC1/HID ^a	0,27	0,71	2,30	3,37
Fator Inibição ^b		0,33		0,61

a - relação entre as taxas de formação de produtos de desalquilação e hidrogenação; b - relação entre as taxas de hidrogenação em presença de 1% e 0,1%*m/m* de S. Taxas de reação normalizadas pelos teores de Mo e W em base atômica.

A atividade global do catalisador NiW/alumina foi sensivelmente superior ao catalisador NiMo/alumina. Nota-se, entretanto, que esta atividade superior está associada essencialmente a uma maior atividade de hidrogenação, uma vez que a formação de produtos de craqueamento foi muito semelhante em ambos os catalisadores. Apesar de mais hidrogenante, o catalisador NiW é mais fortemente inibido por

Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catalise/ 3º Mercocut

compostos sulfurados, como pode ser constatado pela razão entre as taxas de reação de hidrogenação em presença de 1 e de 0,1%*m/m* de enxofre. A atividade de craqueamento foi pouco afetada pelo aumento do teor de enxofre, observando-se em ambos os casos uma discreta diminuição de atividade.

É interessante notar que a formação de produtos de isomerização foi superior para o catalisador NiW, porém, a exemplo da atividade de hidrogenação, foi também mais fortemente inibida pelos compostos sulfurados.

Hidrogenação do Tolueno em Fase Gasosa.

Um dos objetivos deste teste foi avaliar a sensibilidade destes catalisadores à inibição da atividade de hidrogenação por compostos nitrogenados. Na figura 1 são apresentadas as atividades destes catalisadores na hidrogenação do tolueno em função do teor de nitrogênio na carga, dopada com quinolina e 0,1%*m/m* de enxofre com tiofeno.

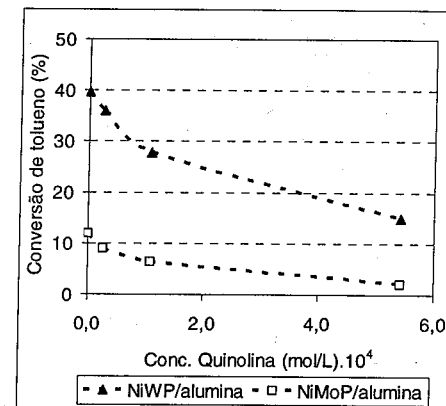


Figura 1. Conversão de tolueno sobre catalisadores NiMo e NiW/alumina em presença de 0,1%*m/m* de enxofre (tiofeno) e teores variáveis de nitrogênio (quinolina).

Como observado anteriormente na hidrogenação do cumeno, o catalisador NiW se mostrou sensivelmente mais ativo que o catalisador NiMo na ausência de composto nitrogenado na carga. Por outro lado, em ambos os casos, a adição de quinolina causa um decréscimo significativo na atividade de hidrogenação, efeito este já descrito na literatura para catalisadores NiMo/alumina (viii). Em todos os testes, as conversões de tiofeno e quinolina foram elevadas (superiores a 90%); portanto, pode-se assumir que o efeito de inibição observado não está influenciado por um grau de conversão diferenciado da quinolina nos dois catalisadores. Para quantificar este efeito, foi utilizado um modelo de inibição simplificado (8), dado pela equação 1:

$$V = \frac{V_0}{1 + K_N \cdot C_N} \quad \text{eq. 1}$$

onde V_0 e V são as taxas de hidrogenação na ausência e presença de contaminantes, respectivamente; C_N é a concentração de quinolina e K_N é a constante de inibição. Os resultados mostrados na figura 2 indicam que o catalisador NiW, mais ativo, possui uma constante de inibição cerca de duas vezes menor que a do catalisador NiMo.

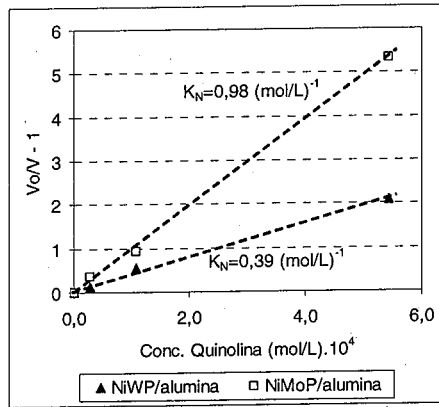


Figura 2. Atividade de hidrogenação em função do teor de quinolina - Ajuste de modelo de inibição.

Hidrotratamento de gasóleos em fase líquida.

Os testes de HDT de gasóleos em fase líquida foram conduzidos em reator de bancada operando em modo de fluxo ascendente concorrente. Busca-se com isto assegurar um molhamento adequado das partículas de catalisador ao longo do leito. Adicionalmente, o uso de partículas de material inerte de pequeno tamanho para diluir o leito de catalisador proporciona também uma melhor homogeneidade de escoamento e transferência de calor e massa no reator.

Na tabela 3 são apresentadas as conversões de remoção de enxofre (HDS), de nitrogênio (HDN) e aromáticos totais (HDA) para os testes de hidrogenação de gasóleos em fase líquida, bem como as constantes cinéticas de primeira ordem para a reação de HDA.

As condições empregadas nos testes são representativas de processos de hidrotratamento de gasóleos onde são necessárias a remoção profunda de compostos nitrogenados e a saturação de aromáticos. Nestas condições, tendo em vista que normalmente os compostos sulfurados são menos refratários ao hidrotratamento que os nitrogenados e aromáticos, a atividade de HDS é elevada. De fato, tanto para a carga de gasóleo instável como de gasóleo hidrotratado as conversões de HDN e, principalmente, HDS são muito

elevadas por outro lado, a atividade de saturação de aromáticos é sensivelmente inferior que as anteriores.

Tabela 3. Atividade de catalisadores NiW e NiMo para hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrificação (HDN) e hidrogenação de aromáticos (HDA) de gasóleo instável e gasóleo hidrotratado em fase líquida.

	HDT de Gasóleo Instável		HDT de Gasóleo Hidrotratado	
	NiW	NiMo	NiW	NiMo
Conversões (%)				
HDS	98,8	99,3	99,6	-
HDN	97,7	99,5	91,3	96,7
HDA	22,2	23,4	27,6	33,6
Constante de HDA ^a				
k	414	312	532	479

a - Constante cinética de primeira ordem (mL/mol_{mol}.h)
Condições operacionais: P = 80 bar; T = 360 °C;
VE = 1,5 G_{carga}/G_{cat}.h; relação H₂/Carga = 600 NL/L.

Comparando-se estes resultados com os obtidos em fase gasosa, verifica-se que as diferenças de desempenho entre os dois catalisadores são muito menores. Embora as constantes de HDA normalizadas pelo teor de fase ativa sejam ligeiramente superiores para o catalisador NiW, a comparação com base na conversão (mesmo volume de catalisador) indica uma ligeira superioridade do catalisador NiMo/alumina.

Discussão

Catalisadores à base de NiW são, comparativamente, menos estudados que seus similares à base de NiMo e CoMo. Em linhas gerais, se considera que os catalisadores à base de NiW possuem maior atividade de hidrogenação, donde que suas principais aplicações são em processos de hidrocrackeamento e de HDT de lubrificantes onde são necessárias elevadas pressões de hidrogênio.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram claramente a superioridade do catalisador NiW em relação ao NiMo para reações de hidrogenação de aromáticos em fase gasosa. No entanto, esta superioridade não se verifica no HDT de gasóleos em fase líquida.

Hidrogenação do Cumeno em Fase Gasosa.

Nas condições de reação de hidrogenação do cumeno, o CS₂ presente na carga é rapidamente convertido em H₂S, de forma que se pode considerar que o efeito de inibição observado seja atribuído a este último. A atividade de hidrogenação do cumeno do catalisador NiW, embora superior à do NiMo, é mais fortemente inibida pela presença de compostos sulfurados. Yasuda et alii (1) mostraram que, para a hidrogenação da tetralina, este comportamento

depende da pressão relativa de H₂S e hidrogênio, favorecendo o catalisador NiW a baixas pressões parciais de H₂S. Isto explicaria o comportamento observado neste trabalho. Apesar disto, o catalisador NiW se mostrou mais ativo para uma ampla faixa de teores de S, variando entre 0,1 e 1% de enxofre na carga, devido à sua elevada atividade intrínseca para esta reação.

Apesar de menos relevante para a discussão sobre a diferença de atividade em fase líquida e gasosa, é interessante notar que o efeito do H₂S é diferente nas reações de desalquilação (HCC1) e isomerização (ISOM), embora se considere que ambas as reações envolvam, em ao menos uma etapa, a presença de centros ácidos do catalisador. De acordo com a literatura, a presença de H₂S no meio reacional poderia proporcionar um aumento de acidez do catalisador, através da dissociação desta molécula sobre a superfície do suporte (ix). Isto aparentemente não afeta significativamente a acidez da alumina, uma vez que o rendimento de produtos de craqueamento não foi afetado pela variação do teor de H₂S no reator. Faro Jr et alii (6) propuseram que a isomerização do ciclo naftênico poderia estar associada à formação de olefinas nos centros sulfetos seguida de protonação nos centros ácidos, formando um carbocátion que sofreria em seguida isomerização (6,x). Isto explicaria a inibição da formação de compostos de isomerização pelo H₂S em função da inibição da etapa de hidrogenação, normalmente considerada limitante neste mecanismo bifuncional. Comportamento semelhante foi observado na conversão desta molécula sobre catalisadores PtPd suportados em zeólitas (7).

Hidrogenação do Tolueno em Fase Gasosa.

A inibição da saturação de compostos aromáticos por enxofre e nitrogênio é largamente conhecida na literatura, tanto para compostos modelo como para carga real (8). No entanto, não foram encontradas referências de uma comparação direta deste efeito em catalisadores NiMo e NiW/alumina. Os resultados obtidos na ausência de composto nitrogenado confirmam a maior atividade do catalisador NiW, observada também para a hidrogenação do cumeno. O modelo de inibição utilizado para avaliar este efeito de inibição, apesar de simples, foi empregado com sucesso por outros autores considerando-se que, sobre catalisadores sulfetados, compostos nitrogenados orgânicos se adsorvem mais fortemente que compostos aromáticos e parafínicos (xi). A maior tolerância do catalisador NiW ao envenenamento por compostos nitrogenados pode ser explicada, ao menos em parte, pela maior atividade de hidrogenação destes catalisadores. De fato, de acordo com Perot et alii (xii), a quebra das ligações C-N da quinolina requer a hidrogenação prévia dos ciclos aromáticos da molécula, sendo normalmente a etapa limitante do processo. Além disso, a amônia formada inibe menos as reações de HDA que os compostos nitrogenados orgânicos originais (8).

Hidrotratamento de gasóleos.

Embora tenha se mostrado muito ativo para reações de hidrogenação em fase gasosa, o catalisador NiW apresentou uma atividade similar ao catalisador NiMo no HDT de gasóleos.

Os resultados encontrados na literatura indicam que a atividade relativa destes catalisadores pode variar sensivelmente conforme a natureza da carga e as condições de teste. Além disso, muitas vezes não se têm informações adequadas dos catalisadores que permitam uma avaliação mais adequada. Assim, por exemplo, Cooper et alii (2) constataram que a atividade de um catalisador NiW na hidrogenação de aromáticos de um gasóleo pesado (1,7 % S) a 100 bar é cerca de 10% menor que um catalisador NiMo equivalente. No entanto, para este mesmo gasóleo hidrotratado (0,14 % S), a atividade de hidrogenação do NiW é cerca de 2,3 vezes maior. Shimada et alii (xiii) mostraram que um catalisador NiW/alumina apresentou melhor desempenho que catalisadores NiMo/alumina e CoMo/alumina no hidrotratamento de cargas oriundas da liquefação de carvão. O catalisador NiW foi particularmente ativo para HDN da corrente querosene, contendo 160 ppm de S e 5700 ppm de N, quando comparado ao catalisador NiMo.

Comparação resultados em fase gasosa e fase líquida.

A comparação de resultados obtidos com compostos modelo e carga real nas reações de hidrotratamento nem sempre é direta, dadas muitas vezes as diferenças de condições operacionais bem como a maior complexidade das cargas reais no tocante à composição e diferentes grupos de componentes. Estas diferenças de atividade entre testes de HDT em fase gasosa e fase líquida, embora conhecida há longa data na literatura, é observada para diferentes reações de HDT, como hidrodessulfurização (HDS) (xiv), hidrodensnitrificação (HDN) (xv) e HDA (xvi), e têm merecido a atenção de diversos pesquisadores recentemente, principalmente em estudos com compostos modelo. Guevara et alii (16) fizeram um estudo amplo comparando a reação da tetralina em fase gasosa e líquida com um catalisador NiMo/alumina. Após eliminar as possibilidades de efeitos difusoriais e de inibição por H₂S como os determinantes para este comportamento, os autores propõem que este efeito seria puramente cinético e decorrente da adsorção competitiva entre o composto aromático e o solvente presente na carga. No entanto, os autores não consideraram a influência da pressão parcial de hidrogênio no modelo utilizado. Reinhoudt et alii (14) compararam a atividade de HDS de diferentes compostos sulfurados em fase gasosa e fase líquida, utilizando catalisadores NiW e NiMo. Sistematicamente, os catalisadores NiW foram menos ativos que os NiMo, bem como as atividades medidas em fase líquida foram menores que as medidas em fase gasosa. Os autores interpretam estes resultados

propondo que este fenômeno é consequência da interação da fase líquida com os sítios superficiais do catalisador.

No presente trabalho, as limitações difusionais podem igualmente ser descartadas como relevantes para explicar estas diferenças. Apesar do tamanho de partícula empregado nos testes em fase líquida ser maior que o da fase gasosa, encontrou-se um fator de efetividade médio da ordem 0,9 para catalisadores NiMo/alumina de 1,6 mm (xvii), devendo-se esperar um valor similar para o catalisador NiW uma vez que as dimensões e taxas de reação são similares.

Outra hipótese levantada para esta diferença na atividade relativa entre os dois catalisadores foi o elevado teor de contaminantes, principalmente no gás-óleo instável, em comparação com o teste de hidrogenação do tolueno, onde a carga foi dopada com S e N simultaneamente. No entanto, no HDT de gás-óleo hidrotratado, onde os teores de contaminantes foram sensivelmente reduzidos, o catalisador NiW apresenta uma atividade relativa aquém da esperada pelos testes de hidrogenação em fase gasosa. Além disso, tendo em vista que o nitrogênio é usualmente um inibidor mais forte que os compostos sulfurados, seria esperada uma maior atividade do catalisador NiW para o gás-óleo hidrotratado tendo em vista sua maior tolerância a compostos nitrogenados que o NiMo, como mostrado no teste de hidrogenação do tolueno.

Um aspecto importante a ser considerado é a pressão parcial de hidrogênio ao nível do sítio catalítico. Nos testes com composto modelo, devido à necessidade de se manter reagentes e produtos em fase gasosa de forma a permitir a amostragem em linha para cromatografia, a reação é conduzida em fase gasosa empregando-se uma relação volumétrica H₂/carga cerca de 7 vezes superior à utilizada nos testes com carga real. Para os testes em fase gasosa, a concentração molar de hidrogênio é de cerca de 92% e o restante é composto pelos hidrocarbonetos da carga, reagentes e solvente. Nos testes com carga real, as condições são mais representativas das encontradas industrialmente e uma parcela significativa dos hidrocarbonetos se encontra em fase líquida, molhando o catalisador e em contato com os sítios ativos. Assim, somente o hidrogênio dissolvido nesta fase líquida é que conta para a taxa de reação. Realizando-se uma análise do equilíbrio líquido-vapor dos testes com gás-óleo, utilizando-se o simulador de processos PETROX[®], verifica-se que 61% da carga se encontra na fase líquida (para o teste a 360 °C) e que a concentração molar de hidrogênio na fase líquida é de apenas 14,4%. Portanto, a relação molar H₂/hidrocarbonetos efetiva nos testes com carga real é cerca de 80 vezes inferior que nos testes com carga modelo. Isto não somente deve atenuar as diferenças entre os catalisadores, mas deve ser particularmente importante para o desempenho do catalisador NiW/alumina, que se mostrou mais hydrogenantes nos testes em fase gasosa com elevada relação hidrogênio/hidrocarboneto.

Estes resultados mostram que o uso de reações modelo, apesar de úteis para uma melhor compreensão das reações complexas que ocorrem durante o processamento de correntes de petróleo, devem ser utilizadas com prudência tendo em vista que, muitas

vezes, estes testes são conduzidos em condições muito diferentes das condições industriais.

Conclusões

Os testes realizados de hidrogenação do cumeno e do tolueno em fase gasosa permitiram evidenciar uma maior atividade de catalisadores NiW/alumina e também uma maior sensibilidade ao enxofre e uma menor sensibilidade ao nitrogênio, quando comparado a um catalisador similar NiMo/alumina. No entanto, estes catalisadores apresentaram atividades similares no HDT de gás-óleo em fase líquida. Esta diferença de comportamento está provavelmente ligada à diferença de condições operacionais empregadas em cada teste, sendo que, nas reações em fase líquida, a relação H₂/carga ao nível do sítio catalítico é sensivelmente inferior tendo em vista que somente o hidrogênio dissolvido no líquido participa da reação.

Agradecimentos

Aos laboratórios analíticos das áreas de Plantas Pilotos e de Química dos CENPES/PETROBRAS pelas análises realizadas.

Referências Bibliográficas

- i. H. Yasuda et alii *Catal. Today*, **1997**, 39, 77.
- ii. B.H. Cooper et alii *Hydrocarbon Processing*, **1993**, Junho, 83.
- iii. S. Kaztelan et alii, *14th World Petroleum Congress*, Stavanger, Norway, **1994**, Preprint # 9.3.
- iv. H. Hu et alii, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10897
- v. Edisson Morgado Jr., Márcio Fernandes, Dayse L. Fonseca, José L. Zotin, *11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves, IBP, **2001**.
- vi. Machado, S.J.V., Schmal, M. e Faro Jr., A.C. in *5º Seminário Brasileiro de Catálise*, Guarujá, IBP, **1989**, 667-686.
- vii. J.L. Zotin, M.A.I. Duarte, C.L.T. Silva, D.L. Fonseca, D. Costa, E.B.C. Mattos, *Rio Oil & Gas Conference 2000*, Rio de Janeiro, IBP, **2000**
- viii. M.J. Gircis e B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2021.
- ix. H. Topsoe et alii, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1995**, 104, 203
- x. D. Best e B.W. Wojciechowski, *J. Catal.* **1977**, 47, 11.
- xi. L. Vivier, S. Kaztelan e G. Perot, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1991**, 100, 801.
- xii. G. Perot, *Catal. Today* **1991**, 10, 447.
- xiii. H. Shimada et alii *New Frontiers in Catalysis*, L. Guzzi et alii, Eds., Elsevier, **1993**, 1915-1918
- xiv. H.R. Reinhoudt, C.H.M. Bons, A.D. van Langeveld, J.A.R. van Veen, S.T. Sie, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 207, 25.
- xv. S. Eijssbouts - Tese de Doutorado - Eindhoven University of Technology, Holanda, **1989**
- xvi. A. Guevara, R. Bacaud e M. Vrinat, *Appl. Catal.*, **2003**, 253, 515.
- xvii. J.L. Zotin - resultados não publicados.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Avaliação de Catalisadores do Tipo LaNi_{1-x}Co_xO₃ na Reação de WGS

Genira Carneiro de Araujo^{1,2}, Karla Caribé de Araújo¹, Maria do Carmo Rangel^{1*}, Miguel Antonio Peña² e José Luis García Fierro².

¹Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Federação, 40179-290, Salvador, Bahia, Brasil. *E-mail: mcarmov@ufba.br.

²Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049, Madrid, Espanha.

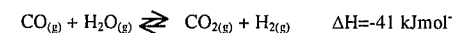
Resumo-Abstract

A demanda por hidrogênio de alta pureza é largamente atendida pela reação de deslocamento do monóxido de carbono por vapor d'água, WGSR (Water Gas Shift Reaction). A reação é favorecida por baixas temperaturas e excesso de vapor devido à sua reversibilidade e exotermicidade, que exigem duas etapas nos processos industriais. Na faixa de 320-450°C (High Temperature Shift, HTS), ela é conduzida sobre catalisadores baseados em hematita, que apresenta diversas vantagens, mas apresenta elevada toxicidade. Os óxidos do tipo perovisquitais surgem como catalisadores alternativos em potencial para a reação. Dessa forma foi estudada, neste trabalho, a atividade de catalisadores do tipo LaNi_{1-x}Co_xO₃ (x= 0,0; 0,5 e 1,0). Observou-se que todos os catalisadores foram ativos na WGSR. O sólido à base de cobalto foi tão ativo quanto uma amostra comercial, enquanto aqueles à base de níquel foram mais ativos que ela. A elevada atividade desses compostos foi relacionada à sua habilidade em favorecer o mecanismo adsorvivo devido à alta mobilidade do oxigênio da rede. O catalisador mais promissor foi a perovisquita à base de níquel que foi três vezes mais ativo que uma amostra comercial.

The demand for high purity hydrogen is largely met by the water gas shift reaction (WGSR). The reaction is favored by low temperature and excess of steam due to its reversibility and exothermicity, which requires two steps in industrial processes. In the range of 320-450°C (High Temperature Shift, HTS), the reaction is carried out over hematite-based catalysts, which show several advantages, but has high toxicity. Perovskite type oxides emerge as potential alternative catalysts to the reaction. Therefore, the activity of LaNi_{1-x}Co_xO₃ (x= 0.0; 0.5 and 1.0) catalysts was studied in this work. It was found that all catalyst were active in the WGSR. The cobalt-based solid was as active as a commercial sample while the nickel-based catalysts were more active than it. The high activity of these compounds were related to their ability in favoring the adsorptive mechanism due to the high mobility of oxygen in the lattice. The most promising catalyst was the nickel-based perovskite which was three times more active than a commercial sample.

Introdução

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, WGSR (Water Gas Shift Reaction):



é uma das principais etapas na produção industrial de hidrogênio de alta pureza (1, 2). A reação WGSR é de grande relevância em plantas modernas de amônia, que

produzem hidrogênio a partir da reforma de gás natural ou nafta de petróleo, em presença de vapor d'água.

Para se obter velocidades economicamente viáveis, a reação é conduzida em dois estágios, em processos comerciais. O primeiro ocorre a temperaturas típicas de 350-420°C, em condições cinéticas favoráveis e é denominado reação de HTS (High Temperature Shift). O estágio seguinte, conhecido como reação de LTS (Low Temperature Shift), é conduzido a temperaturas

inferiores a 200°C, sob condições termodinâmicas favoráveis.

Em plantas industriais, a reação de HTS ocorre sobre um leito catalítico de óxido de ferro, contendo óxido de cromo, que atua como promotor textural (3, 4). Na última geração desses catalisadores, o cobre foi adicionado à formulação, produzindo sólidos ainda mais ativos e seletivos (5). Entretanto, esses catalisadores contêm cromo, o que dificulta o manuseio e descarte desses sólidos e estimula a pesquisa por sistemas alternativos. Dessa forma, diversos catalisadores têm sido avaliados nessa reação (1-6). A maioria está relacionada a estudos de atividade, seletividade e resistência a envenenamento por enxofre (4).

Uma alternativa atrativa para catalisar a reação de deslocamento de monóxido de carbono, com vapor, d'água é o emprego de óxidos mistos tipo perovisquita (7-9). Estes óxidos possuem a fórmula ABO_3 , em que A é o cátion de maior tamanho, responsável pela resistência térmica do catalisador, enquanto B é o cátion associado com a atividade catalítica. Por apresentarem, ainda, a possibilidade da substituição parcial dos cátions A e/ou B por outro cátion metálico (permitindo o controle da atividade e da estabilidade térmica), são capazes de dar origem a uma família de compostos com fórmula geral $A_{1-x}A'_x B_{1-x}B'_x O_3$ (em que x é o grau de substituição parcial) (10-13). O uso desses materiais, como catalisadores, deve-se principalmente ao fato deles possuírem oxigênio com alta mobilidade e apresentarem elevada estabilidade estrutural. Estas características tornam esses sólidos adequados ao seu emprego em reações de oxidação-redução, tal como a oxidação de monóxido de carbono (8). Diversos estudos mostraram que o comportamento típico desses materiais, como catalisadores de oxidação, é devido à facilidade com que as espécies de oxigênio podem ser liberadas da superfície do catalisador (14, 15).

No presente trabalho, óxidos do tipo $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), com estrutura de perovisquitas, foram estudados visando desenvolver catalisadores alternativos, ativos na reação de WGS. Em estudos anteriores (1), verificou-se que catalisadores contendo níquel ou cobalto com molibdênio são altamente ativos na reação de WGS e, adicionalmente, apresentam elevada resistência ao envenenamento por enxofre. Embora os catalisadores à base de óxido de ferro sejam tolerantes a pequenas quantidades de enxofre, apresentam, em presença de concentrações relativamente grandes, uma diminuição na atividade catalítica, o que tem motivado a pesquisa por outros catalisadores (1).

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os materiais foram preparados através do processo de decomposição térmica do precursor citrato amorfo (16).

Foram misturadas uma solução concentrada dos nitratos de lantânio, de níquel e de cobalto em uma relação de La:Ni:Co de $1:(1-x):x$ (sendo x o grau de substituição parcial do níquel) e uma solução concentrada de ácido cítrico. Em seguida, o sistema foi aquecido a 70°C, a uma pressão residual de 10 Torr até à eliminação do solvente. Os produtos obtidos foram moídos e secos a 70°C ao ar, por 96 h, originando os precursores amorfos. Em seguida, estes sólidos foram calcinados ao ar, a 800°C, por 4 h, para dar origem a óxidos mistos com estrutura de perovisquita. Foram obtidos sólidos com $x = 0,0; 0,5$ e $1,0$.

Caracterização dos catalisadores

A composição química elemental dos materiais foi determinada moendo-se 0,01g do sólido em um moedor de ágata, até obter um pó extremamente fino que foi mantido em um micropulverizador (Fritsch GMBH) por vibração durante, 20 min. Em seguida acrescentou-se 1 mL de água ultrapura e homogeneizou-se por 10 min através da digestão com ultrassom. Um volume de 2mL da suspensão obtida foi submetida à evaporação em placa vitrocerâmica. As amostras foram analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X de reflectância total (TXRF) Seifert Extra-II.

Os difratogramas de raios X foram obtidos por meio de um equipamento Seifert 3000P, usando filtro de níquel e radiação de $CuK\alpha$. As áreas superficiais específicas dos catalisadores foram medidas usando-se um aparelho Micromeritics modelo ASAP-2000 e o método BET (Brunnauer, Emmett e Teller). As amostras foram previamente desgaseificadas a 350°C, durante 15 h, a uma pressão residual de $5,10^{-3}$ Torr. As medidas foram conduzidas com uma mistura 30% N_2/He à temperatura do nitrogênio líquido e o cálculo foi realizado tomando sete pontos na faixa de pressões relativas de 0,05 - 0,25.

Os perfis de redução foram obtidos em um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Nos experimentos utilizou-se cerca de 0,03g e acompanhou-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 10% H_2/He , numa faixa de temperatura de 27 a 1000°C.

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram conduzidos em um espectrômetro VG ESCALAB 200R, usando um analisador hemisférico de elétrons e radiação de $MgK\alpha$. As amostras foram prensadas em uma porta-amostra de cobre, que foi introduzido na câmara de pré-tratamento, onde a amostra foi desgaseificada a 350°C por 1h, antes de ser introduzida na câmara de análise. Todas as energias de ligação dos elétrons, foram calculadas medindo as energias cinéticas dos correspondentes picos do espectro e tomando-se, como referência, a energia de ligação do $C1s$ a 284,9 eV, que fornece uma precisão de $\pm 0,2$ eV.

Os experimentos de dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD- O_2) foram conduzidos num espectrômetro de massas Balzers QMS 200, usando um analisador quadrupolar conectado em linha com um microreator. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,03g da amostra que foi aquecida a uma velocidade de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura 20% O_2/Ar (100mL/min), até 800°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. O sólido foi, então, resfriado à temperatura ambiente, sob fluxo da mesma mistura gasosa. Em seguida, a amostra foi novamente aquecida até 950°C, monitorando-se a dessorção do gás, sob fluxo de argônio (100ml/min).

Avaliação catalítica das amostras

O desempenho dos catalisadores, em relação à reação de WGS, foi avaliado em um teste microcatalítico, constituído de um reator de leito fixo, contendo 0,15 g do catalisador e operando a 1 atm e 370°C. Utilizou-se uma vazão de alimentação de 200mL/min e razão molar vapor gás de processo igual a 0,6. O gás de processo (10% CO , 10% CO_2 , 20% N_2 e 60% H_2) foi borbulhado em um vaso saturador contendo água a 77°C e, em seguida alimentado juntamente com o vapor d'água arrastado) ao reator. Os efluentes gasosos foram analisados em um cromatógrafo a gás CG-35, em linha com o reator. Numa etapa prévia à reação, a amostra foi reduzida com hidrogênio a 500°C, por 3h.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as razões atômicas de níquel e cobalto, calculadas em relação ao lantânio. Observa-se que a composição dos sólidos obtida experimentalmente foi próxima à teórica, indicando que as condições experimentais usadas na preparação foram favoráveis à formação dos compostos de cobalto, níquel e lantânio. Comparando os resultados obtidos por XPS com aqueles de análise química elemental (TXRF), nota-se que os valores das razões Ni/La e Co/La foram mais altos na superfície, mostrando uma tendência desses metais em situar-se na superfície do sólido, com exceção da Amostra $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$, que apresentou uma superfície menos rica em cobalto, em relação ao interior do sólido.

Tabela 1. Composição química elemental e superficial dos óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$.

Amostra	X	Composição elemental		Composição superficial	
		Ni/La	Co/La	Ni/La	Co/La
$LaNiO_3$	0,0	0,88	-	0,92	-
$LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$	0,5	0,45	0,44	0,52	0,39
$LaCoO_3$	1,0	-	0,91	-	1,02

A Figura 1 ilustra o padrão de difração obtido. Observou-se a presença da fase correspondente à $R3c$ ($N167$), com parâmetros hexagonais $a=0,54573$ nm e $c=1,31601$ nm (9) para o níquel e $a = 0,5441$ e $b = 1,3088$ para o cobalto (17). O sólido parcialmente substituído ($x=0,5$) mostrou o padrão com a mesma simetria do não substituído, indicando que a temperatura de calcinação empregada conduziu à formação da fase desejada.

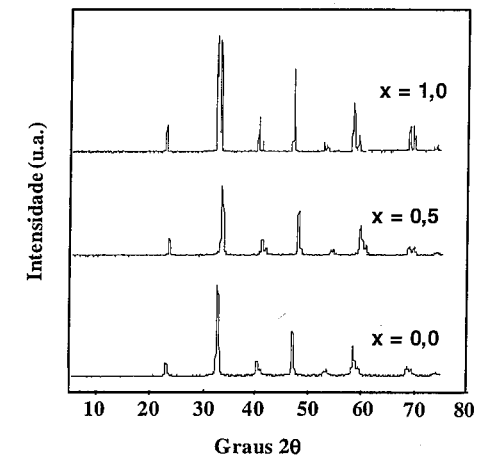


Figura 1. Difratogramas de raios X dos óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$. Amostra $LaNiO_3$ ($x=0,0$), amostra $LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$ ($x=0,5$) e amostra $LaCoO_3$ ($x=1,0$).

As áreas superficiais específicas dos materiais obtidos são tipicamente baixas, que é característica de óxidos com estrutura de perovisquitas (10). A substituição parcial do cobalto pelo níquel levou a um aumento nesse valor, que foi igual ao dobro. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Área superficial específica dos óxidos $LaNi_{1-x}Co_xO_3$.

Amostra	$LaNiO_3$	$LaNi_{0,5}Co_{0,5}O_3$	$LaCoO_3$
S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	2	2	1

Os experimentos de TPR produziram as curvas apresentadas na Figura 2. O termograma da Amostra $LaNiO_3$ mostrou um pico a 325°C, devido à redução das espécies Ni^{3+} a Ni^{2+} , e outro a 455°C atribuído à produção do níquel metálico (18). A curva do óxido $LaCoO_3$ também mostrou dois picos relacionados à redução das espécies Co^{3+} a Co^{2+} e à formação do cobalto metálico, respectivamente (19). Estes picos aparecem a

temperaturas mais altas, indicando que o óxido tipo perovisquita LaCoO_3 é menos redutível que o LaNiO_3 (10). Nos dois casos, o valor da razão entre a área do pico de redução a altas e a baixas temperaturas igual a 2:1 indica que o processo é devido à redução do óxido tipo perovisquita em duas etapas ($\text{M}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}^0$). A temperatura mais alta necessária para formar o cobalto metálico em atmosfera redutora é consistente com a elevada estabilidade da perovisquita (10). A amostra parcialmente substituída ($x=0,5$) apresentou uma curva com os dois picos ocorrendo em temperaturas intermediárias, indicando que os processos de redução do níquel e cobalto ocorrem simultaneamente.

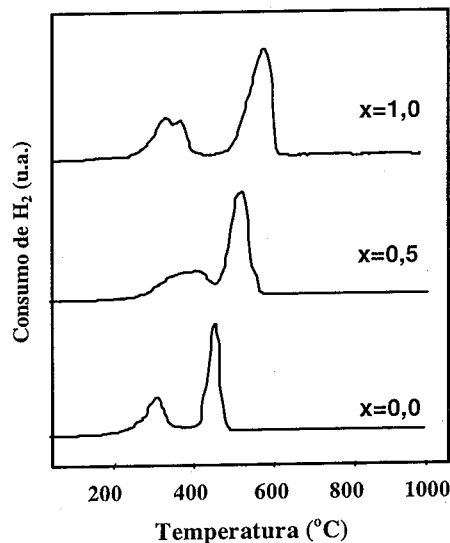


Figura 2. Perfil de redução dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Amostra LaNiO_3 ($x=0,0$), amostra $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($x=0,5$) e amostra LaCoO_3 ($x=1,0$).

Os valores das energias de ligação dos níveis internos e das linhas de fotoemissão O1s das amostras são apresentados na Tabela 3. Os resultados obtidos mostraram valores da energia de ligação dos níveis Ni2p (próximo a 872,7 eV) e $\text{Co}2p_{3/2}$ (cerca de 780,4 eV) característicos das espécies Ni^{3+} e Co^{3+} , respectivamente (19). A substituição do Ni^{3+} por Co^{3+} na estrutura da perovisquita não afetou, em uma extensão significativa, a energia de ligação do nível Ni2p. Similarmente, a energia de ligação do $\text{Co}2p_{3/2}$ não mudou substancialmente com o grau de substituição. Observa-se duas linhas de fotoemissão O1s dos espectros que correspondem a duas espécies diferentes de oxigênio (20). A componente, com energia de ligação mais baixa (529,1–529,3 eV), foi atribuída ao oxigênio da rede (O^{2-}) enquanto que a

componente, com energia de ligação entre 531,2 e 531,6 eV, foi associada com o oxigênio adsorvido ou com o ânion hidroxila. A linha de fotoemissão com energia de ligação mais alta, próxima a 533 eV, foi relacionada à água molecular adsorvida (19).

Tabela 3. Energias de ligação (eV) de elétrons internos dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

Amostra	Ni 2p	Co 2p _{3/2}	La 3d _{5/2}	O 1s ^a
LaNiO_3	873,0	-	834,5	529,2 (37) 531,4 (37) 533,0 (26)
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	872,6	780,2	834,8	529,1 (37) 531,5 (42) 533,0 (21)
LaCoO_3	-	780,4	834,1	529,2 (52) 531,2 (31) 532,8 (17)

^a Os valores entre parêntesis correspondem à percentagem das áreas dos picos, referente a cada valor de energia.

De acordo com estudos anteriores (21), as curvas de dessorção de oxigênio ($m/e=32$) de compostos com estrutura de perovisquitas podem exibir dois picos. Um, a baixas temperaturas é atribuído ao oxigênio adsorvido na superfície (Tipo α), enquanto um outro a altas temperaturas é devido ao oxigênio da rede (Tipo β). No caso dos perfis obtidos neste trabalho, para as amostras com $x=0,0$ e 0,5 (Figura 3), observou-se apenas um pico a altas temperaturas (Tipo β), sugerindo a existência apenas do oxigênio de rede, em discordância com os experimentos de XPS. Isto pode ser devido ao pré-tratamento da amostra empregado nos experimentos de TPD- O_2 . O tratamento prévio sob fluxo de O_2/Ar a 800°C, antes de registrar o perfil de dessorção de oxigênio parece ser bastante severo já que remove as espécies de oxigênio fracamente adsorvidas. Examinando-se o pico a altas temperaturas da amostra parcialmente substituída ($x=0,5$), notou-se não só um deslocamento para temperaturas mais elevadas, mas também uma queda na intensidade com um concomitante alargamento. Isto sugere, de acordo com os resultados de TPR, uma maior força de ligação de Co-O-La quando comparada à da ligação Ni-O-La (22).

Os resultados de atividade catalítica, expressa como conversão do monóxido de dióxido de carbono com vapor d'água (Tabela 4), mostraram que todos os catalisadores foram ativos na reação de WGS. As conversões foram calculadas pela média aritmética dos valores no estado estacionário. A amostra à base de cobalto (LaCoO_3) foi tão ativa quanto uma amostra de um catalisador comercial - composto de óxido de ferro contendo cromo e cobre - que produziu conversão de 10%. Por outro lado,

a presença simultânea de cobalto e níquel (Amostra $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$) provocou um aumento da conversão para 19%. Enquanto que a amostra LaNiO_3 , isenta de cobalto, levou ao mais alto valor de conversão (32%). Dessa forma, pode-se concluir que as perovisquitas contendo níquel são mais ativas que aquelas à base de cobalto, provavelmente por possuir maior tendência a liberar oxigênio da rede cristalina (Tipo- β), espécie reativa a altas temperaturas (Figura 3).

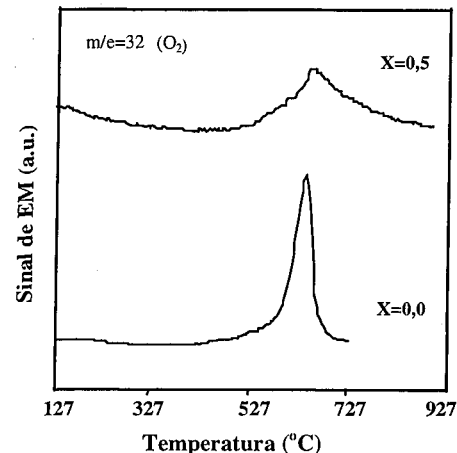


Figura 3. Perfil de TPD- O_2 dos óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Amostra LaNiO_3 ($x=0,0$) e amostra $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($x=0,5$).

A atividade catalítica desses sólidos pode ser atribuída à sua capacidade para favorecer o mecanismo adsorvido, devido a uma alta mobilidade do oxigênio da rede cristalina (Tipo- β). Segundo este mecanismo, a água e o monóxido de carbono adsorvem na superfície do catalisador, onde reagem para formar intermediários, seguida pela decomposição a produtos e dessorção da superfície (3).

Tabela 4. Conversão do monóxido de dióxido de carbono com vapor d'água sobre os óxidos $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ e um catalisador comercial.

Amostra	Conversão (%)
LaNiO_3	32
$\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$	19
LaCoO_3	11
Comercial	10

Os sólidos contendo níquel ($\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ e LaNiO_3), apresentaram conversões maiores (duas e três vezes, respectivamente) que à de uma amostra comercial indicando que os óxidos são promissores para a reação de WGS. Estes materiais apresentam a vantagem de não serem tóxicos, podendo ser facilmente manuseados e descartados. O valor mais elevado de atividade catalítica foi apresentado pelo catalisador contendo apenas níquel, obtido na forma de perovisquita (Amostra LaNiO_3).

Conclusões

As condições experimentais, usadas na preparação das amostras deste trabalho, favoreceram a formação dos compostos de cobalto, níquel e lantânio, com estrutura do tipo perovisquita ($\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$), com $x=0,0$; 0,5 e 1,0. Estes compostos são ativos na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *Water Gas Shift Reaction*). Esses óxidos apresentam diferentes propriedades redutoras e valores de área superficial específica tipicamente baixos.

A atividade das perovisquitas foi relacionada à sua tendência em favorecer o mecanismo adsorvido, provavelmente devido a uma alta mobilidade do oxigênio da rede cristalina (Tipo- β).

O catalisador mais promissor foi a perovisquita à base de níquel (LaNiO_3) que foi três vezes mais ativo que uma amostra comercial, contendo cobre e cromo, provavelmente por possuir maior tendência a liberar oxigênio da rede cristalina (Tipo- β).

Agradecimentos

GCA e KCA agradecem à CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas. Os autores agradecem ao CNPq e à FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- D. S. Newsome, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1980**, *21*, 275.
- M. V. Twigg; L. Lloyd; D. E. Ridler, *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996, 283.
- G. C. Araujo; M. C. Rangel, *Catal. Today*, **2000**, *62*, 201.
- E. B. Quadro; M. L. R. M. Dias; A. A. M. Amorim; M. C. Rangel, *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, *10*, 5199.
- G. C. Araujo; M. C. Rangel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *130*, 1601.
- J. L. R. Costa in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves, 2001, Vol. 1, 580.
- J. Barbero, M. A. Peña, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro; P.L. Arias, *Catal. Lett.*, **2003**, *87*, 211.

8. H. Falcón, J. A. Barbero, G. Araujo, M. T. Casais, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso; J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**, *53*, 37.
9. H. Falcón, J. A. Barbero, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope and J. L. G. Fierro, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2325.
10. M. A. Peña; J. L. G. Fierro, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1981.
11. A. Peña, J. Gutierrez, L. M. Rodriguez-Martinez, J. M. T. Barandiaran, T. Hernandez; T. Rojo, *J. Magn. and Magn. Mater.*, **2003**, *254*, 586.
12. S. Nakamura, M. Tanaka, H. Kato; Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jap.*, **2003**, *72*, 424.
13. N. K. Labhsetwar, A. Watanabe; T. Mitsuhashi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, *40*, 21.
14. M. A. Peña, J. P. Gomez; J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1996**, *144*, 7.
15. R. Lago, G. Bini, M. A. Peña; J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, **1997**, *167*, 198.
16. J. M. D. Tascon., S. Mendioroz; L. G. Tejuca, *Z. Phys. Chem.*, **1981**, *NF 124*, 109.
17. R. M. Garcia de la Cruz, H. Falcón, M. A. Peña; J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2001**, *33*, 45.
18. L. Cao, Y. Chen and W. Li, *Natural Gas Conversion IV* (M. de Pontes, R.I. Espinoza, C. P. Nicolaidis, J. H. Scholz and M. S. Scurrell, eds.) Elsevier, Amsterdam, 1997, 467.
19. M. Crespin; W. K. Hall, *J. Catal.*, **1981**, *69*, 359.
20. L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro; J. M. D. Tascon, *Adv. Catal.*, **1989**, *36*, 237.
21. N. Yamazoe, Y. Teraoka; T. Seiyama, *Chem. Lett.*, **1981**, 1767.
22. P. M. Tornaiainen. X. Chu; L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1994**, *146*, 1.



Avaliação de Catalisadores Sulfatados na Transalquilação do Trimetilbenzeno com Benzeno

Hadma S. Ferreira¹, Lillian S. Costa¹, Antônia S. Oliveira¹, Patrício Reys², Paulo Sergio Santana Nobre¹, José Luis Garcia Fierro e Maria do Carmo Rangei^{1*}

¹GECCAT Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, CEP 40170-280, Salvador(Ba), Brasil. E-mail: *mcarmov@ufba.br

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C, Concepción, Chile.

³Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus UAM, Cantoblanco, 28049, Madri, Espanha

Resumo-Abstract

A zircônia e a hematita sulfatada foram avaliadas na reação de transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, uma reação promissora para produzir compostos aromáticos de alto valor agregado, tais como xilenos, a partir de aromáticos de menor valor comercial. Hidróxidos de zircônio e ferro foram preparados por técnica de precipitação, seguida de sulfatação com ácido sulfúrico e calcinada para produzir o óxido sulfatado. Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas e avaliados na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, a 1 atm e 470°C. Observou-se, que as espécies sulfato aumentam a área superficial específica dos sólidos e conduzem a formação da fase monoclínica da zircônia, enquanto a hematita não foi afetada pela sulfatação. A zircônia e a hematita sulfatada foram ativas na transalquilação do trimetilbenzeno e seletiva a xilenos. Entretanto, a zircônia sofre forte desativação com o tempo e assim, somente a hematita é promissora nessa reação. Essa amostra, foi mais seletiva a xilenos que o catalisador comercial (mordenita) e apresenta a vantagem de possuir mais baixo custo.

Sulfated zirconia and hematite were evaluated in the trimethylbenzene transalkylation with benzene, an attractive reaction to produce valuable aromatic petrochemicals such as xylenes from low value aromatics. Zirconium and iron hydroxides were prepared by precipitation techniques and then sulfated with sulfuric acid, followed by calcination to produce the oxides. The catalysts were characterized by several techniques and evaluated in the transalkylation of trimethylbenzene with benzene at 1 atm and 470°C. It was found that the sulfate species increased the specific surface areas of both solids and led to the production of the tetragonal phase of zirconia while hematite was not affected by them. Both sulfate hematite and zirconia were active in the trimethylbenzene transalkylation and selective to xylenes. However, zirconia strongly deactivated with time and thus only hematite is promising to the reaction. This sample was more selective to xylenes than the commercial catalyst (mordenite) and has the advantage of low cost.

Introdução

É conhecido que o grupo SO_4^{2-} é eficiente na geração de sítios ácidos fortes, em diversos óxidos metálicos, produzindo os chamados sólidos superácidos (1). A superacidez desses materiais é atribuída ao efeito indutivo da ligação S=O, que aumenta o caráter ácido de Lewis do cátion do óxido metálico (2). Desde 1927, quando Connant e Hall (3) empregaram o termo "superácido" para descrever sólidos com força ácida superior àquela do ácido sulfúrico 100%, e até aos dias atuais, um grande número de trabalhos vem sendo desenvolvidos com o objetivo de obter materiais com propriedades ácidas adequadas ao seu emprego em reações que exigem sólidos com acidez elevada (4-5).

Os óxidos metálicos sulfatados, tais como óxido de zircônio, de titânio e de ferro, são materiais de grande interesse na indústria química e petrolífera. O interesse por sólidos com propriedades ácidas forte é justificado pelas vantagens desses sistemas, quando comparados aos sistemas ácidos líquidos convencionais. Isto se deve ao fato do sistema sólido facilitar a separação da mistura reacional, bem como permitir a regeneração e reutilização do material. Além disso, eles não causam problemas de corrosão em reatores industriais e diminuem o impacto ambiental, causado pelo seu descarte (6-7).

Nos últimos anos, esses sólidos têm atraído especial interesse por serem catalisadores potenciais em reações de isomerização de hidrocarbonetos, alquilação, acilação,

craqueamento, esterificação e transalquilação, entre outras (8-9). Dessa forma, é esperado que esses materiais sejam ativos em reações que exigem sítios ácidos fortes.

Entre as reações de alquilação, a transalquilação de trimetilbenzeno vem sendo extensivamente estudada, como um modo de otimizar a produção de xilenos. Estes compostos são comercialmente obtidos por reforma de nafta ou por craqueamento de nafta para a produção de etileno (pirólise). Entretanto, esses processos geram também quantidades consideráveis de hidrocarbonetos aromáticos com sete e nove átomos de carbono, incluindo o trimetilbenzeno, que possuem baixo valor comercial (1,2,4). A produção de xilenos pode ser otimizada através da transalquilação desses compostos que oferecem, além disso, a possibilidade do emprego de processos de baixo custo operacional e que não agridem o meio ambiente (10). A reatividade do hidrocarboneto aromático, a natureza e força dos sítios ácidos, a morfologia e textura do catalisador são aspectos importantes nessa reação.

No processo de transalquilação compostos aromáticos polialquilados são convertidos em aromáticos alquilados de peso molecular mais baixo, tais como benzeno e xilenos, através da transferência de grupos alquílicos (11). A reação ocorre em presença de vários materiais, como zeólitas e óxidos inorgânicos. Em particular, zeólitas do tipo mordenita, beta, omega, USY, ZSM-12 e faujasita são as mais empregadas, devido ao tamanho de seus poros largos, permitirem mais fácil acesso dos reagentes (12-14). Entretanto, esses catalisadores desativam rapidamente devido à formação de coque, que obstrui os canais do sólido e diminuem a durabilidade do catalisador (15).

Considerando esses aspectos, neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica de hematita e zircônia sulfatadas, na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados à temperatura ambiente por técnicas de precipitação, seguida de sulfatação.

As amostras à base de óxido de ferro foram preparadas adicionando-se, lentamente, 250 mL de uma solução contendo 0,25 mol (101,0 g) de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 250 mL de água, simultaneamente com 250 mL de uma solução 25% de hidróxido de amônio, através de bomba peristáltica, a um béquer contendo água, sob agitação magnética. Após a adição completa dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação durante 30 min e o pH final foi ajustado para 11, por adição de hidróxido de amônio. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água até que todo o nitrato fosse removido. O hidrogel obtido foi seco em estufa a 120°C,

durante 12 h. O sólido foi moído, peneirado em 100 mesh e acondicionado em recipiente fechado.

As amostras à base de óxido de zircônio foram preparadas pela adição simultânea de uma solução aquosa de hidróxido de amônio 25% e de uma solução aquosa 13% de oxicloreto de zircônio, a um béquer contendo água. O sol obtido foi envelhecido por 24 h, em rotavapor. Após esse período, o sistema foi centrifugado (2000 rpm, 5 min) e o sólido foi lavado com água até à completa remoção de íons cloreto. O gel foi seco ao ar, por 72 h e em estufa a 120°C, durante 12 h.

Na sulfatação das amostras, seguiu-se o procedimento descrito por Parera (16). Os hidróxidos de ferro ou de zircônio, obtidos na etapa anterior, foram dispersos em soluções aquosas 1 mol.L⁻¹ em ácido sulfúrico e mantidos em repouso durante 3 h. Ao final desse período, os sólidos foram secos em estufa a 120°C, por 12 h e calcinados a 550°C, sob fluxo de ar, por 3 h, obtendo-se as Amostras ZAS e HAS.

Foram também preparadas amostras de hematita e de zircônia, sem sulfatação, para efeitos de comparação. A calcinação foi conduzida nas mesmas condições descritas, após o peneiramento do sólido.

Caracterização dos catalisadores

As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medida do teor de enxofre, análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TG), medidas de área superficial específica (Sg), dessorção à temperatura programada (TPD/NH₃) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O coque formado sobre os catalisadores, durante a reação, foi analisado acompanhando-se a queima de carbono, por DTA, sob fluxo de ar.

Os espectros de FTIR foram obtidos faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, em um espectrofotômetro BOMEM Serie MB 100, usando amostras sob a forma de pastilhas de brometo de potássio. Os termogramas da análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram obtidos com os precursores dos catalisadores em um aparelho Mettler Toledo TG/DTA 50. A amostra foi aquecida a uma velocidade de 10°C/min, sob fluxo de nitrogênio, até 1000°C. A natureza do coque formado sob os catalisadores, foi estudada nas mesmas condições descritas, porém substituindo-se o nitrogênio pelo ar.

Os experimentos de difração de raios X foram realizados num equipamento Siemens, modelo D500, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54051\text{Å}$), com velocidade de varredura no goniômetro de 2°(2 θ)/min e registrados no intervalo de 2 $\theta=10$ -90°.

As medidas de área superficiais específicas foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,30g da amostra, previamente aquecida em atmosfera de nitrogênio a 160°C, por 1h. As medidas foram conduzidas

com uma mistura 30%N₂/He, à temperatura do nitrogênio líquido, usando o método de BET (Brunnauer, Emmett e Teller).

O teor de enxofre nas amostras foi determinado utilizando-se um analisador elementar Carlo Erba modelo EA112. Uma massa de 0,15g da amostra foi introduzida em um tubo de quartzo e aquecida a 900°C, sob atmosfera de oxigênio. O produto da combustão foi separado em coluna PorapaK, utilizando hélio como gás de arraste, e analisado por um detector de condutividade térmica a 65°C.

A acidez das amostras foi medida por dessorção de amônia usando um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900, acoplado a um espectrômetro de massa. As amostras (0,7 g) foram aquecidas (10°C.min⁻¹) sob fluxo de argônio (45mL.min⁻¹) por 30 min a fim de remover a umidade. Em seguida, foram aquecidas até 770°C para promover a dessorção de amônia.

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro FISIONS modelo Escalab 200R, com analisador de elétrons hemisférico e uma fonte de raios X MgK α ($h\nu=1253,6\text{ eV}$). A energia de ligação do C1s a 284,9 eV foi usada com referência interna.

Avaliação dos catalisadores

Os catalisadores foram avaliados na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, empregando-se um reator tubular de aço inox. Em seguida, o sistema foi aquecido a 470°C, sob pressão atmosférica, alimentado com fluxo contínuo e uma composição de alimentação de 98% de benzeno, 2% de trimetilbenzeno. Empregou-se uma razão molar de hidrogênio/hidrocarboneto igual a 4 e uma velocidade espacial (WHSV) de 1,0.h⁻¹. Antes de cada avaliação catalítica, as amostras (0,5 g) foram ativadas *in situ*, sob fluxo de nitrogênio a 500°C, por 2h. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo ThermoFinnigan modelo Trace CG, usando uma coluna capilar de metilsilicone e detectores de condutividade térmica e ionização por chama. Uma amostra do catalisador comercial, à base de mordenita, foi testada nas mesmas condições reacionais, para fins de comparação.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR dos catalisadores calcinados são mostrados na Figura 1. Observa-se, em todos os casos, a presença de bandas em 3425 cm⁻¹ e 1635 cm⁻¹, referentes às vibrações de estiramento e de deformação, na molécula de água, respectivamente (17). As bandas entre 1235 e 1130 cm⁻¹, no espectro da hematita sulfatada, sugerem a presença de complexos inorgânicos sulfatados na superfície do sólido (18). As absorções em 538 e 467cm⁻¹, nos espectros dos óxidos de ferro, correspondem às vibrações da ligação Fe-O na hematita (19). Por outro lado, na zircônia sulfatada, a presença de espécies sulfato

na superfície pode ser confirmada pelas bandas em 1380, 1224, 1138, 1450, 1070 e 1088 cm⁻¹. É conhecido que essas espécies formam um complexo com o cátion metálico na superfície, responsável pelas propriedades ácidas desses materiais (17-18). Nota-se, ainda, absorções na região de 800-400 cm⁻¹, características da zircônia na fase monoclinica (19).

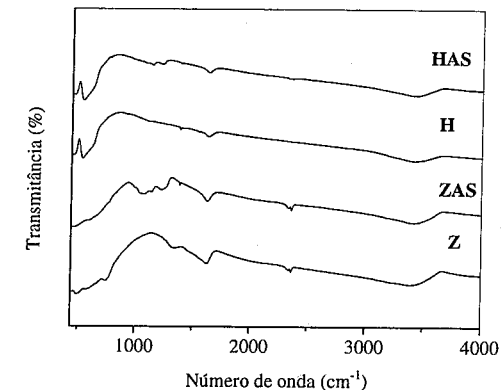


Figura 1. Espectros de infravermelho das amostras. H= hematita; Z= zircônia AS= ácido sulfúrico.

Os difratogramas de raios X das amostras à base de óxido de ferro (Figura 2) mostraram que foi produzida hematita, em todos os casos, indicando que a sulfatação não alterou a natureza das fases presentes no catalisador.

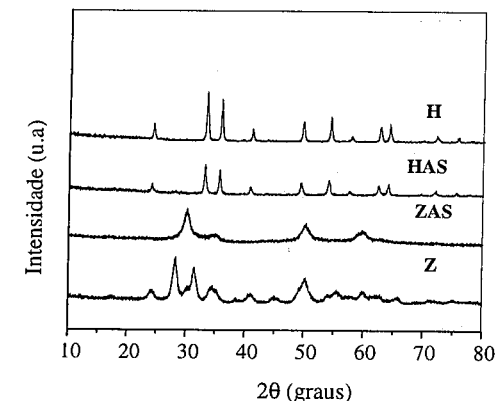


Figura 2. Difratograma de raios X das amostras obtidas. H= hematita; AS= ácido sulfúrico; AS= sulfato de amônio.

Comparando as distâncias interplanares da hematita pura com os valores da hematita sulfatada, nota-se que o

sulfato não penetrou na rede cristalina do óxido de ferro. Entretanto, nas amostras à base de óxido de zircônio, a sulfatação alterou a natureza da fase formada, conduzindo à estabilização da fase tetragonal. Esses resultados estão em concordância com trabalhos anteriores (20), que mostraram que a calcinação do hidróxido de zircônio a 550°C conduz à formação de um sólido formado pelas fases tetragonal e monoclinica. Como mostra a Tabela 1, a presença de espécies sulfato levou ao aumento de área superficial específica e da acidez dos sólidos. O primeiro efeito pode ser atribuído à presença de espécies sulfato,

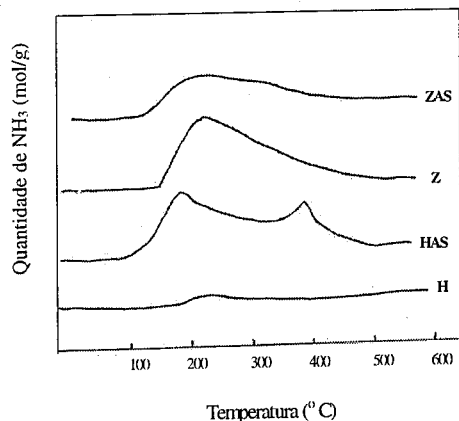


Figura 3. Perfil de TPD de NH₃ das amostras. H= hematita; AS= ácido sulfúrico; AS= sulfato de amônio.

na rede do óxido metálico, criando tensões e favorecendo a formação de partículas menores pois, dessa forma, a razão tensão/superfície é diminuída. Por outro lado, o aumento da acidez é atribuído à presença dos grupos sulfato (21). Comparando-se a acidez, expressa como moléculas de amônia por grama de catalisador (N_{cat}), nota-se que a zircônia é mais eficiente em incorporar enxofre e em gerar sólidos superácidos, quando comparada à hematita. Pode-se concluir, dessa forma, que o valor de acidez total está diretamente relacionado ao teor de enxofre, como confirmado pelos valores próximos do número de moléculas desorvidas por massa de enxofre (Ns), mostrados na Tabela 1. A Amostra HAS exibiu sítios ácidos fracos e fortes (Figura 3) evidenciados pela presença de dois picos de desorção, no termograma de desorção de amônia, em torno de 200°C e 400°C, atribuído a sítios ácidos de Lewis fracos e fortes, respectivamente. A zircônia sulfatada ZAS apresentou um pico largo de desorção de amônia, em torno de 200°C, devido à presença de sítios ácidos fracos.

Tabela 1. Área superficial específica (Sg), massa de enxofre incorporada por massa de catalisador (W_s), número de moléculas de amônia desorvidas por massa de catalisador (N_{cat}) e por massa de enxofre (N_s). H= hematita; Z= zircônia; AS= ácido sulfúrico.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)	W _s	N _{cat}	N _s
H	21	-----	2,0 x 10 ¹⁸	-----
HAS	30	0,023	1,3 x 10 ²⁰	5,7 x 10 ²¹
Z	52	-----	1,5 x 10 ¹⁹	-----
ZAS	162	0,036	2,0 x 10 ²⁰	5,5 x 10 ²¹

As energias de ligação, obtidas por XPS (Tabela 2), apresentaram valores dos níveis Zr3d5/2 e Fe2p3/2 característicos do íon Zr⁴⁺ e do íon Fe³⁺, respectivamente, além dos níveis S2p típicos das espécies SO₄²⁻. Nota-se que há uma tendência das espécies de enxofre em se concentrar na superfície. Isto pode ser evidenciado ao se comparar a razão S/Metal na superfície (XPS) com a razão S/Metal encontrada no volume do sólido (ICP).

Tabela 2. Energias de ligação (eV) e composição superficial antes e após a reação. H= hematita; Z= zircônia; AS= ácido sulfúrico.

Amostras	Zr 3d _{5/2}	Fe 2p _{3/2}	S 2p	O 1s	S/Fe	S/Zr
H puro	-	710,6	-	529,9	-	-
HAS	-	710,6	168,6	530,3 (67) 531,4 (33)	3,120	-
Z	182,2	-	168,7	530,0 (63) 531,4 (37)	-	-
ZAS	182,5	-	168,6	529,9 (70) 531,4 (30)	-	1,542

A Tabela 3 apresenta os resultados de conversão e seletividade na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno. Pode-se observar que as Amostras HAS e ZAS exibiram níveis de conversão similares entre si, porém inferiores àquele apresentado por uma amostra comercial de mordenita. Por outro lado, os sólidos sulfatados mostraram elevada seletividade aos xilenos, produtos de elevado valor comercial, superior àquela apresentada pelo catalisador comercial. A Amostra HAS foi a mais seletiva, mostrando valores próximos a 100%.

A Figura 3 (a) mostra a curva de conversão em função do tempo, obtida na reação de transalquilação sobre os catalisadores obtidos e o comercial. A zircônia sulfatada apresentou uma queda inicialmente lenta, nos primeiros 120 min de reação, que foi se acentuando ao longo do tempo, até à sua desativação completa após 300 min de

reação. Por outro lado, a hematita sulfatada conduziu a baixas conversões nos primeiros 120 min de reação e, em seguida, mostrou um aumento de atividade atingindo valores estáveis, após 180 min de reação.

A Figura 3 (b) mostra os valores de seletividade a xilenos das amostras, em função do tempo de reação. Observa-se que a hematita sulfatada apresentou uma elevada seletividade durante todo o tempo, indicando que não houve modificação dos sítios ativos ao longo da reação.

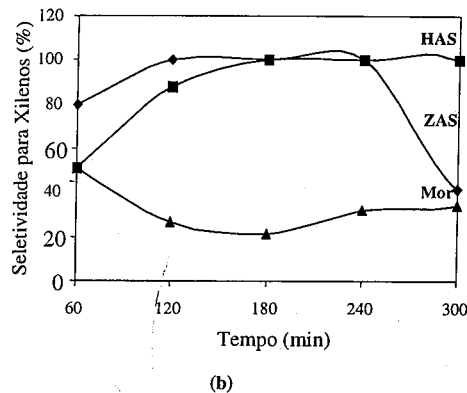
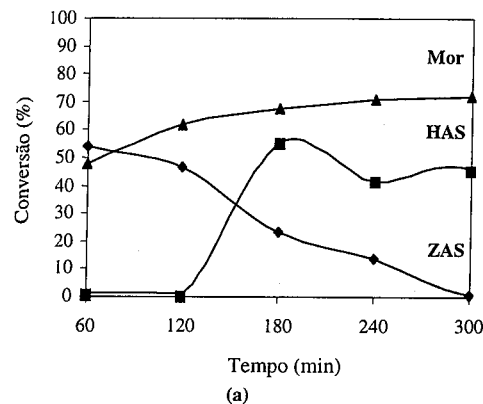


Figura 3. (a) Conversão de benzeno e (b) Seletividade a xilenos em função do tempo na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno. HAS= hematita sulfatada; ZAS= zircônio sulfatada e Mor= mordenita.

A zircônia sulfatada, entretanto, mostrou um comportamento distinto, apresentando um aumento da seletividade, seguido de um decréscimo.

Tabela 3. Conversão, seletividade a xilenos (SX); seletividade a pentano (SP); seletividade a tolueno (ST). H= hematita; AS= ácido sulfúrico; AS= sulfato de amônio.

Amostras	%Conv.	%S(X)	%S(P)	%S(T)
Mor	64,0	33,0	67,0	0,0
HAS	28,6	87,7	0,0	0,0
ZAS	27,6	84,4	0,1	0,2

A natureza do coque formado foi estudada através de análise térmica diferencial (DTA) dos catalisadores usados (Figura 4). A Amostra HAS apresentou uma região de queima a cerca de 300°C, correspondente à queima do coque leve (formado por compostos hidrogenados); essa região corresponde a um pico intenso e largo, característico de coque de fácil remoção (22). A Amostra ZAS não apresentou região de queima de coque, indicando que nessa amostra, não houve formação de coque e a desativação do catalisador pode ser atribuída a perda de enxofre como produtos voláteis e consequente diminuição dos sítios ácidos. Esses resultados mostram que a hematita sulfatada é um catalisador promissor para a transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, com a vantagem de possuir um custo mais baixo, quando comparado à mordenita, usada comercialmente. Embora este catalisador seja menos ativo que a mordenita, ele é mais seletivo a xilenos, levando a produtos mais puros e a processos com maior rendimento.

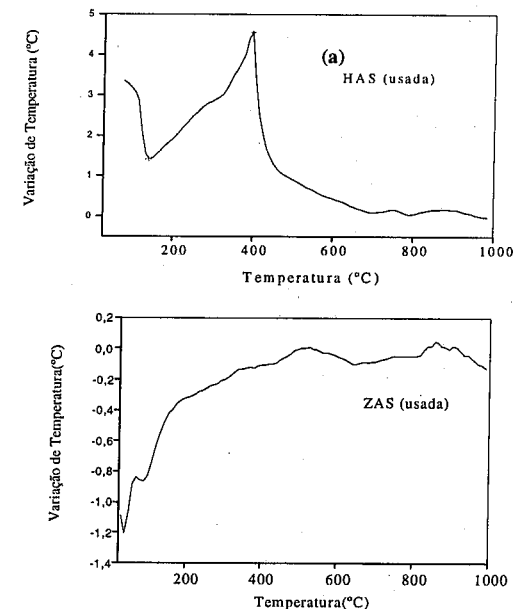


Figura 5. Termogramas de DTA dos catalisadores (a) zircônia e (b) hematita após a reação, obtidos sob fluxo de ar.

Conclusões

A sulfatação do hidróxido de ferro, precursor da hematita, conduz à formação de sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas e com diferentes quantidades de sítios de forças ácidas distintas, mas não altera a natureza da fase presente. Por outro lado, a sulfatação do hidróxido de zircônio, conduz a estabilização da fase tetragonal do óxido de zircônio em detrimento da fase monoclinica. A acidez gerada pelo sulfato confere atividade catalítica aos óxidos sulfatados, na transalquilação de trimetilbenzeno com benzeno e torna-os seletivos a xilenos. A zircônia sulfatada é desativada ao final da reação, mas a hematita permanece ativa e seletiva a xilenos, sendo promissora para a reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP, FAPESB e CNPq pelo apoio financeiro. Os autores agradecem também a Mauricio Alvarez Munoz, pela colaboração.

Referências Bibliográficas

1. H. A. Prescott; M. Wloka; E. Kemnitz *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 223, 67.
2. H. Yang; R. Lu; J. Zhao; X. Yang; L. Shen; Z. Wang *Mat. Chem. and Phy.* **2003**, 80, 68.
3. N. F. Hall; J.B. Conant *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 9, 3047.
4. H. Yang; R. Lu; L. Wang *Mat. Let.* **2003**, 57, 1190.
5. A. S. C. Brown; J.S. J. Hargreaves; B. Rijniersce *Catal. Today*, **1998**, 45, 47.
6. G.D. Yadav; J.J.Nair *Microp. and Mesop. Mat.* **1999**, 33,1.
7. T. C. Tsai; B.S.Liu; I.Wang *Appl.Catal. A: General*, **1999**, 256, 173.
8. E. A. Garcia; E.H. Rueda; A.J. Rouco *Appl.Catal. A: General*, **2001**, 210, 363.
9. S. Coman; V. Pârvulescu; P. Grange; V.I. Pârvulescu *Appl.Catal. A: General*, **1999**, 176, 45.
10. T.-C.Tsai; S.-B. Liu; I.Wang *Appl.Catal. A: General*, **1999**, 181, 355.
11. A. C. Oliveira; M. C. Rangel; J. L. G. Fierro; P. Reyes; M. Oportus *Quím. Nova*, **2005**, 28,37.
12. T.-C Tsai; W-H Chen; S-B Liu; C-H Tsai, I. Wang *Catal.Today*, **2002**, 73,39.
13. Y-K Lee; S-H Park; H-K Rhee *Catal Today*, **1998**, 44, 223.
14. E. Dumitriu; V. Hulea; S. Kaliaguine; M. M. Huang *Appl.Catal. A: General*, **1996**, 135, 57.
15. M. Guisnet; P. Magnoux *Catal. Today*, **1997**, 36, 477.
16. J. M. Parera *Catal. Today*, **1992**, 15, 481.
17. E. E. Platero; M. P. Mentrui *Catal. Lett.* **1995**, 31, 39.
18. T. Yamuchi; T. Jin; K. Tanabe *J. Phys.Chem.* **1986**, 90,3148.
19. F. Bentley; L. D. Smithson; A. L. Rzek, Interestscience Publishers, New York, 1968.

20. D.A. Ward; E.I. Ko *J. Catal.* **1994**, 150, 18.
21. K. Arata; H. Matsuhashi; M. Hino; H. Nakamura; *Catal. Today*, **2003**, 81, 17.
22. J. M. Britto; S. M. Domingues; A.Valentini; A.S. Oliveira; P. Reyes; J. M. David; M. C. Rangel in Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Salvador, 2001, Vol. 1, 799.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização de Óxidos Mistos CeO₂-Al₂O₃ Obtidos pelo Método Sol-Gel: Efeito do Teor de CeO₂, Temperatura e Atmosfera de Tratamento Térmico

Adriana P. Ferreira^{1*}, J.Cássia S. de Araújo¹, Roberto Rinaldi², Ulf Schuchardt², José Maria C. Bueno¹

1 - Departamento de Engenharia Química - UFSCar -, 2 - Instituto de Química - UNICAMP.
*adrianaquimica@yahoo.com.br; **jmcb@power.ufscar.br

Resumo-Abstract

O efeito do teor de CeO₂ (1-20 % (m/m)) e da temperatura e atmosfera de pré-tratamento nas propriedades de óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel foi estudado. Os óxidos mistos foram caracterizados por adsorção de N₂, difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e espectroscopia de absorção UV-Visível (DRS). Os resultados mostram que as estruturas cristalina e as propriedades texturais dependem do teor de Ce, temperatura e atmosfera usada no tratamento térmico. Os óxidos mistos quando calcinados em ar a 823 K são amorfos para teores de CeO₂ ≤ 12% (m/m); para teores CeO₂ > 12% tem-se a segregação de CeO₂ com estrutura fluorita. Com o aumento da temperatura de calcinação em ar tem-se um aumento da quantidade de CeO₂ segregado, acompanhado de um decréscimo da área superficial específica. As amostras tratadas em atmosfera redutora e alta temperatura apresentam uma maior estabilidade das propriedades texturais com o aumento do teor de Ce, atribuída à interação Ce³⁺-Al₂O₃.

The effect of CeO₂ loading (1-20 wt.%) and of the pretreatment temperature and atmosphere on the properties of the CeO₂-Al₂O₃ mixed oxides prepared by the sol-gel method was studied. The mixed oxides were characterized by N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The results showed that the crystalline structure and the textural properties depend on the amount of Ce, temperature and atmosphere used in the thermal treatment. The mixed oxides when calcined in air at 823 K are amorphous for the loadings of CeO₂ ≤ 12 wt.%. There is a segregation of CeO₂ with fluorite structure when the loading of CeO₂ > 12 wt.%. Increasing of calcination temperature in air results in a higher CeO₂ segregation, followed by a decrease of the specific surface area. The samples treated under a reducing atmosphere and high temperature show a greater stability of the textural properties when the loading of Ce is increased, which is attributed to interaction Ce³⁺-Al₂O₃.

Introdução

A céria é um poderoso promotor que modifica propriedades estruturais e eletrônicas de muitos catalisadores usados para importantes reações industriais, tais como, craqueamento de óleos pesados em zeólitas, reforma do metano, reação de gás d'água; e em catálise ambiental, p.ex., como suporte para catalisadores

automotivos de conversão de gases de exaustão (TWC) (1). Céria suportada e óxidos mistos baseados em céria são também catalisadores efetivos para diversas reações de oxidação de diferentes hidrocarbonetos (2,3), para o processo de oxidação úmida de compostos orgânicos em águas residuais industriais e para a remoção de carbono orgânico total de águas poluídas de diferentes fontes (4,5).

As propriedades ácido-base e redox únicas da céria permitem-na afetar a estabilidade térmica e estrutural dos suportes catalíticos, a dispersão do metal suportado, a oxidação e redução de metais nobres, a estocagem e liberação de oxigênio em catalisadores contendo céria e o decréscimo da formação de carbono na superfície catalítica. Sua alta capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) é resultado da grande redutibilidade de Ce^{4+} , consequência da alta mobilidade do O^{2-} dentro da estrutura tipo fluorita da céria (1). Vários estudos indicaram que o comportamento catalítico de metais nobres suportados em CeO_2 estão relacionados aos diferentes estados de oxidação do cério (6). Estas vantagens fazem dos catalisadores e suportes contendo céria objetos de grande interesse de pesquisadores, que têm se dedicado à estabilização de óxido de cério disperso numa alta área superficial como a alumina (7-9), sílica ou óxidos mistos (10,11).

O método sol-gel é uma técnica útil para a preparação de materiais amorfos, bem como materiais estruturalmente ordenados. Este método representa uma rota de preparo de materiais com características específicas, como alta pureza, homogeneidade, porosidade, área superficial e polaridade superficial (12,13).

O processo sol-gel envolve quatro etapas-chaves: a formação do gel, o envelhecimento do gel, remoção do solvente e tratamento térmico (14). Primeiramente um sol, que é a dispersão de nanopartículas, pode ser obtido pela hidrólise e condensação de um precursor como um sal inorgânico ou um alcóxido de metal. A etapa de condensação das nanopartículas leva à formação de uma rede polimérica tridimensional denominada gel, que é um material bifásico com um sólido encapsulando um solvente.

As vantagens do método sol-gel são: obtenção de materiais de alta pureza, alteração de características físicas como distribuição dos tamanhos e volumes dos poros, variação da homogeneidade em nível molecular, preparação das amostras a baixas temperaturas, facilidade para introduzir vários componentes em uma única etapa (promove interações únicas metal-óxido ou óxido-óxido que são inacessíveis com outros métodos de preparação) e produção de amostras com diferentes formas físicas (14).

Vazquez *et al.* (15) mostraram a grande aplicabilidade do método sol-gel na obtenção de catalisadores de Rh, Pd ou Pt adicionados à sílica gel. Estes catalisadores possuem alta resistência à sinterização ou envenenamento por coque e enxofre; catalisadores sol-gel Pt/TiO₂ com alta resistência à sinterização do metal para conversão catalítica de gases de exaustão como oxidação do CO; redução catalítica não seletiva de NO por CO em Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ e Pd/La₂O₃-Al₂O₃; e catalisadores Rh/ZrO₂ mostram alta atividade para a combustão de metano.

Os suportes Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃ preparados pelo método sol-gel realizado por Vazquez *et al.* (15), apresentaram áreas superficiais específicas relativamente altas, formação de sítios ácidos de Lewis com intensidade comparável e estabilização da fase γ -Al₂O₃ em CeO₂-Al₂O₃ até 1373 K, quando foi observada a transição de fase para α -Al₂O₃ e cerianito (CeAlO₃), sugerindo a segregação da céria.

Damyanova *et al.* (1) concluíram que em amostras de alumina impregnadas por céria, diferentes espécies de óxidos de Ce^{3+} são formadas na superfície dos materiais, dependendo da quantidade de céria e da temperatura de calcinação (átomos embebidos na estrutura da alumina, CeO₂ amorfa e partículas de CeO₂ com tamanho maiores que 8,2 nm). Os resultados de TPR mostraram que espécies de óxido de cério (IV) bem disperso são facilmente reduzidos com consequente formação de CeAlO₃ na interface causando a estabilização das propriedades estruturais dos óxidos CeO₂-Al₂O₃ com teores acima de aproximadamente 6% de CeO₂.

No presente trabalho foram estudadas a influência da composição, temperatura e atmosfera de tratamento térmico nas propriedades desses óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ preparados a partir do método sol-gel, a fim de obter uma maior dispersão do óxido de cério na estrutura da alumina, a teores elevados de CeO₂.

Experimental

2.1. Preparação das Amostras

Os óxidos mistos CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂ foram preparados pelo método sol-gel, misturando tri-*sec*-butóxido de alumínio (103,5 mmol, 99%, Merck), em etanol absoluto (3,25 mol, 99,5%, QM). Os reagentes foram mantidos sob agitação constante e refluxo. Em seguida, foram adicionados 26,5 mL de solução de nitrato de cério (III) hexaidratado (Aldrich 99%) contendo 0,31, 0,95, 2,0, 4,2 e 7,7 mmol de Ce(III) para obtenção de conteúdos teóricos de 1, 3, 6, 12 e 20 % (m/m) de CeO₂ respectivamente. O gel formado foi mantido por 1 h sob refluxo e agitação constante. Em seguida, foram adicionados 25 mL de solução a 0,109 mol.L⁻¹ de ácido nítrico (Merck) e os reagentes foram mantidos sob agitação constante e refluxo por 14 h. O gel foi transferido para uma forma de vidro (17 × 28 cm) e deixado ao ar e à temperatura ambiente por 48 h para a remoção do solvente. Para a síntese do suporte de referência, Al₂O₃ sol-gel, 26,5 mL de água ultrapura foi adicionada à solução de alcóxido de alumínio e foi seguido o mesmo procedimento para os materiais de CeO₂-Al₂O₃. A calcinação das amostras foi feita através do aquecimento a 10 K/min, sob fluxo de ar sintético (140 mL/min), até 823 e 1223 K, por 6 h. As amostras foram tratadas também sob fluxo de uma mistura de He/H₂ (5:1, 50 mL/min), com aquecimento a 3 K/min até 823 e 1073 K por 10 h. As amostras calcinadas estão indicadas, no texto, como CexAl onde Ce e Al denotam CeO₂ e Al₂O₃,

respectivamente, e *x* refere-se ao teor teórico de CeO₂. Para comparação o CeO₂ foi obtido após calcinação de nitrato de cério amoniacal (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] (99,99%, Degussa) a 873 K em fluxo de ar sintético por 4 h, condições tidas como adequadas para completa oxidação de Ce(III) (1,16).

2.2. Caracterização

As propriedades texturais dos materiais termicamente tratados foram obtidas no aparelho NOVA - 1200 (Quantachrome Corporation) após pré-tratamento das amostras sob vácuo a 473 K. As áreas superficiais BET (S_{BET}) foram determinadas através das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K. O diâmetro médio e volume dos poros foram calculados pelo método BJH para comparação com os dados obtidos em materiais similares estudados por Vazquez *et al.* (15).

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com um difratômetro Siemens, modelo D-5000, e o tamanho dos cristais (D_{DRX}) através da equação de Scherrer, referente a reflexão do plano CeO₂ (111) ($2\theta = 28,55^\circ$) (1).

O espectro de refletância difusa foi coletado usando um espectrofotômetro VARIAN Cary 5G UV-VIS-NIR. MgO foi usado como uma referência para as amostras.

Experimentos de TPR foram realizados em um Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 usando um fluxo de 5 % H₂/N₂ (50 mL/min) e a temperatura foi aumentada a uma taxa de 12 K/min.

Resultados e Discussão

3.1. Propriedades Texturais

A composição das amostras e os dados de área superficial específica, S_{BET} , diâmetro e volume de poros dos óxidos CeO₂, Al₂O₃ e CeO₂-Al₂O₃ após tratamento a diferentes temperaturas em atmosferas de ar sintético e em He/H₂ (5:1) são descritos nas Tabelas 1 e 2. A amostra de Al₂O₃ sol-gel de referência apresenta uma S_{BET} de 325 m²/g, que foi maior que a observada para os óxidos mistos CexAl e um diâmetro de poro de 9,6 nm. As amostras CexAl apresentaram um forte decréscimo das S_{BET} e do diâmetro médio e volume de poro com o aumento do teor de céria e da temperatura de tratamento térmico em ar. As menores áreas BET das aluminas contendo céria (210 e 78 m²/g para a amostra contendo 20% (m/m) de CeO₂ calcinada a 823 e 1223 K, respectivamente) comparadas à da alumina pura calcinada a 1223 K (325 m²/g) são atribuídas à incorporação de óxidos de cério dentro da rede da alumina ou um efeito devido à deposição de CeO₂ dentro do poro (15).

A partir das amostras contendo baixos teores de CeO₂, a perda de área superficial se torna gradativamente menos acentuada, tendendo a se estabilizar. Este efeito pode estar relacionado a uma possível estabilização das propriedades estruturais da alumina pela adição de Ce. Resultados similares foram observados por Vazquez *et al.* (15) em amostras de Al₂O₃, CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃,

preparadas pelo método sol-gel. Por outro lado, uma maior estabilidade das propriedades texturais é observada quando as amostras são tratadas em atmosfera redutora. Interessantemente o aumento do teor de Ce favorece a estabilidade, diferente do que é observado para as amostras tratadas em atmosfera oxidante.

Tabela 1. Propriedades texturais I

Amostra	S_{BET} (m ² /g)		Volume total de poros (cm ³ /g)	
	823 K	1223 K	823 K	1223 K
Amostras tratadas em ar				
Al ₂ O ₃	429 ^a	325	0,88 ^b	0,46
Ce01Al	280	132	0,33	0,29
Ce03Al	252	110	0,29	0,25
Ce06Al	238	97	0,26	0,21
Ce12Al	223	87	0,20	0,15
Ce20Al	210	78	0,17	0,13
CeO ₂	11 ^c	-	0,026	-
Amostras tratadas em He/H ₂				
	823 K	1073 K	823 K	1073 K
Ce06Al	235	110	0,28	0,17
Ce12Al	199	161	0,17	0,18

Tabela 2. Propriedades texturais II

Amostra	Diâmetro de poros (nm)		D_{DRX} (nm)	
	823 K	1223 K	823 K	1223 K
Amostras tratadas em ar				
Al ₂ O ₃	7,0 ^b	9,6	-	-
Ce01Al	5,5	9,0	n.d.	n.d.
Ce03Al	4,6	8,9	n.d.	n.d.
Ce06Al	4,4	8,6	n.d.	n.d.
Ce12Al	4,1	7,6	n.d.	9,7
Ce20Al	3,3	6,5	4,2	8,8
CeO ₂	5,6 ^c	-	20,0 ^a	-
Amostras tratadas em He/H ₂				
	823 K	1073 K	823 K	1073 K
Ce06Al	13,3	6,2	n.d.	n.d.
Ce12Al	3,6	4,5	n.d.	n.d.

^a Amostra calcinada a 873 K, por 6h.

^b Amostra calcinada a 773 K, por 4h, obtida por A. Vazquez *et al.* (15).

n.d.: não detectado

As isotermas de adsorção (Figuras 1 e 2) são do tipo V e possuem uma histerese típica de materiais mesoporosos com morfologia de poros na forma de um vidro de tinteiro (17) para todas as amostras. Pode-se constatar que o aumento da temperatura de pré-tratamento, tanto sob fluxo de ar sintético quanto de He/H₂ (mas principalmente sob atmosfera oxidante), provoca uma mudança de comportamento das isotermas evidenciando o aumento do raio dos poros e a energia de adsorção do gás na superfície do material é praticamente nula (menores volumes de gás adsorvidos, principalmente em amostras com maiores teores de CeO₂), frequentemente observada em corpos sinterizados de baixa área superficial.

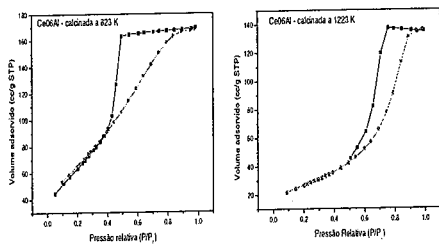


Figura 1. Isotermas de adsorção da amostra Ce06Al tratada em ar sintético a 823 e a 1223 K

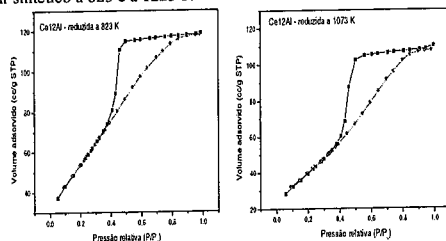


Figura 2. Isotermas de adsorção da amostra Ce06Al tratada em He/H₂ (5:1) a 823 K e 1073 K

3.2. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras CeO₂ e CeO₂-Al₂O₃ com diferentes teores de CeO₂, tratadas em ar a 823 e 1223 K (Figuras 3a e b) e em He/H₂ a 823 e 1073 K (Figuras 4a e b), indicam que as amostras CeO₂-Al₂O₃ com teor de CeO₂ ≤ 12%, em massa, tratadas em ar a 823 K são totalmente amorfais. Entretanto, as linhas de difração características da estrutura fluorita de CeO₂ (estrutura cristalina onde r⁺/r⁻=0,8 e NC=8) a 2θ = 28,5, 33,3, 47,5 e 56,4° (1) são mais claramente observadas para as amostras com maiores teores de CeO₂ e tratadas a 1223 K, sugerindo uma progressiva cristalização de CeO₂ na superfície dos suportes (Figuras 3a e b). Isto é confirmado pelo aumento da concentração e do tamanho dos cristaltos de CeO₂ para as amostras calcinadas a 1223 K (Tabela 2). Entretanto, as análises de DRX não detectaram os cristais das amostras calcinadas com baixos teores de céria.

Nas amostras reduzidas os picos de difração são menos definidos e observa-se a diminuição de intensidade do pico característico de CeO₂ como efeito do aumento da temperatura de redução causada pela redução do *bulk* da céria para a Ce₂O₃ (2θ = 30,6°) (Figuras 4a e b). Entretanto, a formação da estrutura cristalina do CeAlO₃ não foi observada. Em amostras CexAl com teores acima de 6%(m/m) de CeO₂ preparadas por impregnação (1) pequenos cristaltos de CeO₂ bem dispersos (espécies que favorecem a formação de CeAlO₃ na interface

estabilizando as propriedades texturais do material) e grandes partículas de CeO₂ (da ordem de 6 ou 9 nm para Ce06Al e Ce12Al, respectivamente) são espécies de Ce formadas na superfície da alumina. Picos de difração característicos de γ-Al₂O₃ (2θ = 32-40, 46 e 67°) foram observados nas amostras tratadas em ar a altas temperaturas (Fig. 3b), como efeito de estabilização da estrutura γ-Al₂O₃ promovido pela céria numa preparação sol-gel (15).

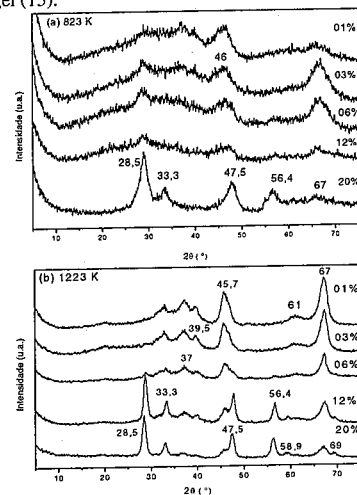


Figura 3. Difratogramas de raios-X das amostras CeO₂-Al₂O₃ calcinadas a (a) 823K e (b) 1223 K

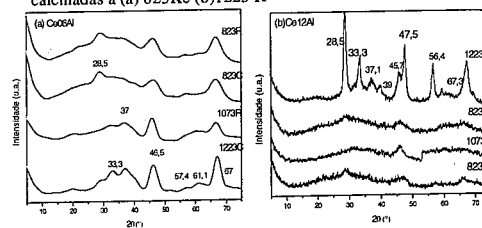


Figura 4. Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 823 e 1223K e reduzidas a 823 e 1073K: (a) Ce06Al e (b) Ce12Al

Os difratogramas de raios-X das amostras CexAl revelam uma mudança na intensidade e na forma do picos de DRX nos intervalos de 43-49 e 65-70° com aumento do teor de CeO₂ e temperatura de tratamento em ar (Figuras 3a e b) e em razão da ocorrência de interação entre céria e alumina e/ou da cobertura de suporte alumina com cristaltos de CeO₂ (1). Como nas amostras tratadas a 823 K a fase cristalina γ-Al₂O₃ incipiente também é observada por difração de raios X, observa-se que, durante a etapa de gelatinização da síntese sol-gel, o óxido de CeO₂ foi

incorporado dentro da rede da alumina (15). Assim sendo, pode-se atribuir o efeito da diminuição do diâmetro de tamanho de poro e das menores áreas superficiais (Tabelas 1 e 2) das aluminas dopadas à incorporação do óxido de céria dentro da rede da alumina e não à deposição de CeO₂ dentro do poro.

Óxidos mistos preparados pela síntese sol-gel em diversos trabalhos (15) instigaram a expectativa de uma forte interação entre céria e alumina nas amostras CexAl. Entretanto, pode-se observar a formação dos cristais característicos de CeO₂ *bulk* na superfície da alumina, principalmente nas amostras tratadas a maiores temperaturas e com maiores teores de CeO₂.

3.3. Espectroscopia de Absorção UV - Visível por Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros das amostras CexAl com diferentes teores de CeO₂ tratadas em ar sintético a 823 e 1223 K são apresentados na Figura 5. Quando a concentração de CeO₂ suportado em alumina diminui e/ou a temperatura de tratamento térmico aumenta (principalmente para as amostras com maiores teores de CeO₂) um deslocamento de aproximadamente 350 nm (para CeO₂ *bulk*) para 276 nm (amostra contendo 1% (m/m) de CeO₂) foi observado para as amostras CexAl sol-gel. Para as amostras CexAl preparadas por impregnação estas bandas deslocam-se de aproximadamente 370 nm (para CeO₂ *bulk*) para 325 e 315 nm (respectivamente para 0,5 e 1% (m/m) de CeO₂) (1).

Esse deslocamento da absorvância a menores comprimentos de onda pode ser explicado pela predominância da transferência de carga Ce⁴⁺ ← O²⁻ ocorrendo em íons Ce⁴⁺ de baixa coordenação o que implica na presença de cristaltos menores, que escapam à detecção de DRX (≤ 4 nm) (18).

3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)

O perfil de TPR de CeO₂ apresenta picos largos em uma região de baixa temperatura (645-732 K) e em uma região de maior temperatura (1129 K) (Figs. 6 e 7), que podem ser interpretados como a redução de CeO₂ (1,16). Os primeiros picos (645 K) são atribuídos à redução de oxigênio encapsulado na superfície (ânions O²⁻ e O⁻) e à formação de óxidos de Ce não estequiométricos (CeO_x com x variando de 1,9 a 1,7, ou a fase β) (aprox. 732 K). A contribuição dos picos depende da área superficial de CeO₂ com estrutura fluorita (1,16). O pico na região de temperatura mais alta pode ser atribuído à redução total de ceria *bulk* pela eliminação dos ânions O²⁻ da estrutura e formação de Ce₂O₃ (16,19).

Os perfis de TPR dos suportes CexAl com diferentes teores de CeO₂ e calcinados a 823 K (Fig. 6) as amostras com teor de CeO₂ ≤ 12% (m/m) exibem picos principais entre 623 e 865 K, referentes à redução de oxigênio encapsulado na superfície (ânions O²⁻ e O⁻) e acima de 1100 K, que se torna pronunciado com o aumento do teor

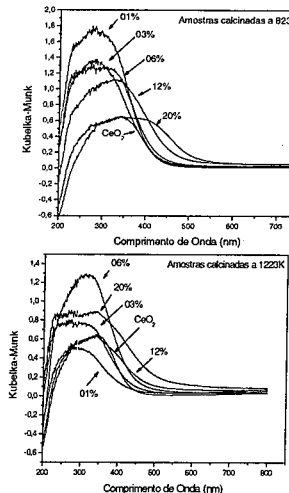


Figura 5:DRS das amostras C_xAl calcinadas a 823K e 1223K

de CeO₂ (≥12% (m/m)), evidenciando a formação de céria *bulk* com o aumento do teor de CeO₂. Nos perfis de TPR de amostras CexAl com alto teor de CeO₂ (≥ 12% (m/m)) e calcinadas a 1223 K os picos principais em torno de 730, 830 e 1120K ficam mais pronunciados em relação àqueles calcinados a baixas temperaturas (823 K) (ver Figs. 6 e 7). De acordo com a literatura, o pico a 830 K é atribuído preferencialmente à redução de pequenos cristaltos formando espécies de óxidos de cério não estequiométricas e observa-se um efeito de deslocamento a maior temperatura (865 K) em razão do aumento da temperatura de calcinação. A presença do precursor de CeAlO₃ não foi detectada em amostras C_xAl sol-gel.

A boa correlação entre S_{BET} e consumo de H₂ para a primeira região de temperatura de redução dos perfis de TPR estaria indicando que a redução de céria ocorre primeiro na superfície (alta sensibilidade à área superficial das amostras) e somente quando todos os sítios superficiais estão totalmente reduzidos que a redução *bulk* começa, progressivamente, a ser favorecida pela alta mobilidade de oxigênio dentro da estrutura da CeO₂. Assim, o pico a 1129 K pode ser atribuído à redução total de céria pela eliminação de ânions O²⁻ da estrutura e formação de Ce₂O₃. Os cátions Ce³⁺ estabilizam as propriedades estruturais do suporte como pode ser verificado pelo aumento significativo do consumo de H₂ com o aumento do teor de CeO₂.

As principais espécies presentes nas amostras C_xAl sol-gel com maiores teores de CeO₂ submetidas a altas temperaturas de tratamento térmico em ar são partículas grandes de CeO₂ (da ordem de 9,7 ou 8,8 nm para Ce12Al, e Ce20Al, respectivamente), evidenciando a aglomeração da céria, e nanocristais dispersos de CeO₂.

Os perfis de TPR de amostras Ce_xAl preparadas por impregnação com alto teor de CeO_2 ($\geq 12\%$ (m/m)) por Santos (19) revelaram dois picos a altas temperaturas: (i)

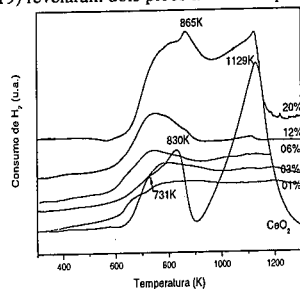


Figura 6: Perfis de TPR das amostras Ce_xAl calcinadas a 823 K

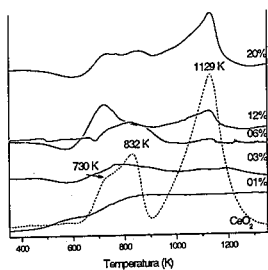


Figura 7: Perfis de TPR das amostras Ce_xAl calcinadas a 1223 K

a 1120 K, atribuído à redução do precursor do $CeAlO_3$ e (ii) a 1240 K, atribuído à redução de espécies de CeO_2 e a cobertura de céria que excedeu a monocamada em alumina (1,19). Eles também revelaram que a forte interação entre CeO_2 e a superfície da alumina evita que qualquer remoção de oxigênio do precursor do $CeAlO_3$ ocorra até a temperatura em torno de 1100 K ser alcançada para a formação de $CeAlO_3$. Uma temperatura de redução muito mais alta é requerida para as partículas grandes de CeO_2 formarem $CeAlO_3$ (1190 K).

Conclusões

Os resultados mostram que as estruturas cristalinas e as propriedades texturais dependem do teor de cério, temperatura e atmosfera usada no tratamento térmico. Os óxidos mistos, quando calcinados em ar a 823 K, são amorfos para teores de $CeO_2 \leq 12\%$ (m/m), e para teores $CeO_2 > 12\%$ (m/m) tem-se a segregação de CeO_2 com estrutura fluorita. A quantidade de CeO_2 segregado aumenta com a temperatura de calcinação em ar e tem-se um decréscimo da área superficial específica. As amostras tratadas em atmosfera redutora e altas temperaturas

apresentam uma maior estabilidade das propriedades texturais com o aumento do teor de cério, atribuída à interação $Ce^{3+}Al_2O_3$. Durante a síntese sol-gel apenas duas espécies de óxido de cério são formadas dependendo do conteúdo de céria e da temperatura de pré-tratamento: nanopartículas de CeO_2 (não detectável por DRX) e partículas grandes de CeO_2 (céria *bulk*). A presença do precursor de $CeAlO_3$ não foi detectada. Finalmente, pode-se observar o efeito de estabilização da estrutura $\gamma-Al_2O_3$ promovido pela céria numa preparação sol-gel e verificar a preparação de um óxido misto contendo Ce^{3+} altamente disperso na estrutura da alumina a maiores teores de CeO_2 que aqueles preparados por impregnação.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, LIEQ e Petrobras.

Referências Bibliográficas

1. S. Damyanova, C. A. Perez, M. Schmal, J. M. C. Bueno, *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *234*, 271.
2. C. Serre, F. Garin, G. Belot, G. Maire *J. Catal.* **1993**, *141*, 9.
3. R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, M. Schmal *Catal. Today*, **2001**, *65*, 77.
4. S. Imamura, I. Fukuda, S. Ishida *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 718.
5. V. S. Mishra, V. V. Mahajani, J. B. Joshi *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2.
6. L. G. Appel, J. G. Eon, M. Schma *Phys. Status Solidi.* **1997**, *107*, 163.
7. R. Cataluna, A. Arcoya, X. L. Seoane, A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, J. C. Conesa, J. Soria, L. Petrov. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *96*, 215.
8. A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, J. Soria *J. Phys. Chem.* **2000**, *B 104*, 4038.
9. M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungria, J. C. Conesa, J. Soria *J. Catal.* **2000**, *194*, 385.
10. P. Pantu, K. Kim, G. R. Gavalas *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *193*, 203.
11. C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire *J. Catal.* **2001**, *198*, 208.
12. C. J. Brinker, G. W. Scherer *Sol-Gel Sci Academic Press*, **1990**.
13. Assih T., Ayril A., Abenoza M., Phalippou *J Mater Sci.* **1988**, *23*, 3326.
14. KO, E. I. Wiley – VCH, Germany, **1997**.
15. A. Vazquez, T. Lopez, R. Gómez, X. Bokhimi *J. Molecular Cat A: Chem.* **2001**, *167*, 99.
16. S. Damyanova, J. M. C. Bueno *Applied Catalysis A: Gen.* **2003**, *253*, 135.
17. C. V., Santineli, S. H. Pulcinelli *Cerâmica*, **1993**, *259*, 11.
18. A. Bensalem, J. C. Muller, F. Bozon-Verduraz *J Chem. Soc. F. Trans.* **1992**, *88*, 153.
19. A. C. S. F. Santos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, **2005**.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Caracterização e Propriedades Catalíticas de $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$ na Reação de Decomposição do Isopropanol

José B. de Paiva Jr¹, Gilberto G. Cortez^{1*}, Waldinei R. Monteiro², Marisa A. Zacharias² e José A. J. Rodrigues²

¹ Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Campus I, Rod. Itajubá/Lorena, Km 74,5 - CEP 12600-000, Lorena, SP, Brasil, cortez@dequi.fuenquil.br

² Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rod. Presidente Dutra, Km 40 - CEP 12630-000, Cachoeira Paulista, SP, Brasil, jajr@lcp.inpe.br

Resumo-Abstract

A influência do óxido de molibdênio atuando como promotor sobre o sistema V_2O_5/Nb_2O_5 foi investigado. Uma série de catalisadores de $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$ com diferentes quantidades de MoO_3 (de 1 a 3% p/p) e com conteúdo de V_2O_5 (21% p/p) fixo foram preparados por impregnação do suporte com uma solução aquosa de metavanadato de amônio e molibdato de amônio. Os catalisadores foram caracterizados por análise química (espectroscopia de absorção atômica), volumetria de nitrogênio (área específica BET e volume de poros), redução a temperatura programada (RTP), difratometria de raios-X (DRX) e avaliação na reação de decomposição do isopropanol. As propriedades ácido-base dos catalisadores foram avaliadas a partir da seletividade do catalisador durante a reação de decomposição do isopropanol. Os resultados de difração de raios-X observada a presença da fase $\beta-(Nb,V)_2O_5$ proveniente da adição de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 . A partir dos resultados de redução a temperatura programada, observou-se que a redutibilidade do vanádio foi influenciada pela adição de molibdênio até uma concentração de 3% (p/p) de MoO_3 . Os testes de atividade catalítica, na reação de decomposição do isopropanol, revelaram que o óxido de molibdênio, em teores mais elevados, afeta as propriedades ácido-base do catalisador de V_2O_5/Nb_2O_5 , promovendo uma diminuição na formação de propileno (sítios ácidos) e acetona (sítios básicos).

The influence of molybdenum oxide acting as promoter on the system V_2O_5/Nb_2O_5 was investigated. A series of $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$ catalysts with different amounts of MoO_3 (from 1 to 3 wt%) and with fixed V_2O_5 (21 wt%) content were prepared by impregnation of support by an aqueous solution of ammonium metavanadate and ammonium molybdate. The catalysts were characterized by chemical analysis (atomic absorption spectroscopy), nitrogen volumetry (BET surface area and pore volume), temperature-programmed reduction (TPR), X-ray diffraction (XRD) and tested in the isopropanol decomposition reaction. The properties acid-basic of the catalyst were investigated by the selectivity during the isopropanol decomposition reaction. The X-ray diffraction results showed the presence of the $\beta-(Nb,V)_2O_5$ phase since was added the V_2O_5 on Nb_2O_5 . The results of temperature programmed showed that the reducibility of vanadium was affected with the addition of molybdenum up to a loading of 3 wt% MoO_3 . The results of catalytic activity for the isopropanol decomposition revealed that the molybdenum oxide, at high loadings, affects the properties acid-base of the V_2O_5/Nb_2O_5 catalyst, providing a decrease in the propylene formation (acid sites) and acetone (basic sites).

Introdução

Catalisadores de vanádio suportado vêm sendo utilizados em um grande número de reações de oxidação

seletiva (1-4). As propriedades catalíticas do óxido de vanádio são fortemente influenciadas por diversas variáveis, tais como o método de preparação, natureza

do suporte e tipo de promotor. O molibdênio tem sido utilizado como promotor em catalisadores de V_2O_5 suportado (5). Alguns autores têm mostrado que a adição de molibdênio melhora a atividade e seletividade de catalisadores contendo V_2O_5 em reações de oxidação de hidrocarbonetos (6). Dejoz *et al.* (7) estudaram a influência do molibdênio em catalisadores V-Mg-O dopado por Mo durante a desidrogenação oxidativa de n-butano. Lietti *et al.* (8) mostraram que os catalisadores V_2O_5 - MoO_3 - TiO_2 podem ser usados na redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x . O emprego de Nb_2O_5 como suporte em catalisadores que contenham vanádio pode representar uma alternativa sinérgica, uma vez que os dois elementos além de pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica, apresentam várias propriedades químicas semelhantes (9). As aplicações catalíticas do óxido de nióbio como suporte, promotor ou um sólido com propriedades ácidas, têm sido reportadas nos últimos anos (10,11). A decomposição do isopropanol tem sido utilizada como um valioso teste catalítico para analisar o caráter ácido-básico e redox de catalisadores heterogêneos (12-14). Diferentes mecanismos foram reportados na literatura para explicar o papel dos sítios ácidos e básicos na reação de decomposição do isopropanol, a qual fornece como principais produtos o propeno, acetona e éter di-isopropílico. De maneira geral, é aceito que sítios ácidos são responsáveis pela atividade desidratante que resulta no propeno. Porém, a atividade desidrogenante responsável pela formação de acetona, requer sítios básicos.

No presente estudo foram preparados e caracterizados catalisadores $MoO_3/V_2O_5/Nb_2O_5$ com diferentes concentrações de MoO_3 . A atividade catalítica foi avaliada na reação de decomposição do isopropanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Para este estudo, utilizou-se um precursor hidratado de óxido de nióbio obtido a partir do HY-340 (CBMM), submetendo-o a um tratamento térmico a 500°C por 6h. Na preparação do catalisador V_2O_5/Nb_2O_5 , utilizou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 (Merck) aquecida a 60°C. A concentração de vanádio foi fixada em 21% em massa de V_2O_5 . Após a etapa de impregnação, o óxido foi seco a 110°C por 24h e novamente calcinado a 500°C por 4h. Em seguida foi adicionado o molibdênio sobre V_2O_5/Nb_2O_5 , utilizando-se uma solução aquosa de um sal de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Mallinckrodt) como fonte do referido metal. A concentração desejada de MoO_3 no catalisador foi de 1 e 3% em massa. As impregnações foram realizadas em roto-evaporador à temperatura de 70°C sob vácuo. O sólido final foi submetido a um novo tratado térmico a 500°C por 4h.

Análise química.

Os teores de V e Mo nas amostras foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama em um equipamento Perkin Elmer, modelo Analyst, controlado por um software AA Winlab. As amostras foram digeridas previamente com uma mistura ácida de HNO_3 e HF. As diluições das amostras foram realizadas em função da linearidade da análise a cada comprimento de onda.

Volumetria de N_2 (área específica e volume de poros).

As áreas específicas (método BET) e o volume de poros dos suportes e catalisadores foram determinadas por adsorção de N_2 a -196°C. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob aquecimento e vácuo a 200°C, por 2h. As medidas de adsorção e de desorção de N_2 foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000.

Difratometria de raios-X (DRX).

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyflex 1001, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). O tubo de raios-X foi operado a 40kV e 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos aplicando-se para 2θ um passo de 0,05°, no intervalo de 10 a 70°.

Redução à temperatura programada (RTP).

Para a determinação do perfil de redução e das espécies redutíveis presentes no catalisador, as amostras (25 mg) foram submetidas a secagem, sob fluxo de He a 200°C, durante 1h. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos a uma taxa de 10°C.min⁻¹, desde 30°C até 1000°C, sob fluxo (30ml.min⁻¹) de uma mistura redutora contendo 10% H_2/N_2 (V/V). Esta análise foi realizada em um equipamento equipado com detector de condutividade térmica (TCD), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000.

Decomposição de isopropanol.

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartz) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O isopropanol foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de 0,05cm³.min⁻¹ e diluído em uma mistura de He e O₂ (razão molar de 3:1), esta na vazão de 74cm³.min⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados por um cromatógrafo (Varian 3350), equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). A reação foi avaliada entre 200°C e 300°C, utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 2,4 g.h/mol_{isop}. A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na

saída do reator e no fluxo de alimentação de isopropanol.

Resultados e discussão

Os teores de vanádio e molibdênio, determinados por espectrometria de absorção atômica (AA), as áreas específicas BET e volumes de poros das amostras são apresentados na Tabela 1. Conforme se pode observar, os teores reais de V e Mo estão próximos aos valores esperados. A presença de vanádio sobre o nióbio diminuiu significativamente a área específica e o volume de poros do catalisador, sendo este efeito ampliado ao se adicionar o molibdênio sobre V/Nb. Este efeito está relacionado ao bloqueio dos poros do nióbio pela alta concentração do V_2O_5 (21% p/p) e também pelo MoO_3 (1 a 3% p/p).

Tabela 1: Teores de V e Mo obtidos por AA, áreas específicas (S_{BET}) e volumes de poros (V_p) das amostras.

Amostras	% V_2O_5 (p/p)	% MoO_3 (p/p)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)
Nb_2O_5	0	0	112	0,08
21V/Nb	24,2	0	39	0,04
1Mo/21V/Nb	21,0	1,2	17	0,02
3Mo/21V/Nb	19,2	2,9	6	-

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X do V_2O_5 mássico, do suporte Nb_2O_5 e dos catalisadores Mo/V/Nb calcinados a 500°C. O perfil de DRX do V_2O_5 mássico é representado pela Figura 1-a, onde os picos mais intensos correspondem a 2θ iguais a 20,3° (100%), 26,1° (90%) e 30,95° (85%). A Figura 1-b apresenta o perfil de DRX do Nb_2O_5 , sendo que o pico mais intenso em $2\theta = 23,14^\circ$ é característico da fase TT ou T do óxido de nióbio. O difratograma do material, após a adição de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 (Figura 1-c), apresenta a formação de uma fase β -(Nb,V) $_2O_5$ evidenciada pelos picos de DRX em 2θ iguais a 23,67°, 24,97° e 26,19°. Um pico mais intenso situado em $2\theta = 22,33^\circ$, assim como outros menos intensos, são característicos do V_2O_5 disperso sobre o suporte. A ausência de picos da fase cristalina de MoO_3 nas concentrações de 1 e 3% (p/p) sobre V_2O_5/Nb_2O_5 , representado respectivamente pelas Figuras 1-d e 1-e, indica que o óxido de molibdênio está presente num estado amorfo, ou altamente disperso sobre o V_2O_5/Nb_2O_5 . Em estudos anteriores, Ko e Weissman (15) constataram que as formas das fases TT e T do Nb_2O_5 , quando calcinadas a 500°C, apresentam um perfil de difração de raios-X similares. Outros autores (16) identificaram as fases T e TT do Nb_2O_5 cristalino com diferentes intensidades de espaçamento em $d = 3,94 \text{ \AA}$ ($2\theta = 22,6^\circ$) e $d = 3,14 \text{ \AA}$ ($2\theta = 28,42^\circ$). A intensidade da fase β -(Nb,V) $_2O_5$, identificada em 2θ iguais a 23,6° e 25°, aumenta com a adição de 1% (p/p) de MoO_3 e diminui com o aumento da concentração de MoO_3 (2 a

4% p/p) sobre V_2O_5/Nb_2O_5 . Neste estudo, este comportamento foi confirmado. Em trabalhos mais recentes, Chary *et al.* (17) identificaram a fase β -(Nb,V) $_2O_5$ em 2θ iguais a 22,5° (100%) e 28,5° (90%) para amostras contendo de 10 a 12% (p/p) de V_2O_5 sobre Nb_2O_5 . Watling *et al.* (18) também observaram a presença da fase β -(Nb,V) $_2O_5$ para concentrações de 7% (em mol) de vanádio sobre nióbio em catalisadores preparados pela técnica de coprecipitação.

Os perfis de redução à temperatura programada (RTP) do suporte e catalisadores são apresentados na Figura 2. O perfil de RTP de V_2O_5 mássico, mostrado na Figura 2-a, apresenta três regiões de redução com máximos em 663°C, 696°C e 836°C. Bosch *et al.* (19) obtiveram o mesmo perfil, cujos picos foram atribuídos à seguinte sequência de redução do óxido de vanádio: 675°C ($V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$), 705°C ($V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4$) e 780°C ($V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$). Nas três etapas de redução, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $V^{+4,3,3}$, V^{+4} e V^{+3} , a medida que a temperatura aumenta.

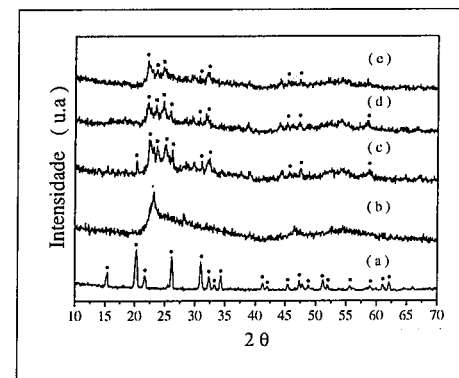


Figura 1. Difratogramas de raios-X: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Nb_2O_5 , (c) 21V/Nb, (d) 1Mo/21V/Nb e (e) 3Mo/21V/Nb. Picos devido as fases (●) V_2O_5 , (♦) TT ou T de Nb_2O_5 e (■) β -(Nb,V) $_2O_5$.

O perfil de redução do Nb_2O_5 , representado na Figura 2-b, apresenta uma região de redução a 781°C. A redução completa do nióbio ($Nb_2O_5 \rightarrow Nb_2O_4$) ocorre em torno de 1300°C (20). O catalisador 21V/Nb, representado pela Figura 2-c, exibe quatro regiões de redução: uma pouco definida em torno de 595°C e outras três situadas em 640°C, 680°C e 830°C, sendo as três primeiras correspondentes à redução das espécies de vanádio e a última à do nióbio. O perfil de redução do 1Mo/21V/Nb, apresentado na Figura 2-d, constata-se regiões de redução a 608°C, 644°C, 692°C e 850°C. A presença do molibdênio em baixas concentrações (1% p/p) sobre V/Nb modifica a redutibilidade do vanádio

sobre o nióbio, acarretando um deslocamento significativo na temperaturas de redução para valores mais elevados. Para concentração de molibdênio superior a 1% (p/p), o perfil de redução do catalisador 3Mo/21V/Nb apresenta temperaturas máximas de redução a 630°C e 858°C. A modificação na redutibilidade das espécies de vanádio com o suporte é atribuída a presença do molibdênio e da fase β -(Nb,V)₂O₅, as quais promovem um aumento da temperatura máxima de redução. Outros autores (16) encontraram que a interação das espécies VO_x com o Nb₂O₅ aumenta com a adição de molibdênio, e que a formação da fase β -(Nb,V)₂O₅ é responsável pelo aumento da temperatura máxima de redução. Os picos de redução para o óxido de molibdênio já foram estudados (21-22), e nesses estudos foram identificadas espécies reduzidas de Mo⁺⁶, Mo⁺⁵, Mo⁺⁴ e Mo⁺², sendo que a região situada em torno de 630°C foi atribuída à formação do Mo metálico.

No presente trabalho, um pico de redução a 630°C (Figura 2-e) pode ser atribuído ao Mo reduzido sobre V/Nb.

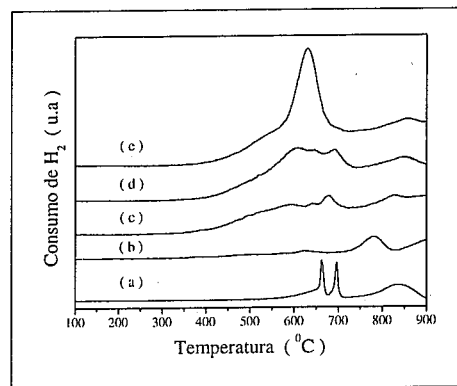


Figura 2. Perfis de RTP: (a) V₂O₅ (mássico), (b) Nb₂O₅, (c) 21V/Nb, (d) 1Mo/21V/Nb e (e) 3Mo/21V/Nb.

Na Tabela 2 encontram-se os resultados de atividade catalítica na reação de decomposição de isopropanol da série de catalisadores. A atividade catalítica foi avaliada tomando-se como base a velocidade de formação dos produtos (mol.g_{cat}⁻¹.min⁻¹). Observa-se que, à temperatura de 230°C, o Nb₂O₅ é seletivo somente a propileno. A adição de vanádio sobre o nióbio produz propileno e acetona nos três intervalos de temperatura, sendo crescente com o aumento deste parâmetro. A adição de 1% em (p/p) de MoO₃ sobre V/Nb aumenta a produção de propileno e diminui a produção de acetona, quando comparado com o catalisador V/Nb. Já nos catalisadores contendo 3% (p/p) de MoO₃ sobre V/Nb, a produção de

propileno e de acetona diminuem. Dados cinéticos do catalisador 1MoO₃/21V₂O₅/Nb₂O₅ em função da temperatura de reação são apresentados na figura abaixo:

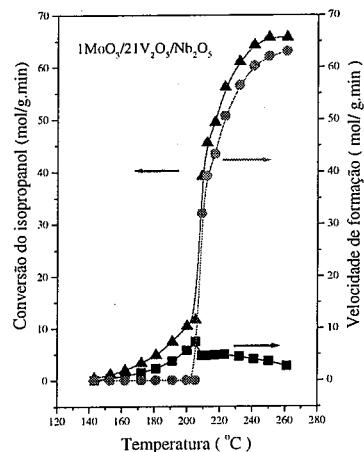


Figura 3. Atividade catalítica e seletividade do catalisador 1MoO₃/21V₂O₅/Nb₂O₅ em função da temperatura. Isopropanol (▲), propileno (●) e acetona (■).

Tabela 2. Velocidade de formação de propileno e acetona na reação de decomposição do isopropanol sobre o suporte (Nb₂O₅) e catalisadores a diferentes temperaturas.

Catalisadores	Velocidade de formação (mol /g.min)					
	Propileno			Acetona		
	210°C	220°C	230°C	210°C	220°C	230°C
Nb ₂ O ₅	0	0	8,1	0	0	0
21V/Nb	38,8	46,6	51,5	14,3	13,0	11,1
1Mo/21V/Nb	33,4	46,9	55,1	4,8	4,7	4,5
3Mo/21V/Nb	5,5	35,8	43,1	4,0	3,0	2,8

Sabe-se que a decomposição do isopropanol pode ocorrer através de diferentes mecanismos, os quais dependem das propriedades ácidas e básicas do catalisador (23). A identificação das propriedades ácidas e básicas do catalisador pode determinar o mecanismo reacional mais provável nesta reação (24). Por outro lado, a reação de decomposição do isopropanol não fornece subsídios para distinguir entre os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted. A presença de espécies redox nos catalisadores pode exercer papel importante na atividade desidratante e desidrogenante na decomposição do isopropanol. Deo *et al.* identificaram as espécies

superficiais de óxido de vanádio sobre diferentes óxidos metálicos (25). As espécies VO₄ sobre o suporte são detectadas a baixas concentrações de óxido de vanádio, e ainda espécies poliméricas do tipo V-O-V ocorrem com o aumento da concentração (26). Em concentrações mais elevadas, observa-se a formação de cristais tridimensionais de V₂O₅ em coordenação octaédrica (27).

Neste trabalho foi empregada elevada concentração de vanádio sobre Nb₂O₅, e por DRX foi possível identificar apenas a fase cristalina V₂O₅.

As propriedades ácidas do Nb, V e Mo têm sido reportados na literatura. Jehng *et al.* (28) estudaram a acidez do Nb₂O₅ mássico e suportado por Raman e IR com piridina adsorvida. A partir dos espectros Raman os autores concluíram que as espécies octaédricas (NbO₆) correspondem aos sítios ácidos de Lewis, apresentando bandas situadas entre 850cm⁻¹ e 1000cm⁻¹. Outros sítios correspondentes às espécies NbO₇ e NbO₈ estão associados a sítios ácidos de Brønsted, cujas bandas estão situadas na região de 500 a 700cm⁻¹. Busca *et al.* (29) encontram acidez de Lewis e Brønsted sobre V₂O₅. O aumento de espécies de óxido de vanádio sobre óxidos metálicos suportados promove um aumento na acidez de Brønsted e uma diminuição na acidez de Lewis (30). A diminuição na acidez de Lewis parece estar associada com a coordenação das espécies VO_x sobre o suporte, e o aumento na acidez de Brønsted aos grupos V-OH das espécies VOH₄⁻² e V₂O₇H₂⁻² sobre o suporte (31). Alguns autores (32), em estudos com TPD de NH₃ adsorvida sobre Mo/γ-Al₂O₃, observaram que a adição de Mo sobre γ-Al₂O₃ aumenta o número de sítios ácidos que interagem com NH₃. Desta forma, a força ácida apresenta uma diminuição importante com o aumento da concentração de molibdênio, e novos sítios com forças ácidas fracas e moderadas são então gerados. Em trabalhos anteriores, Aramendia *et al.* (33) concluíram que a atividade desidratante na reação de decomposição do isopropanol sobre MgO está relacionada com a acidez de Brønsted. Resultados similares foram encontrados por Martin *et al.* (34) nos catalisadores MoO₃/TiO₂.

Assim, neste trabalho, pode-se deduzir que a formação de propeno sobre os catalisadores Mo/V/Nb se deve a presença de sítios ácidos com forças fracas e moderadas (sítios ácidos de Brønsted), gerados na superfície do catalisador pela presença de Mo. A formação de acetona se deve a presença de sítios básicos relacionados ao oxigênio superficial das espécies VO_x e MO_x no óxido de nióbio.

Conclusões

A adição de vanádio ao suporte Nb₂O₅ e de Mo sobre o sistema V/Nb diminui, significativamente, a área específica e o volume de poros do óxido de nióbio, sendo este efeito mais pronunciado quando o teor de MoO₃ assume valores da ordem de 3% (p/p). A partir dos

resultados de difração de raios-X, verificou-se que a adição do vanádio sobre o óxido de nióbio promove a formação da fase β -(Nb,V)₂O₅, e a adição de Mo sobre o sistema V/Nb, altera as intensidades dos picos desta fase cristalina. A adição de Mo, a baixas concentrações, modifica a redutibilidade do vanádio sobre o nióbio, elevando sua temperatura máxima de redução. A presença de 3% em massa de MoO₃ sobre o sistema V/Nb afetou a redutibilidade das espécies VO_x no catalisador.

Os resultados de atividade catalítica indicaram, no catalisador com baixa concentração de Mo, uma maior seletividade a propileno, fato este relacionado à presença de sítios ácidos de Brønsted no catalisador com baixa concentração de Mo. Este efeito se deve à diminuição de sítios ácidos fortes (Lewis) e o aumento de sítios ácidos fracos e moderados (Brønsted) pela adição de Mo.

Agradecimentos

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/Cachoeira Paulista) pelo uso de sua infra-estrutura na preparação e caracterização dos catalisadores, e, também, aos professores da FAENQUIL Dr. Paulo Suzuki e Dr. Helcio José Izario Filho, pelas análises de DRX e Absorção Atômica, respectivamente.

Referências Bibliográficas

1. I.E. Wachs; R.Y. Saleh; S.S. Chan; C.C. Cherich *Appl. Catal.* **1982**, *77*, 309.
2. T. Blasco; J.M.L. Nieto *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *157*, 117.
3. T. Mongkhonsi; L. Kershenbaum *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *170*, 33.
4. G.G. Cortez; J.L.F. Fierro; M.A. Bañares *Catal. Today* **2003**, *78*, 219.
5. A. Satsuma; F. Okada; A. Hattori; A. Miyamoto; T. Hattori; Y. Murakami *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 295.
6. M. Ai *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 761.
7. A. Dejoj; J.M. Lopez Nieto; F. Marquez; M.I. Vazquez *Appl. Catal. A: Chem.* **1999**, *180*, 83.
8. L. Lietti; I. Nova; G. Ramis; L.D. Acqua; G. Busca; E. Giamello; P. Forzatti; F. Bregani *J. Catal.* **1999**, *187*, 419.
9. K.V.R. Chary; G. Kishan; T. Bhaskar *Chem. Comm.* **1999**, *15*, 1399.
10. M. Ziolek *Catal. Today* **2003**, *78*, 47.
11. K. Tanabe *Catal. Today* **2003**, *78*, 65.
12. B. Shi; B.H. Davis *J. Catal.* **1995**, *157*, 359.
13. V.K. Diez; C.R. Apesteguia; J.I. Di Cosimo *Catal. Today* **2000**, *63*, 53.
14. M. Li; J. Shen *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *246*, 351.
15. E.I. Ko; J.G. Weissman *Catal. Today* **1990**, *8*, 27.
16. K.V.R. Chary; C.P. Kumar; K.R. Reddy; T. Bhaskar; T. Rajiah *Catal. Comm.* **2002**, *3*, 7.

17. K.V.R. Chary; C.P. Kumar; A.M.A. Tripathi; A. Clearfield *J. Mol. Catal.* **2004**, *216*, 139.
18. T.C. Watling; G. Deo; K. Seshan; I.E. Wachs; J.A. Lercher *Catal. Today* **1996**, *28*, 139.
19. H. Bosch; B.J. Kip; J.G. Van Ommen; P.J. Gellings *J. Chem. Soc.* **1984**, *1*, 2479.
20. I.E. Wachs; L.E. Briand; J.M. Jehng; L. Burcham; X. Gao *Catal. Today* **2000**, *57*, 323.
21. T. Bhaskar; K.R. Reddy; C.P. Kumar; M.R.V.S. Murthy; K.V.R. Chary *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *211*, 189.
22. W. Grunert; A. Stakheev; W. Morke; R. Feldhaus; K. Anders; E. Shpiro; K. Minachev *J. Catal.* **1992**, *135*, 269.
23. A. Gervasini; J. Fenyvesi; A. Auroux *Catal. Letters* **1997**, *43*, 219.
24. V.K. Diez; C.R. Apesteguia; J.I. Di Cosimo *J. Catal.* **2003**, *215*, 220.
25. G. Deo; I.E. Wachs; J. Haber *Critical Reviews Surface Chemistry* **1994**, *4*, 141.
26. G.G. Cortez; M.A. Bññares *J. Catal.* **2002**, *209*, 197.
27. F. Arena; F. Frusteri; A. Parmaliana *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *176*, 189.
28. J.M. Jehng; I.E. Wachs *Catal. Today* **1990**, *8*, 37.
29. G. Busca; G. Ramis; V. Lorenzelli *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 231.
30. J. Datka; A. Turek; M. Jehng; I.E. Waschs *J. Catal.* **1992**, *135*, 186.
31. M.L. Ferreira; M. Volpe *J. Mol. Catal.* **1999**, *149*, 32.
32. M.C. Abello; M.F. Gomez; O. Ferretti *Appl. Catal.* **2001**, *207*, 421.
33. M.A. Aramendia; V. Borau; C. Jimenez; J.M. Marinas; A. Porras; F.J. Urbano *J. Catal.* **1996**, *161*, 829.
34. C. Martin; I. Martin; V. Rives; P. Malet *J. Catal.* **1996**, *161*, 87.



Caracterização por XANES e EXAFS de óxidos mistos de titânia-alumina

Sandra S. X. Chiaro¹, Jean Guillaume Eon², Arnaldo da C. Faro Jr.^{*2}, Victor de O. Rodrigues².

¹CENPES, Petrobrás; ²Instituto de Química, UFRJ; ^{*}A quem toda correspondência deve ser dirigida. E-mail: farojr@iq.ufrj.br

Resumo-Abstract

Foram preparados óxidos mistos de titânio e alumínio com quantidades equimolares dos metais, utilizando três métodos diferentes: impregnação, coprecipitação e síntese sol-gel, onde os suportes preparados pelos dois últimos métodos tiveram sua secagem feita por dois métodos diferentes: liofilização e secagem convencional em estufa, seguindo-se calcinação em ambos os casos. Neste trabalho, utilizaram-se as técnicas XANES e EXAFS para investigar a estrutura local do titânio nos suportes de TiO₂-Al₂O₃. Os espectros foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas), na borda K do titânio utilizando detecção por transmissão. A análise dos resultados foi feita utilizando-se o programa FEFF para cálculos *ab initio* de XANES e EXAFS (versão FEFF8.20) e o programa GIFFEFIT para extração das oscilações EXAFS, cálculo da transformada de Fourier e simulação dos dados experimentais utilizando os dados de fase e amplitude gerados no FEFF. A simulação dos espectros XANES e EXAFS foi realizada utilizando um modelo para os suportes que consiste em titânio na fase anatase cristalina (na escala EXAFS) e uma fase dispersa representada por tetraedros distorcidos isolados, cujos teores mostraram-se sistematicamente dependentes do método de preparo dos suportes.

Aluminum-titanium mixed oxides were prepared, using equimolar amounts of the metals, by three different methods: impregnation, co-precipitation and sol-gel synthesis, where the materials prepared using the last two methods were dried using two different techniques: lyophilization and conventional oven drying, followed in both cases by calcination. In this work, the XANES and EXAFS techniques were used for the investigation of the local structure of titanium in the TiO₂-Al₂O₃ supports. The spectra were acquired in the Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas), at the titanium K-edge, with transmission detection. The analysis of the results was made using the FEFF software for *ab initio* calculations for XANES and EXAFS (FEFF8.20 version) and the GIFFEFIT software for background subtraction, Fourier transform and experimental data simulation using phase and amplitude generated by FEFF. The simulation of the XANES and EXAFS spectra was made by using a model which consists of a crystalline (in EXAFS scale) TiO₂ anatase phase and a dispersed phase represented by isolated distorted tetrahedral species, whose proportions proved to be systematically dependent on the preparation method of the supports.

Introdução

Industrialmente, nos processos de hidrotreatamento de petróleo, os catalisadores a base de sulfetos de Co-Mo, Ni-W e Ni-Mo, normalmente suportados em γ -Al₂O₃, ainda são os mais utilizados. Entretanto, o processamento de cargas mais refratárias, principalmente com maior conteúdo de nitrogenados, e a adoção de legislações ambientais mais restritivas, têm incentivado a procura de catalisadores mais ativos. Nos últimos dez anos, surgiram várias pesquisas em torno do uso de aditivos ou de novos suportes, como a titânia, zircônia, nióbia e os óxidos mistos destes com a alumina. Vários trabalhos citam que catalisadores de Mo suportados em titânia e titânias-alumina apresentam maior atividade intrínseca [1], sendo que, a titânia pura apresenta duas grandes desvantagens em relação à alumina: baixa área específica e baixa

estabilidade térmica da fase anatase nas temperaturas típicas das unidades de HDT. Uma alternativa é o preparo de suportes mistos de alumina e titânia, o que, segundo a literatura [1], tem mostrado resultados promissores.

Em trabalhos anteriores [2], foram descritas as preparações dos suportes catalíticos de titânia-alumina, segundo os métodos de coprecipitação, síntese sol-gel e impregnação, onde os suportes preparados pelos dois primeiros métodos citados ainda tiveram suas secagens feitas por liofilização ou convencionalmente em estufa, seguidas de calcinação. Catalisadores de molibdênio suportados nestes óxidos mistos tiveram atividades, expressa por átomo de molibdênio, superiores às de um catalisador suportado em alumina.

Os suportes, segundo sua caracterização por diversos métodos (difração de raios X, RMN de ²⁷Al, XPS,

reflectância difusa no UV-vis e análise térmica diferencial), apresentaram características bastante diferenciadas, sugerindo que as amostras preparadas pelos métodos de impregnação e coprecipitação apresentariam domínios separados de titânia e alumina, enquanto as amostras preparadas pelo método sol-gel apresentariam uma distribuição mais aleatória de titânio e alumínio na estrutura do sólido.

No presente trabalho, procura-se aprofundar estas conclusões através da determinação da estrutura local dos átomos de titânio, utilizando a caracterização dos catalisadores via espectroscopia de absorção de raios-X (XANES e EXAFS), na borda K do titânio, que fornece informações específicas a respeito deste ambiente local, mesmo em materiais essencialmente amorfos como a maioria dos óxidos mistos aqui estudados.

Experimental

Preparo dos Suportes Catalíticos.

O preparo dos suportes catalíticos já foi descrito anteriormente em detalhe [2], assim, em seguida, serão descritos apenas resumidamente os métodos empregados. As amostras analisadas foram: TAI, TAC, TAC-L, TAS, e TAS-L. Na nomenclatura adotada, as letras TA referem-se à titânia-alumina e as letras I, C e S representam o método de preparo adotado, respectivamente, (I) impregnação de alumina com solução de isopropóxido de titânio e (C, S) coprecipitação a partir de soluções dos isopropóxidos de alumínio e de titânio em isopropanol, precipitados por adição de solução de carbonato de amônio (C, denominado método de coprecipitação) ou solução de ácido nítrico (S, denominado método sol-gel). A letra L significa que o material foi secado por liofilização (sublimação do solvente após resfriamento a 195 K), ao invés do método convencional de secagem em estufa. Todas as amostras foram calcinadas em mufla a uma temperatura final de 773 K. Nas amostras preparadas pelos métodos sol-gel e de coprecipitação, a relação molar Ti/Al foi de 1:1, (ca. 44% p/p de TiO₂) enquanto a amostra preparada por impregnação continha 11,7 % p/p de TiO₂.

Medidas de XANES e EXAFS.

Os espectros de XANES e EXAFS foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas), na borda K do titânio utilizando detecção por transmissão. As análises EXAFS foram realizadas na faixa de 4860-5760 eV com passos de 2 eV.s⁻¹, e as análises XANES foram realizadas na faixa de 4950-5030 eV com passos de 0,3 eV.s⁻¹. Os padrões escolhidos para referência foram o óxido de titânio nas fases anatase, rutilo e titânio metálico.

Resultados e Discussão

Resultados baseados na análise qualitativa dos espectros XANES.

A Figura 1 mostra os espectros XANES dos compostos padrões de titânio.

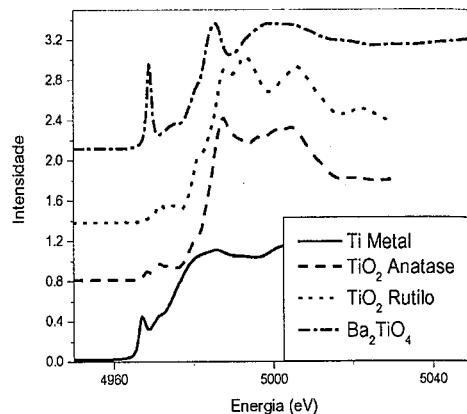


Figura 1. Espectros XANES de compostos padrões de titânio.

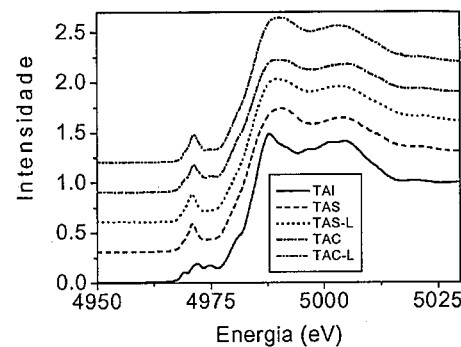


Figura 2. Espectros XANES das amostras de suportes catalíticos.

No rutilo e na anatase, o Ti⁴⁺ encontra-se em coordenação octaédrica pouco distorcida, enquanto no Ba₂TiO₄ a coordenação do Ti⁴⁺ é tetraédrica. O espectro deste último composto foi obtido de outros autores [3] e não por medida no LNLS. Pode ser vista a clara diferença entre o pico único e intenso (4969,7 eV) presente em compostos no qual o Ti⁴⁺ encontra-se em coordenação tetraédrica, comparado aos três picos de baixa intensidade (aproximadamente 4968 eV, 4971 eV e 4974 eV), presentes em compostos com Ti⁴⁺ em coordenação octaédrica, distorcida ou não.

Estes picos foram denominados na literatura [4] de picos A₁, A₂ e A₃ (respectivamente 4968 eV, 4971 eV e 4974 eV), em ordem crescente de energia, onde o pico A₁ corresponde à transição quadrupolar 1s->3d, proibida pelas regras de seleção, sendo, por isso, menos intenso. Os picos A₂ (4971 eV) e A₃ (4974 eV) correspondem a transições dipolares 1s->4p e são atribuídas respectivamente às componentes p dos níveis t_{2g} e e_g, uma vez que o orbital molecular envolve algum grau de mistura entre orbitais p e orbitais d do metal de transição.

A Figura 2 mostra o espectro XANES de algumas das amostras preparadas pelos diferentes métodos de síntese. No suporte preparado por impregnação (TAI) na região da borda de absorção, a semelhança com o espectro da anatase, tanto no que diz respeito à posição, quanto à intensidade relativa dos picos, não deixa dúvida de que o Ti⁴⁺ encontra-se, predominantemente, sob a forma desta variedade do óxido de titânio na amostra TAI. Nos catalisadores preparados por coprecipitação e sol-gel, liofilizados ou não (séries TAC e TAS), observa-se que os picos da pré-borda ocorrem essencialmente na mesma posição dos picos correspondentes do rutilo e da anatase, porém a intensidade do pico principal é consideravelmente maior no caso do óxido misto, o que pode ser atribuído à presença de uma espécie tetraédrica provavelmente distorcida (o que diminuiria a intensidade do pré-pico principal), que estaria presente paralelamente à fase anatase.

Resultados baseados na análise qualitativa dos espectros EXAFS.

A Figura 3 mostra as transformadas de Fourier (TF's) das oscilações EXAFS na borda K do titânio entre 0 e 6 Å para alguns suportes catalíticos representativos das amostras analisadas, e para os padrões de TiO₂ nas fases rutilo e anatase.

Como esperado a partir da análise dos espectros XANES, os espectros da amostra TAI são muito semelhantes aos da anatase, tratando-se esta amostra, em grande parte de TiO₂ na fase anatase. Nas amostras das séries TAS e TAC, liofilizadas ou não, pode-se perceber somente uma esfera de coordenação bem-definida, enquanto que, na segunda e terceira esferas de coordenação, a intensidade é bem menor (com tendência a ser mais intensa na amostra coprecipitada e não-liofilizada). Assim, estas amostras constituem-se provavelmente de uma fase dispersa de titânia acompanhada de uma fase de TiO₂ com maior alcance.

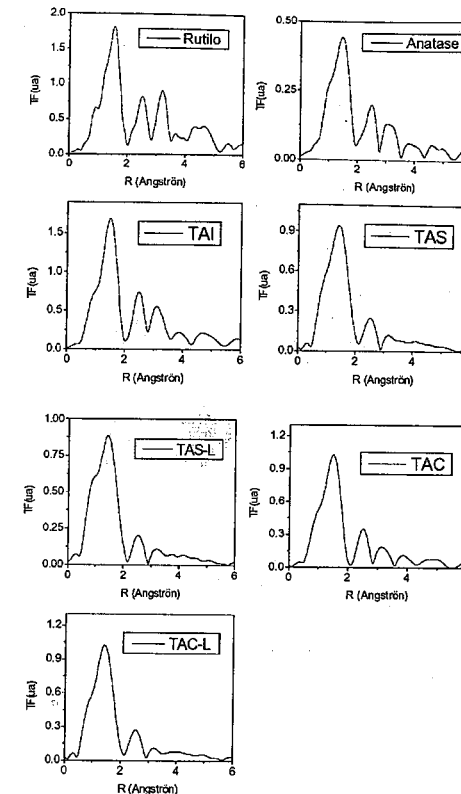


Figura 3. Magnitude da Transformada de Fourier para os espectros EXAFS dos TiO₂, mássicos e suportado por diferentes métodos.

Interpretação dos dados de EXAFS

A interpretação dos resultados de EXAFS foi feita, no presente trabalho, com o auxílio do programa FEFF8.20, amplamente empregado com esta finalidade na literatura, onde também encontram-se descritos os detalhes matemáticos do processo [5, 6]. Para as finalidades do presente trabalho, basta citar que os parâmetros otimizados pelo programa são os seguintes:

R_r - Distância efetiva percorrida a partir do átomo emissor ao longo do caminho de espalhamento índice Γ. A diferença ΔR = R_r - R_{0,Γ}, onde R_{0,Γ} é a distância efetiva calculada a partir dos parâmetros estruturais, será tão mais próxima de zero quanto melhor for o modelo.

σ² - Fator de Debye-Waller que dá conta dos efeitos de desordem (estrutural e vibracional) dos átomos envolvidos no caminho de espalhamento considerado. Valores aceitáveis são da ordem de 10⁻³ Å².

S_0^2 - Efeito multieletrônico. Valores aceitáveis ficam em torno de 0,8-1,0, sendo 0,9 o valor ótimo.

E_0 - Variação na energia de salto; espera-se que seja próximo de zero, podendo oscilar entre -4 e +4 eV.

A qualidade do ajuste entre o espectro experimental e o simulado é dada pelo parâmetro R_{fator} recomendado pela International XAFS Society (IXS) e definido pela expressão:

$$R_{fator} (\%) = \frac{\sum (k^3 \chi(k)_{exp} - k^3 \chi(k)_{teo})^2}{\sum (k^3 \chi(k)_{exp})^2} \times 100$$

onde χ representa o valor da função EXAFS no ponto k do momento do fotoelétron ejetado.

Valores aceitáveis para um bom ajuste são da ordem de algumas unidades percentuais.

Simulação dos espectros EXAFS dos padrões.

Para validar o uso do programa FEFF quanto à simulação de espectros EXAFS de compostos relacionados ao óxido de titânio, foram obtidos os parâmetros que forneceram os melhores ajustes aos dados experimentais dos padrões de TiO_2 nas fases rutilo e anatase. Os dados das fases cristalinas (parâmetros de célula unitária) utilizados foram obtidos no Atoms Database, presente no pacote IFEFFIT [7].

Pode-se ver, pelas tabelas I a IV a seguir, que o resultado da simulação foi satisfatório, validando o uso do programa FEFF [5, 6] para a simulação de espectros de EXAFS de materiais relacionados ao óxido de titânio. Os espectros foram omitidos por questões de espaço.

Simulações EXAFS segundo modelo anatase e fase dispersa.

O modelo testado para simular os espectros dos suportes mistos e que forneceu os melhores resultados entre diversos outros testados, consiste numa mistura da fase TiO_2 anatase pura com uma fase ternária Ti-Al-O. Considerou-se que a fase anatase, presente na amostra na forma de domínios de tamanho nanométrico, apresenta a estrutura local ideal da fase cristalina.

Tabela I. Resultado da simulação do espectro EXAFS do TiO_2 rutilo.

Parâmetro	Valor Teórico	Valor Ajustado	Erro ¹
S_0^2	0,965	0,956	± 0,045
E_0	0	-2,01	± 0,49
R_{fator}	----	3,87%	----

¹Corresponde ao erro na estimativa do parâmetro

Tabela II. Resumo dos caminhos de espalhamento utilizados na simulação do espectro EXAFS do TiO_2 rutilo.

Caminho	Descrição Caminho	R / Å (teórico)	R / Å (ajustado)	Erro
1	Ti-O SS	1,9484	1,9402	± 0,0091
2	Ti-O SS	1,9801	2,0112	± 0,0126
4	Ti-Ti SS	2,9586	2,9650	± 0,0012
10	Ti-Ti SS	3,5692	3,5769	± 0,0092

SS significa espalhamento simples.

Tabela III. Resultado da simulação do espectro EXAFS do TiO_2 anatase.

Parâmetro	Valor Teórico	Valor Ajustado	Erro
S_0^2	0,965	0,939	± 0,040
E_0	0	-4,05	± 0,35
Fator R	----	2,75%	----

Tabela IV. Resumo dos caminhos de espalhamento utilizados na simulação do espectro EXAFS do TiO_2 anatase.

Caminho	Descrição Caminho	R / Å teórico	R / Å ajustado	Erro
1	Ti-O SS	1,9370	1,9230	± 0,0137
2	Ti-O SS	1,9656	1,9455	± 0,0428
4	Ti-Ti SS	3,0395	3,0617	± 0,0306
9	Ti-Ti SS	3,7850	3,7610	± 0,0280
11	Ti-O-Ti MS ²	3,8295	3,8035	± 0,0277
12	Ti-O SS	3,8672	3,8750	± 0,0307
13	Ti-O-Ti-O MS ²	3,8740	3,8459	± 0,0275
15	Ti-O-Ti-O MS ²	3,8740	3,8459	± 0,0275

¹SS significa espalhamento simples e MS espalhamento múltiplo.

²Indica caminhos não - colineares.

Esta fase foi simulada usando os mesmos parâmetros determinados no caso da fase padrão. A segunda fase foi simulada admitindo a dispersão de titânio tetra-coordenado na alumina; apenas os quatro átomos de oxigênio da primeira esfera de coordenação foram considerados na simulação EXAFS, que foi realizada usando caminhos derivados da estrutura do β -titanato de bário. Quatro distâncias variáveis Ti-O foram introduzidas, mas apenas um fator de Debye-Waller comum às quatro ligações foi utilizado. Foi incluída ainda uma variável de composição, correspondendo à distribuição do titânio entre as duas fases.

As tabelas V, VI e VII mostram os resultados obtidos no ajuste dos dados experimentais segundo o modelo supracitado.

Tabela V. Resumo dos resultados (teor anatase e valor de E_0) da simulação dos espectros EXAFS das titânia-aluminas.

Amostra	Teor Anatase (%)	Erro	E_0	Erro
TAS-L	16,3	± 5,6	-4,3	± 1,6
TAS	24,6	± 5,3	-3,8	± 1,3
TAC-L	28,9	± 4,7	-3,8	± 1,1
TAC	36,4	± 5,9	-3,5	± 1,2
TAI	83,3	± 6,6	-3,3	± 1,0

Tabela VI. Resumo dos resultados (σ^2 e R_{fator}) da simulação dos espectros EXAFS das titânia-aluminas.

Amostra	$\sigma^2 / \text{Å}^2$ Tetraedro	Erro	R_{fator}
TAS-L	0,0010	± 0,0031	2,03
TAS	0,0016	± 0,0026	1,71
TAC-L	0,0008	± 0,0022	1,24
TAC	0,0061	± 0,0086	2,27
TAI	0,0000	± 0,0123	2,64

Tabela VII. Comprimentos de ligação Ti-O (Å) para a fase Ti^{4+} tetraédrica obtidos na simulação

Amostra	R1(Td)	R2(Td)	R3(Td)	R4(Td)	Erro
TAS-L	1,75	1,88	1,93	2,04	± 0,03
TAS	1,74	1,85	1,93	2,06	± 0,03
TAC-L	1,66	1,77	1,89	2,02	± 0,02
TAC	1,72	1,85	1,93	2,04	± 0,05
TAI	1,69	1,80	1,83	1,96	± 0,14

Os resultados indicam que os teores de anatase e da fase dispersa tetraédrica dependem acentuadamente do método de preparo dos suportes. Observa-se claramente que a fase dispersa é favorecida pela utilização de métodos que gerem um alto grau de desordem na estrutura dos óxidos mistos (método sol-gel e secagem via liofilização). Observa-se ainda que a utilização do método sol-gel na síntese tem efeito preponderante no aparecimento da fase dispersa: as amostras TAS têm menor teor da fase anatase que a TAC-L.

Os comprimentos de ligação mostrados na tabela VII são indicativos da existência de duas ligações longas, e duas ligações curtas entre titânio e oxigênio.

Na figura 4 são mostradas as magnitudes e partes imaginárias das TF's para os espectros EXAFS dos suportes e suas respectivas simulações, confirmando os ótimos resultados obtidos.

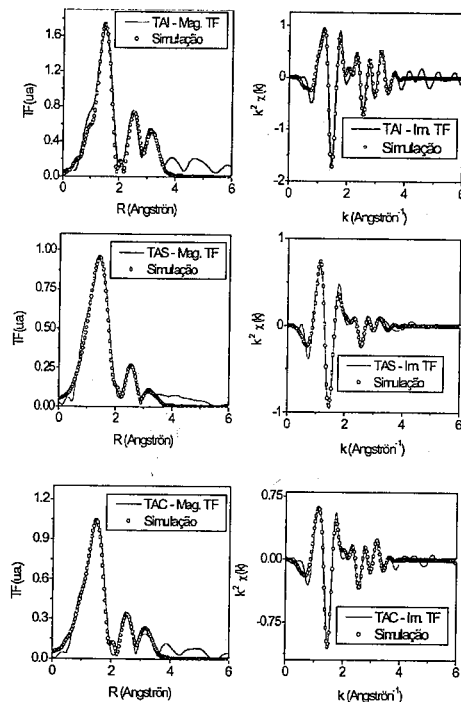


Figura 4. Oscilações EXAFS filtradas no intervalo de 1 - 6 Å^{-1} , e magnitude da transformada de Fourier de 1 a 6 Å para os suportes (círculo - teórico; linha cheia - experimental).

Análise e simulação do espectro XANES usando vários modelos diferentes para o Ti^{4+} tetra-coordenado.

As características dos espectros XANES indicam que, para o óxido impregnado, predomina fortemente a fase anatase, talvez com uma pequena quantidade de outra fase. Já os óxidos coprecipitados e aqueles obtidos pela rota sol-gel apresentam uma pequena separação dos pré-picos, semelhante aos padrões de coordenação octaédrica nas formas TiO_2 rutilo e anatase. Porém a intensidade do pré-pico principal é muito maior que nos padrões, indicando, segundo a literatura [4], compostos de coordenação octaédrica bastante distorcida ou ainda, a presença de espécies tetraédricas de titânio.

De forma a permitir uma análise qualitativa dos espectros, foi realizado um estudo teórico da influência dos parâmetros que definem a geometria dos tetraedros TiO_4 sobre a forma dos picos da pré-borda dos espectros

XANES. Os cálculos de perfil do espectro foram feitos usando o programa FEFF8 [5, 6].

A construção dos tetraedros seguiu uma seqüência onde cada modelo foi indexado pelo grupo pontual resultante (C_{3v} , C_{2v} e T_d).

Na figura 5 podemos observar os espectros XANES simulados na região da pré-borda com duas varreduras de comprimentos de ligação.

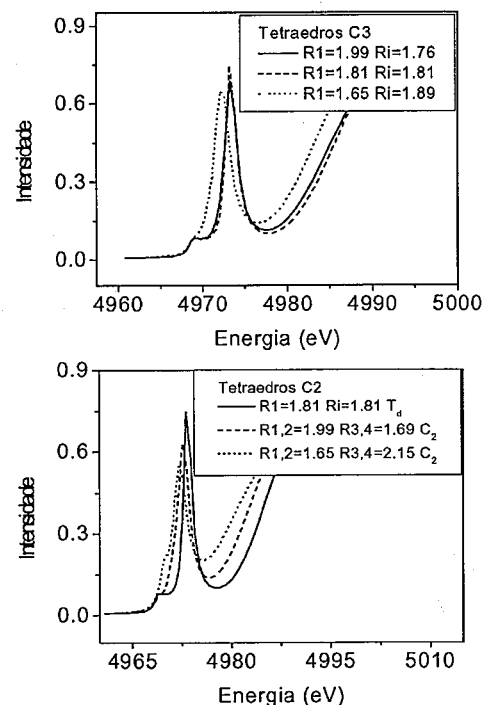


Figura 5. Espectros XANES simulados para a região da pré-borda, dos tetraedros utilizados no teste (superior – tetraedros C3; inferior – tetraedros C2).

No primeiro teste foram construídos cinco tetraedros, dos quais quatro têm simetria C_{2v} e um tem simetria T_d (tetraedro perfeito), com todas as ligações tendo o mesmo comprimento. Foi variado diretamente somente um dos ângulos, com varredura entre 60° e 140° (60° , 80° , $104,5^\circ$, 120° e 140°). Observe-se que esta figura foi omitida, visto que todos os valores estudados geram os mesmos resultados, ou seja, os ângulos de ligação não têm qualquer influência sobre a intensidade do pré-pico. No segundo teste, tetraedros de simetria C_{3v} e C_{2v} foram construídos tendo respectivamente uma ou duas ligações diferenciadas. Os ângulos foram mantidos iguais ao valor

ideal de $104,5^\circ$. Os comprimentos de ligação foram ajustados de forma a que fosse respeitada a relação de Brown [8] para óxidos de titânio IV. Nos testes com tetraedros de simetria C_{3v} , pode ser percebido que o aparecimento de ligações de comprimento muito curto tende a deslocar o pré-pico para energias menores, além de diminuir a sua intensidade.

O efeito passa a ser ainda mais importante em simetria C_{2v} , os pré-picos XANES ficando ainda menos intensos. Novamente, observamos que comprimentos de ligação menores levam ao deslocamento do pré-pico para baixas energias.

Estas simulações mostram que os espectros dos suportes mistos titânia-alumina são compatíveis com coordenação tetraédrica altamente distorcida do titânio. Em particular, os resultados de ajuste dos espectros EXAFS indicando a provável existência de duas ligações curtas (maior ordem de ligação) podem ser justificados por esta análise teórica dos espectros XANES.

Conclusões

Mostrou-se que o modelo de duas fases, sendo a mistura de uma fase TiO_2 anatase com uma fase ternária Ti-Al-O permite uma interpretação quantitativa dos espectros EXAFS e uma interpretação qualitativa dos espectros XANES de todas as amostras preparadas. Os resultados sugerem que o titânio disperso na fase ternária assume coordenação tetraédrica, com duas ligações curtas e duas ligações longas. Apenas uma análise teórica usando técnicas de modelagem molecular poderá levar a uma proposta mais detalhada da estrutura local do material. Por outro lado, a quantificação do teor de fase anatase pela técnica EXAFS abre interessantes perspectivas no sentido de avaliar o efeito das variáveis de síntese sobre a presença de domínios nanométricos desta fase, os quais não são observados por outras técnicas experimentais.

Agradecimentos

Agradecemos ao LNLs e CNPq pela aprovação do projeto e concessão de auxílio para realização dos experimentos e ao CENPES – Petrobrás por apoio financeiro ao projeto.

Referências Bibliográficas

1. Y. Saih, K. Segawa, *Catalysis Today*, **2003**, *86*, 61.
2. S. S. X. Chiaro, A. C. Faro Jr., J. L. Zotin, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1998**, *118*, 633.
3. Dados do Ba_2TiO_4 cedidos por Ravel *et al.*
4. T. Blasco *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11806.
5. J.J. Rehr *Reviews of modern physics* **2000**, *72*, 3;
6. A.L. Ankudinov; B. Ravel; J.J. Rehr; S.D. Conradson *Phys. Rev. B*, **1998**, *58*, 7565.
7. M. Newville *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 322.
8. I. D. Brown; K. K. Wu *Acta Cryst. B*, **1976**, *32*, 1957.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
 3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Carbeto de Molibdênio em Zeólita Y como Catalisador na Reação de Acoplamento Não-Oxidativo de Metano.

Cristina R. A. Hamelmann^{1†}, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar² e Victor Teixeira da Silva^{1*}.

¹Depto. de Engenharia Química, Instituto Militar de Engenharia, Pç. General Tibúrcio 80, Rio de Janeiro-RJ.

²CENPES/PETROBRAS, Ilha do Fundão, Q7, Cid. Univ, Rio de Janeiro-RJ

dasilva@ime.br

Resumo-Abstract

Nesse trabalho foi avaliada a possibilidade de obtenção de eteno e hidrocarbonetos alifáticos com a utilização do catalisador Mo/USY na reação de acoplamento não-oxidativo do metano. Foi observada forte interação das espécies de Mo com a zeólita sugerindo redução na cristalinidade. Com a introdução de Mo houve um decréscimo da concentração dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores. A zeólita USY não se mostrou um bom suporte para o sistema estudado, a formação de coque foi bastante intensa, com perfil de formação de produtos similar à reação homogênea não catalisada. Para a reação de pirólise do metano há necessidade de um catalisador bifuncional que além de ser capaz de ativar o metano, seja capaz de direcionar a etapa de crescimento de cadeia.

The possibility to obtain ethene and non aromatic hydrocarbons by the use of Mo/USY as catalyst for the non-oxidative coupling of methane was investigated. Intense interaction of the Mo species on the zeolite was noticed that suggests some loss in crystallinity. The Brønsted acid sites concentration decrease by the Mo introduction in the catalyst. The USY zeolite doesn't seem to be a good support for the system in study, severe coke formation was observed and products selectivities similar to non catalyzed homogeneous pathway was obtained. For the methane pyrolysis reaction the bifunctional catalyst must be able to activate the methane molecule besides restricts chain growth.

Introdução

Com o declínio das reservas de petróleo, a participação do gás natural vem crescendo de forma acentuada tanto na matriz energética nacional quanto no cenário internacional (1). Uma série de rotas vêm sendo exploradas na conversão catalítica do metano em combustíveis líquidos e insumos químicos mais apropriados (2).

Na década de '90, começam a ser reportados na literatura estudos sobre a possibilidade de obtenção de aromáticos (benzeno e naftaleno), a partir de metano de forma seletiva, por via não-oxidativa, tendo hidrogênio como subproduto valioso. O catalisador que se mostrou mais efetivo nesse sistema foi o β - $Mo_2C/HZSM-5$, de caráter bifuncional, aliando as propriedades hidro/desidrogenantes dos carbetos de metais de transição com o caráter ácido da zeólita. Entretanto, o maior problema encontrado nesse sistema é a formação

de depósitos carbonáceos sobre seus sítios ativos, causando sua desativação ao longo da reação (1, 3-5).

Muito da alta seletividade a aromáticos obtida por esse catalisador, deve-se à zeólita ZSM-5, que apresenta em sua estrutura um sistema de canais, com dimensões próximas ao diâmetro dinâmico do anel benzênico. Este fato confere a esse catalisador uma seletividade de tamanho e forma, tão comum às zeólitas, favorecendo a produção de benzeno. Algumas outras zeólitas têm sido avaliadas nesse sistema e, dentre elas a HMCM-22 tem conduzido a melhores resultados no que se refere à estabilidade (1).

Neste trabalho foi avaliada a possibilidade da utilização da zeólita USY, que possui cavidades na sua estrutura de poros e não apresenta seletividade a aromáticos, como possibilidade de modificar a distribuição de produtos com maior geração de etileno (intermediário da reação) e crescimento da cadeia de C_2

[†] Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Pç. Mauá, 7, Rio de Janeiro-RJ

a C_6 em alifáticos. Essa hipótese baseia-se no fato, de que o etileno (aceito como o intermediário da reação de desidroaromatização do metano) quando adsorvido sobre a zeólita USY gera um carbocátion alílico linear; enquanto que, sobre a zeólita HZSM-5 o carbocátion formado é o ciclohexenil cíclico (6,7). Esse comportamento da zeólita USY, talvez, venha a favorecer uma melhor seletividade a hidrocarbonetos alifáticos.

Experimental

Preparo dos Catalisadores.

Os catalisadores contendo diferentes teores de Mo (1, 2, 5 e 7,5% (p/p)) foram preparados por impregnação ao ponto úmido da zeólita USY (SAR=5,8) (FCCSA), com solução aquosa de heptamolibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ como sal precursor em pH=10. Após a impregnação as amostras foram secas a 383 K por 12 h e calcinadas a 773 K por 4 h, ao ar a uma taxa de 5 K.min⁻¹.

Caracterização dos Catalisadores sob a forma óxido.

As áreas específicas BET e o volume de poros dos catalisadores (calculado pelo método t-plot combinado com a equação de Harkins & Jura) foram medidos por adsorção de nitrogênio à temperatura de 77K, em equipamento MICROMERITICS, mod. ASAP2400. As amostras foram pré-tratadas a 573 K sob vácuo por 3 h.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em equipamento Rigaku Miniflex com utilização da radiação CuK_{α} com um filtro de níquel e a aquisição de dados foi feita com o passo de 0,05° e velocidade de varredura de 2°min⁻¹.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada em um aparelho Nicolet modelo Magna IR 560, sendo as amostras analisadas sob a forma de pastilhas auto-suportadas e o espectro registrado na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹. O emprego de piridina quimissorvida, como molécula sonda, possibilitou a determinação e quantificação dos sítios ácidos (Brønsted e Lewis) dos catalisadores. A concentração dos sítios ácidos foi calculada para cada um dos catalisadores utilizando a equação proposta por EMEIS (8):

$$C_B = 1,88 A_{B1} R^2/W$$

$$C_L = 1,42 A_{L1} R^2/W$$

onde:

C_B e C_L são, respectivamente, as concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em (mmol . g cat⁻¹);

A_{B1} e A_{L1} são os valores de absorbância integradas das bandas de Brønsted (1545 cm⁻¹) e Lewis (1455 cm⁻¹), respectivamente, do espectro após a etapa de dessorção a 423 K;

R o raio da pastilha (cm);

W o peso da pastilha (mg).

O estudo da etapa de carburação foi conduzido em um microrreator de quartzo em U, com programação de temperatura, de acordo com metodologia desenvolvida por LEE (9). Um experimento típico foi realizado com 0,25 g de amostra, que inicialmente no reator passou por uma etapa de pré-tratamento sob fluxo de hélio (50 mL min⁻¹) por 60 min a 773 K, aquecida a uma taxa de 10 K min⁻¹ e após deixada resfriar até temperatura ambiente. Então, foi dado início à carburação, que consistiu em passar uma mistura 20%(v/v)CH₄/H₂ (100 mL min⁻¹) pelo reator, enquanto que a temperatura era elevada a uma taxa de 10 K min⁻¹ desde a ambiente até a temperatura final de 1273 K. Durante o aquecimento, os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas (MKS PPT040) acoplado à unidade, de modo a acompanhar a formação de H₂O (redução do óxido) e de CO/CO₂ (carburação).

Avaliação Catalítica

As amostras de catalisador foram avaliadas na reação de acoplamento não-oxidativo do metano. Inicialmente, as amostras no reator foram pré-tratadas sob fluxo de argônio (50 mL min⁻¹) por 30 minutos a 773 K. Após resfriamento até temperatura ambiente, as amostras foram carburadas empregando a metodologia de TPC anteriormente descrita, que consistiu em passar uma mistura 20%(v/v)CH₄/H₂ (67,5 mL min⁻¹) pelo reator, enquanto que a temperatura era elevada desde a ambiente até 973 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 2 horas. O fluxo de hidrogênio era então fechado, permanecendo somente o fluxo de metano (13,5 mL min⁻¹) correspondendo a uma velocidade espacial de 135 L g_{Mo}⁻¹ h⁻¹. A reação foi conduzida a 973 K e pressão atmosférica por um período de 24h. O acompanhamento da reação foi feito por um cromatógrafo Shimadzu GC-17A conectado em linha, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) para hidrogênio e um detector de ionização de chama (FID), para análise dos hidrocarbonetos efluentes do reator, duas colunas capilares, uma Supel-Q plot (SUPELCO), (30 m x 0,53 mm) e outra de peneira molecular 5A (30 m x 0,53 mm), e uma válvula de injeção automática CG em linha, com medidas a cada 80 minutos. A aquisição dos dados através do programa Class-GC10

Resultados e Discussão

Interação do Mo com a zeólita USY

As modificações proporcionadas pela introdução de diferentes teores de Mo foram acompanhadas através de medidas de área específica BET e de volume de microporos. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 1. Os valores de redução de área e de volume de poros foram calculados descontando-se a massa do óxido de molibdênio não porosa.

Tabela 1. Área específica e volume de poros das amostras Mo/USY na forma óxido.

Amostra	Área BET (m ² g ⁻¹)	% Redução de Área	Vol. de Microporos (cm ³ g ⁻¹)	% Redução de Volume
USY	722	---	0,3318	---
1Mo/USY	435	38,9	0,1984	39,3
2Mo/USY	405	42,1	0,1846	42,6
5Mo/USY	358	43,8	0,1627	47,0
7,5Mo/USY	186	70,9	0,0844	71,3

A partir dos resultados observa-se uma redução significativa tanto na área específica como na microporosidade em todas as amostras analisadas. Essa redução poder-se-ia supor ser devido ao bloqueio da entrada e entupimento dos poros, entretanto, é curioso observar, que mesmo em teores de Mo considerados baixos (2%) essa redução é superior a 40%, sugerindo uma forte interação do Mo com a zeólita.

Os difratogramas de raios-X das amostras de catalisador sob a forma óxido contendo diferentes teores de Mo e da zeólita USY de partida são apresentados na Figura 1.

Em todos os difratogramas verifica-se apenas um padrão de difração semelhante ao da zeólita USY pura. Não foram observados, nem mesmo nas amostras contendo teores mais altos de molibdênio, a presença de difrações características de óxido de molibdênio, indicando que, se o óxido é formado, este se encontra bem disperso na superfície da zeólita. A boa dispersão das espécies de Mo foi confirmada por espectroscopia na região do ultravioleta com predominância de bandas características de espécies monoméricas de Mo de coordenação tetraédrica.

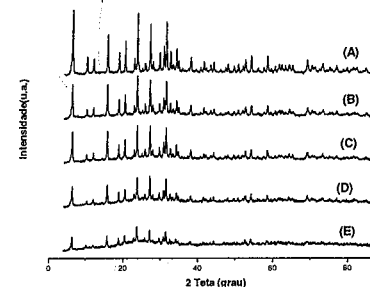


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras Mo/USY: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY e (E) 7,5Mo/USY.

Nos difratogramas de raios-X é observado um decréscimo na intensidade dos picos de difração com o aumento do teor de Mo. Esse decréscimo na intensidade dos picos não ocorre de forma homogênea, que poderia ser atribuído a efeitos de absorção e diluição pelo óxido de Mo. Tal fenômeno, associado à intensa redução na área específica BET e microporosidade sugere a ocorrência de perda de cristalinidade. Embora os trabalhos publicados na literatura com o catalisador Mo/HZSM-5 (4, 5) apresentem redução na área específica BET na faixa de 5 a 10% e não haja evidência de perda de cristalinidade, CID *et al.* (10) observaram perda de cristalinidade, praticamente linear com a introdução de Mo, nos catalisadores de Mo preparados por impregnação da zeólita NaY, comportamento similar ao observado neste trabalho.

Os espectros de absorção no IV na região das hidroxilas das amostras de catalisador sob a forma óxido contendo diferentes teores de Mo e da zeólita USY de partida são apresentados na Figura 2. Os grupos OH de alta frequência, típicos de hidroxilas em ponte -Si(OH)Al-, banda em 3640 cm⁻¹ e grupos OH de baixa frequência, banda em 3550 cm⁻¹, são em parte ocupados pelas espécies de Mo, evidenciado pela redução das bandas. Os grupos OH de grupos silanóis terminais, banda em 3740 cm⁻¹, aparentemente não são afetados. Interessante observar o aparecimento de uma banda larga na região de 3680-3690 cm⁻¹ (evidenciado no gráfico) atribuída à presença de espécie de alumínio fora da rede (11). Esse comportamento, também, evidencia a forte interação das espécies de Mo migrando para o interior dos poros e interagindo com as hidroxilas, que de acordo com a literatura, o aumento do teor de Mo e da temperatura de calcinação leva ao aparecimento de Al fora da rede cristalina (4).

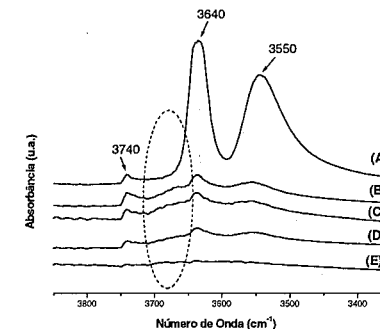


Figura 2. Espectro de infravermelho na região das hidroxilas: (A) USY, (B) 1Mo/USY, (C) 2Mo/USY, (D) 5Mo/USY, (E) 7,5Mo/USY.

O estudo da interação das espécies de Mo com os sítios ácidos de Brønsted foi realizado com a utilização da piridina como molécula sonda, para a quantificação

dos sítios ácidos por espectroscopia na região do IV. Os resultados da concentração dos sítios ácidos das amostras de catalisador na forma óxido são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração dos sítios ácidos das amostras xMo/USY.

Amostra	Conc. sítios de Brønsted (mmol . g cat ⁻¹)	Conc. sítios de Lewis (mmol . g cat ⁻¹)
USY	0,4531	0,120
1Mo/USY	0,2793	0,0689
2Mo/USY	0,2621	0,0496
5Mo/USY	0,2227	0,0543
7.5Mo/USY	0,0686	0,0102

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que a concentração dos sítios ácidos de Brønsted diminui com o aumento de teor de Mo no catalisador. Esse comportamento concorda com o proposto por BERRY III *et al* (12), que na etapa de calcinação as espécies de Mo migram para o interior dos canais da zeólita e trocam com os grupos OH (sítios ácidos de Brønsted). Com os sítios ácidos de Lewis nenhuma correlação foi observada.

O estudo da etapa de redução/carburção foi acompanhado pelos sinais de saída de água (m/z = 18) e de CO (m/z = 28) em um espectrômetro de massas e possibilitou a avaliação da redutibilidade, da interação com zeólita suporte e da carburção propriamente dita das espécies de molibdênio presentes nas amostras.

O processo de redução/carburção do MoO₃ (mássico) com programação de temperatura utilizando uma mistura carburante 20% CH₄/H₂, conforme descrito por LEE *et al* (9), consiste de dois estágios. No acompanhamento das taxas de formação de água e de consumo de metano por cromatografia gasosa, no primeiro estágio foi observado um pico de formação de água, que os autores descreveram como um processo redutivo de MoO₃ → MoO₂ (verificado por DRX) e em um segundo estágio de um pico de formação de água acompanhado de um pico de consumo de metano, indicando a ocorrência simultânea da reação de redução e carburção com a formação de β-Mo₂C (verificado por DRX) (9).

Os perfis de formação de água (m/z=18) e de CO (m/z=28) durante a etapa de redução/carburção das amostras de catalisador são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

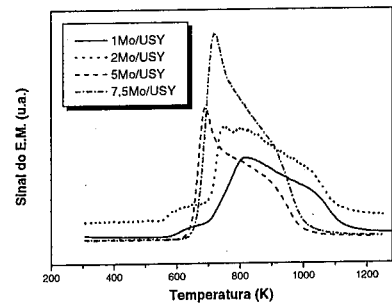


Figura 3. Perfis de formação de água durante a etapa de carburção das amostras de catalisador xMo/USY.

Os perfis de saída de água obtidos para as amostras de catalisador apresentam um pico largo na faixa de 700 a 800 K e um ombro na faixa de 900 a 1100 K, que sugerem a presença dos dois picos característicos da etapa de redução/carburção das espécies de óxido de Mo a β-Mo₂C, a espécie ativa no sistema estudado. É observado um deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas para as amostras com menores teores de Mo, que denota a forte interação das espécies de Mo com a zeólita suporte.

Os perfis de formação de CO apresentam um pico na faixa de 1000 a 1150 K, indicativos da etapa de carburção. O sinal de m/z=28 não retorna à linha base, o que sugere o início da formação de espécies C₂, que também apresentam fragmentos com sinal em m/z=28. É observado, também, um deslocamento do pico de saída de CO para temperaturas maiores para as amostras de menores teores de Mo. A forte interação Mo/zeólita afeta tanto a etapa de redução como a carburção.

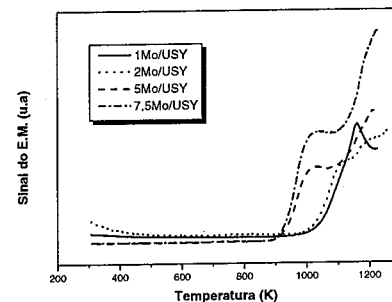
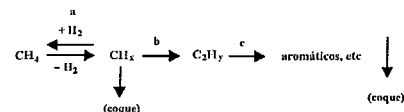


Figura 4. Perfis de formação de CO durante a etapa de carburção das amostras de catalisador xMo/USY.

Avaliação Catalítica

A reação de acoplamento não-oxidativo do metano catalisada pelo sistema Mo/zeólita, de caráter bifuncional, pode ser descrita pelo esquema abaixo (1):



onde as etapas (a e b) ocorrem nas espécies de carbetos ou oxocarbeto de Mo e (c) nos sítios ácidos de Brønsted da zeólita.

Na Figura 5 são apresentados os resultados de conversão de metano na presença dos catalisadores contendo diferentes teores de Mo. A partir dos resultados apresentados na Figura 5, pode-se observar que a conversão de metano foi praticamente igual para todas as amostras avaliadas. Como a espécie ativa responsável pela ativação do metano e conversão em espécies C₂ é o carbetos ou oxocarbeto de Mo, pode-se concluir que essas espécies encontram-se bem dispersas nas diferentes amostras avaliadas.

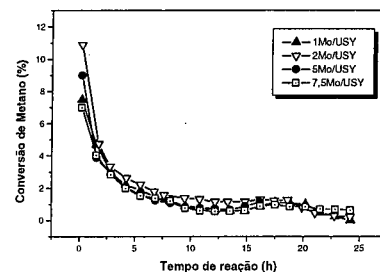


Figura 5. Evolução da conversão do metano durante a reação para as amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de evolução de hidrogênio durante a reação sobre as amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo.

A formação de hidrogênio ocorre em todas as etapas do processo. Durante a reação foram obtidos resultados de conversão de metano semelhantes para todas as amostras de catalisador. Diferentes taxas de formação de hidrogênio são, dessa forma, devida a diferenças na concentração de sítios ácidos de Brønsted, espécies ativas responsáveis pela etapa de crescimento de cadeia. Observa-se, então, que quanto maior a concentração de sítios ácidos (inversamente ao teor de Mo) maior é a taxa de formação de hidrogênio.

Na Figura 7 são apresentados os resultados da taxa de formação de hidrocarbonetos: eteno, benzeno e naftaleno.

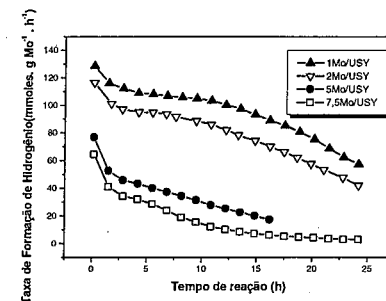
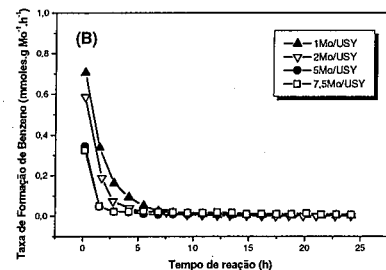
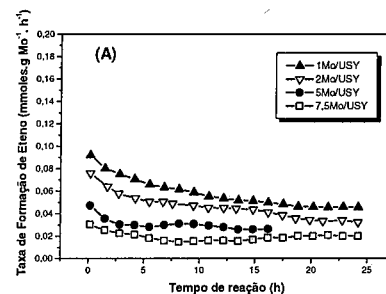


Figura 6. Evolução de hidrogênio durante a reação para as amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo.

As taxas de formação de produtos hidrocarbonetos (eteno, benzeno e naftaleno), para todas as amostras de catalisador avaliadas, são muito baixas e não compatíveis com as taxas obtidas na formação de hidrogênio. Pode-se concluir então que a formação de coque é bastante severa nesse sistema.



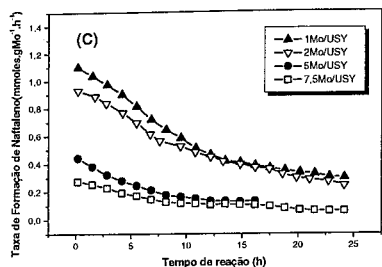


Figura 7. Evolução de eteno (A), benzeno (B) e naftaleno (C) durante a reação para as amostras de catalisador contendo diferentes teores de Mo.

A seletividade aos diferentes hidrocarbonetos é apresentada na Figura 8 para a reação sobre o catalisador 2Mo/USY.

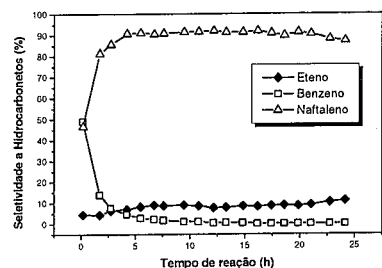


Figura 8. Seletividade a hidrocarbonetos na reação de metano sobre o catalisador 2Mo/USY.

A partir dos resultados obtidos de seletividade a produtos hidrocarbonetos, pode-se observar que nos instantes iniciais da reação são obtidos como produtos o benzeno e o naftaleno em quantidades quase equimoleculares, em seguida a seletividade a naftaleno alcança quase a totalidade dos produtos formados. A seletividade a eteno (considerado como intermediário da reação) permanece baixa ao longo de toda a reação. Esse perfil de formação de produtos se aproxima bastante da reação homogênea, não catalisada, o que corrobora com a afirmação de BORRY III (13) de que o catalisador a ser utilizado nesta reação deve ser capaz de restringir o crescimento de cadeia de forma a ter rendimentos superiores aos obtidos na reação homogênea, além de ser estável nas condições severas de redução/carburação da reação de pirólise do metano.

Conclusões

A utilização do catalisador Mo/USY na reação de acoplamento não oxidativo do metano não possibilitou a obtenção de maior geração de etileno e hidrocarbonetos

alifáticos. Foi observada forte interação das espécies de Mo com a zeólita evidenciada pela redução de área específica BET, aparecimento de bandas de absorção no IR características de Al fora da rede cristalina e redução da intensidade dos picos de DRX, sugerindo redução na cristalinidade. Com a introdução de Mo houve um decréscimo da concentração dos sítios ácidos de Brønsted dos catalisadores, medida por espectroscopia no IR com adsorção de piridina. A boa dispersão das espécies de Mo e a forte interação com a zeólita foram responsáveis por um deslocamento para temperaturas próximas de 1000K da etapa de redução/carburação para formação da espécie ativa β -Mo₂C suportado na zeólita USY. A zeólita USY não se mostrou um bom suporte para o sistema estudado, a formação de coque foi bastante intensa, com perfil de formação de produtos similar à reação homogênea não catalisada. Para a reação de pirólise do metano há necessidade de um catalisador bifuncional que além de ser capaz de ativar o metano, seja capaz de direcionar a etapa de crescimento de cadeia.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da CAPES, PETROBRAS e FCCSA. Agradecem, também, ao INT pela utilização da unidade catalítica e pelas análises de FTIR.

Referências Bibliográficas

1. Y. Shu, M. Ichikawa *Catalysis Today*, **2001**, *71*, 57.
2. J. Lunsford *Catalysis Today*, **2000**, *63*, 165.
3. L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu *Catalysis Letters*, **1993**, *21*, 35.
4. Y. Xu, L. Lin *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *188*, 53.
5. Y. Xu, X. Bao, L. Lin *Journal of Catalysis*, **2003**, *216*, 386.
6. J. C. Vedrine, P. Dejaive, E. D. Garbowski in *Catalysis by Zeolites*, B. Imelik *et al*, Ed.; **1980**, *29-37*.
7. I. Kiricsi, H. Förster, G. Tasi *Chemical Reviews*, **1999**, *99*, 2085.
8. C. A. Emeis *Journal of Catalysis* **1993**, *141*, 347.
9. J. S. Lee *Journal of Catalysis*, **1987**, *106*, 125.
10. R. Cid, F. J. Gil Lambias, J. L. G. Fierro, A. López Agudo, J. Villaseñor *Journal of Catalysis*, **1984**, *89*, 478.
11. E. F. Sousa-Aguiar, V. L. D. Camorim, F. M. Z. Zotin, R. L. C. Santos *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, *25*, 25.
12. R. W. Borry III, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia *Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, *103*, 5787.
13. R. W. Borry III, E. C. Lu, Y. H. Kim, E. Iglesia in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Palmiana *et al*, Ed., Elsevier Science B. V. **1998**, Vol. 119-410.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Catalisadores bifuncionais a base de platina suportada em óxidos do tipo WO_x-ZrO₂: síntese e determinação das propriedades superficiais.

Anne M. Garrido Pedrosa^{1*}, Dulce M. A. Melo¹, Marcelo J. B. Souza², Antonio S. Araújo¹, Marcus A. F. Melo² e S. Alves- Jr³.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, CP 1662, 59078-970, Natal, RN. *E-mail: anmemp@yahoo.com

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 59078-970, Natal, RN.

³Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, Recife, PE.

Resumo-Abstract

Catalisadores bifuncionais de platina suportada em óxidos do tipo WO_x-ZrO₂ foram preparados via impregnação sucessiva dos precursores de tungstênio e de platina sobre a fonte do suporte. Após calcinações a 600, 700 e 800 °C os catalisadores foram caracterizados por TG, DTA, DRX, Raman, MEV e adsorção de nitrogênio. Os perfis de redução dos metais foram determinados por RTP. As análises termogravimétrica e térmica diferencial dos precursores foram bastante úteis na determinação da temperatura de calcinação das amostras. Os difratogramas de raios-X revelaram a presença das fases tetragonal e monoclinica do ZrO₂ como também a presença da fase WO_x. Os espectros Raman confirmaram a presença da fase WO_x. A área superficial obtida pelo método BET dos catalisadores está na faixa de 40-80 m² g⁻¹. Foram observados picos de redução a altas temperaturas os quais estão relacionados com a redução do WO_x.

Bifunctional catalysts of the platinum supported on oxides WO_x-ZrO₂ type were prepared by success impregnation of the tungsten and platinum precursors on source of support. After calcinations at 600, 700 and 800 °C the catalysts were characterized by TG, DTA, DRX, Raman, SEM and nitrogen adsorption. The profile of metals reduction were determined by TPR. Thermogravimetric and differential thermal analysis of the precursors were particularly useful in establishing the calcination temperature of the samples. X-ray diffractogram revealed the presence of tetragonal and monoclinic phases of the ZrO₂ as also the presence of WO_x phase. The Raman spectra confirmed the presence of the WO_x phase. The surface area obtained by BET method of the catalysts is in the range of the 40-80 m² g⁻¹. It was observed reduction peaks at high temperatures that were related with the reduction of WO_x.

Introdução

Sólidos ácidos a base de zircônio tem atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos devido a sua habilidade para catalisar uma grande variedade de reações tais como craqueamento, alquilação e isomerização (1-2). Entre os vários sistemas suportados em zircônio, os catalisadores baseados em óxidos de tungstênio têm sido estudados em reações de isomerização de n-parafinas (3-5). As propriedades catalíticas de óxidos do tipo WO_x-ZrO₂ nesta reação dependem muito do método de preparação. A principal influência do método de preparação é na dispersão apropriada e tipo de espécies ativas, na acidez do catalisador, nos diferentes tipos de

fases formadas e na área superficial. Métodos de síntese como impregnação, mistura mecânica, sol-gel e outros têm sido extensamente estudados na literatura para otimizar a preparação de óxidos com propriedades adequadas a diferentes finalidades (6). Neste catalisador, a criação de centros ácidos esta associada com as espécies WO_x adsorvidas na superfície do ZrO₂, com o tipo de fase do ZrO₂ obtida e com o método de síntese utilizado. Vários fatores influenciam no tipo de espécie WO_x adsorvida na superfície do ZrO₂, tais como o método de preparação, a concentração de tungstênio e a temperatura de calcinação (2,6). A natureza e estrutura das espécies de tungstênio superficiais dependem do teor de tungstênio inicial. Para carregamentos de tungstênio superficial

correspondente ao recobrimento da superfície maior do que a monocamada ($\geq 9\%$), as espécies de tungstênio superficiais são espécies poliméricas numa coordenação tetraédrica e octaédrica (as quais são depositadas no suporte, ZrO_2). Quando se aumenta o teor de tungstênio ($\geq 15\%$), além destas espécies ocorre a formação de cristaltos WO_3 . A alta atividade de catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 em reações de isomerização de n-parafinas é explicada devido a presença de espécies WO_x com simetria octaédrica. Em geral sabe-se que a adição de dopantes aniónicos a diversos suportes cria uma região adicional deficiente de elétrons a qual aumenta a força ácida de um sítio de Bronsted de uma superfície devido a melhorar a habilidade de grupos hidroxilas vizinhos em atuar como doadores de prótons. A influência da temperatura de calcinação nestas amostras esta diretamente relacionada com o tipo de fase do ZrO_2 obtida (2,6).

Os catalisadores mais utilizados para a isomerização de n-parafinas são os catalisadores bifuncionais a base de Pt em combinação com outro metal, tais como, Re, Ir, suportada em alumina ácida (7-10). O interesse em óxidos mistos para substituir a alumina ácida é devido à possibilidade deste tipo de catalisador bifuncional ter uma boa atividade e seletividade para essa de reação, ser estável, mais resistente ao envenenamento por enxofre e água, além de eliminar os problemas de corrosão.

Neste trabalho foi estudado o efeito da concentração de tungstênio e da temperatura de calcinação nas características finais dos catalisadores bifuncionais. Para esse propósito temos sintetizado e caracterizado catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 com diferentes concentrações de tungstênio e calcinado a diferentes temperaturas. As técnicas de DRX e Raman foram usadas para investigar as propriedades estruturais dos catalisadores. O perfil de redutibilidade do metal depositado no suporte foi estudado por redução por temperatura programada (RTP).

Experimental

Preparação e caracterização dos catalisadores

Os catalisadores bifuncionais foram preparados por impregnação sucessiva dos precursores de tungstênio e platina sobre a fonte do precursor do suporte. Foram utilizados como precursores o paratungstato de amônio (ATP), o hidróxido de zircônio e o cloreto de platina. O procedimento consistiu em preparar uma solução aquosa de ATP com concentração de tungstênio de 10, 15 e 20%, a qual foi posteriormente adicionada ao precursor sólido de zircônio. O sistema foi mantido sob agitação a $70^\circ C$ por 1 hora a $pH = 6$. Em seguida foi adicionado uma solução contendo 1% de platina e subsequente secagem. Essas amostras precursoras foram calcinadas a 600, 700 e $800^\circ C$ com uma razão de aquecimento de 10

$^\circ C \text{ min}^{-1}$ por 1 hora. As amostras calcinadas contendo 10, 15 e 20% de tungstênio foram classificadas como PWZ10, PWZ15 e PWZ20, respectivamente. Os catalisadores bifuncionais foram caracterizados por DRX (Shimadzu XRD-6000), Raman (Jobin-Yvon Ramanor U-1000), TG/DTA (Perkin-Elmer TGA-7 e DTA-1700), MEV (Philips XL-30 ESEM) e adsorção de nitrogênio (Quanta Chrome NOVA 2000). O catalisador bifuncional foi caracterizado por redução por temperatura programada. Os experimentos foram realizados em uma em uma termobalança, utilizando-se atmosfera de H_2 como gás redutor, faixa de temperatura de 100 a $900^\circ C$ e razão de aquecimento de $20^\circ C \text{ min}^{-1}$.

Resultados e Discussões

As curvas TG e DTA dos materiais não calcinados foram obtidas com o objetivo de determinar a melhor temperatura para calcinação dos materiais precursores obtido na síntese. De acordo com os resultados das curvas TG (Figura 1) a completa decomposição dos precursores ocorre na faixa de 30 a $550^\circ C$ seguida pela formação do PtO/WO_x-ZrO_2 . Os materiais precursores perdem cerca de 20% de sua massa inicial nessa faixa de temperatura. A decomposição dos precursores foi caracterizada nas curvas DTA (Figura 2) por um pico endotérmico a aproximadamente $150^\circ C$. A cristalização do material PtO/WO_x-ZrO_2 foi evidenciada na curva DTA por dois picos exotérmico a aproximadamente 370 e $500^\circ C$.

De acordo com os resultados da análise térmica dos materiais calcinados, não foram observados eventos de perda de massa significativos nas curvas TG, nem eventos de transição de fase da zircônia (tetragonal para monoclinica e vice versa) nas curvas DTA. De acordo com os resultados DRX ocorreu uma pequena variação da fração da zircônia tetragonal na amostra, ou seja, uma pequena variação das fases. Como a variação foi pequena ela não foi detectada nas curvas DTA.

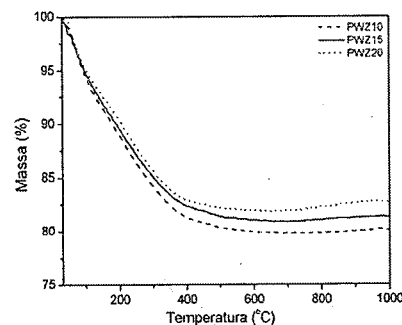


Figura 1. Curvas TG dos óxidos Pt/WO_x-ZrO_2 não calcinados com diferentes concentrações de tungstênio.

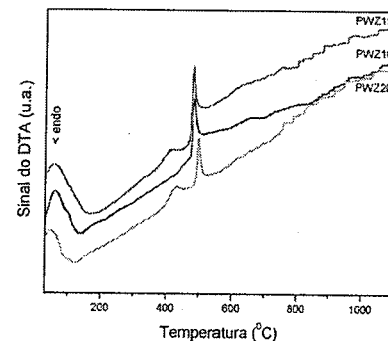


Figura 2. Curvas DTA dos óxidos Pt/WO_x-ZrO_2 não calcinados com diferentes concentrações de tungstênio.

Nas Figuras 3, 4 e 5 podem ser vistos os difratogramas de raios-X dos catalisadores bifuncionais PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 600 , 700 e $800^\circ C$. Os difratogramas de raios-X dos pós não calcinados revelaram a presença de um material amorfo. A formação de fases cristalinas foi observada em todos os pós calcinados a 600 , 700 e $800^\circ C$. Os difratogramas de raios-X das amostras PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinadas a diferentes temperaturas exibiram os principais picos característicos das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) do ZrO_2 com $2\theta = 28.2$ (m); 30.2 (t); 31.4 (m). Outras reflexões também foram observadas embora algumas estejam sobrepostas com as do WO_3 . A presença do WO_3 somente foi detectada nas amostras contendo 15 e 20% de tungstênio. Resultados similares também foram observados por outros trabalhos (11-12). A estrutura WO_3 foi caracterizada nas amostras PWZ15 e PWZ20 por picos com $2\theta = 23.1^\circ$, 23.6° e 24.3° . Esse triplete é característico dos óxidos WO_3 (13).

A fração de zircônia tetragonal foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$X_t(\%) = 100 \cdot \alpha \cdot I_t / (I_m + \alpha \cdot I_t)$$

onde: X_t = fração de zircônia tetragonal; $\alpha = 0,81$; I_t = Intensidade integrada do pico (101) da zircônia tetragonal; I_m = Soma das intensidades integradas dos picos (11-1) e (111) da zircônia monoclinica.

Os resultados da fração de zircônia tetragonal e monoclinica podem ser vistos na Tabela 1. De acordo com estes resultados observa-se que nos catalisadores calcinados a 600 e $700^\circ C$ com o aumento da concentração de tungstênio há uma pequena diminuição da fração de zircônia tetragonal. Isso pode estar relacionado com o aparecimento e aumento dos cristaltos WO_3 (13). Por outro lado, nas amostras calcinadas a $800^\circ C$ o que se observa é um comportamento inverso. Já

quando se varia a temperatura de calcinação e mantem-se uma mesma concentração de tungstênio o que se observa é que não há uma relação direta entre temperatura de calcinação e concentração de tungstênio nas amostras.

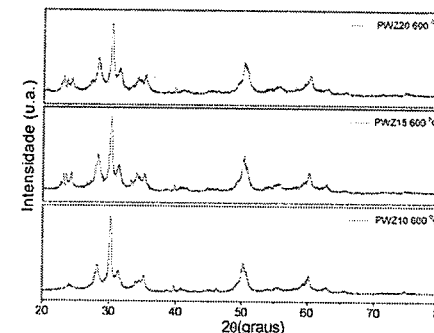


Figura 3. DRX para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a $600^\circ C$.

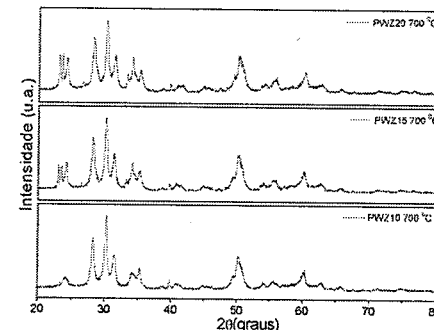


Figura 4. DRX para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a $700^\circ C$.

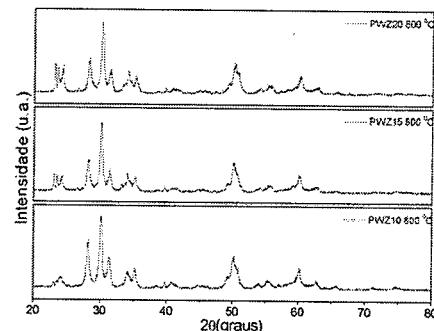


Figura 5. DRX para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a $800^\circ C$.

Tabela 1. Características dos catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a diferentes temperaturas.

Catalisadores	T _{calc.}	Z _t (%)	Z _m (%)	SSA (m ² g ⁻¹)
PWZ10		47,63	52,37	76,6
PWZ15	600 °C	43,57	56,43	70,4
PWZ20		40,79	59,21	67,6
PWZ10		39,01	60,99	59,8
PWZ15	700 °C	39,01	60,99	50,6
PWZ20		38,02	61,98	47,3
PWZ10		41,50	58,50	51,7
PWZ15	800 °C	49,18	50,82	42,3
PWZ20		51,70	48,30	46,9

Na Figura 6 podem ser vistos os espectros Raman dos catalisadores bifuncionais PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados 700 °C como representativos dos demais da serie e na Tabela 2 podem ser vistas as principais atribuições das bandas de todos os catalisadores. As bandas a aproximadamente 800, 700, 320 e 260 cm⁻¹ observada nos espectros dos catalisadores PWZ15 e PWZ20 pode ser atribuída aos cristallitos WO₃ (12, 14). A banda observada a 612 cm⁻¹ pode ser atribuída a zircônia tetragonal, enquanto que a observada a 471 cm⁻¹ pode ser atribuída a zircônia monoclinica. Uma outra banda observada a 167 cm⁻¹ pode ser atribuída a zircônia monoclinica. A amostra PWZ10 calcinada a diferentes temperaturas não mostrou bandas referentes aos cristallitos WO₃. De acordo com os resultados obtidos por DRX, as amostras com 10 % de tungstênio não exibiram a fase WO₃. Nas amostras PWZ10 o tungstênio apresenta-se como espécies poliméricas numa coordenação tetraédrica e octaédrica as quais não são cristalinas. Como estes espectros também não apresentaram uma boa resolução não foi possível a sua completa interpretação.

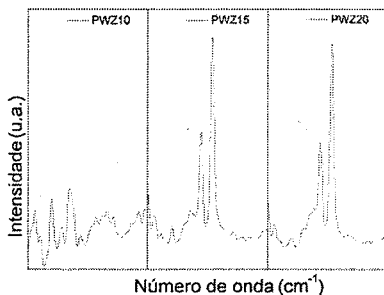


Figura 6. Espectros Raman para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 700 °C.

Tabela 2. Principais bandas observadas (cm⁻¹) para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a diferentes temperaturas.

Catalisadores	T _{calc.}	Atribuições		
		ν _{W-O-W}	ν _{Zt}	ν _{Zm}
PWZ10		-	-	-
PWZ15	600 °C	805; 700	612	471
PWZ20		804; 702	610	473
PWZ10		-	-	-
PWZ15	700 °C	807; 704	609	470
PWZ20		809; 701	611	475
PWZ10		-	-	-
PWZ15	800 °C	803; 706	610	472
PWZ20		800; 703	614	470

A Figura 7 mostra micrografias eletrônicas de varredura para as amostras PWZ10 (a), PWZ15 (b) e PWZ20 (c) calcinadas a 700 °C. Em geral para todas as amostras foram observados uma não uniformidade de partículas com tamanhos médios de 10 μm. Essa distribuição de tamanho de partículas pode ser atribuído ao método de preparação e a temperatura de calcinação utilizada.

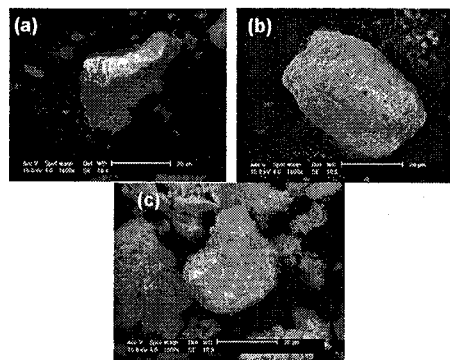


Figura 7. MEV para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 700 °C.

Os resultados da área total (Tabela 1) indicaram que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na área superficial BET. Embora a concentração de tungstênio tenha uma menor influencia na área superficial BET do que a temperatura de calcinação, também foi observado uma diminuição no valor da área com o aumento do teor de tungstênio. Neste

caso, isto pode estar relacionado com a diminuição da fração da zircônia tetragonal.

As Figuras 8 a 10 mostram o perfil de redução por temperatura programada para as amostras com diferentes teores de tungstênio e calcinada a diferentes temperaturas. De acordo com os perfis RTP mostrados nas Figuras as amostras em estudo mostraram um pico de redução não muito bem definido a baixas temperaturas (~150 °C) o qual pode ser atribuído a redução da platina (6, 14). A baixa temperatura de redução da platina indica uma baixa interação metal-suporte (14). Os perfis RTP para todos os catalisadores também exibiram dois picos a altas temperaturas com máximos a aproximadamente 670 e 780 °C, os quais estão relacionados com a redução do WO₃. Gregório e colaboradores (6) estudaram os perfis de redução do WO₃ suportado em ZrO₂. Estes autores observaram que o perfil de redução do WO₃ no sistema WO₃-ZrO₂ preparado por eles era dependente do carregamento de tungstênio. No caso das amostras sintetizadas neste trabalho também temos observado uma relação entre o perfil de redução e o carregamento de tungstênio. Para as amostras PWZ10 calcinadas a 600 e 700 °C foram observados dois intensos picos de redução atribuídos a redução da espécie WO₃ mono ou polimericamente coordenada ao suporte. Quando se aumenta o teor de tungstênio de 10 para 15 e 20 % (amostras PWZ15 e PWZ20), o que se observa é uma nítida separação destes dois picos de redução do WO₃ em um intenso pico e um outro de menor área e extensão. O intenso pico de redução mostrado nas amostras PWZ15 e PWZ20 calcinados a 600 e 700 °C são atribuídos à redução das espécies de tungstênio octaedralmente coordenadas, enquanto que o pico mostrado a aproximadamente 830 °C nestas amostras é atribuído a redução dos cristallitos WO₃. A amostra PWZ10 calcinada a 800 °C exibiu um comportamento um pouco diferente das demais com mesmo carregamento de tungstênio.

O efeito da temperatura de calcinação no perfil de redução da platina e do tungstênio também pode ser observado nas Figuras 8 a 10. Quando se aumenta a temperatura de calcinação, o que se observa é uma diminuição na área e definição do pico de redução da platina. Isto pode estar relacionado com a sinterização da platina quando se aumenta a temperatura de calcinação ou ainda com uma migração dos cristallitos de platina para locais inacessíveis da estrutura da zircônia (o que dificultaria a redução). Por outro lado, também se observa o aparecimento de um largo pico entre 350-450 °C quando se aumenta a temperatura de calcinação. Segundo Vaudagna e colaboradores (14), picos de redução a temperaturas superiores a 300 °C em amostras do tipo WO₃-ZrO₂ são atribuídos a redução do WO₃. Neste trabalho, só temos observado o aparecimento deste pico nas amostras contendo mais de 10 % de tungstênio. E de acordo com os dados DRX também só observamos o aparecimento de cristais WO₃ nas amostras com mais de

10 % de tungstênio. Um outro efeito que a temperatura de calcinação exerce sobre as amostras está relacionado com a temperatura de início da redução do WO_x. Como se pode observar, em geral, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na temperatura de início de redução do WO_x.

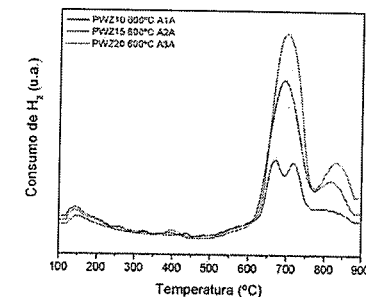


Figura 8. Perfil RTP para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 600 °C.

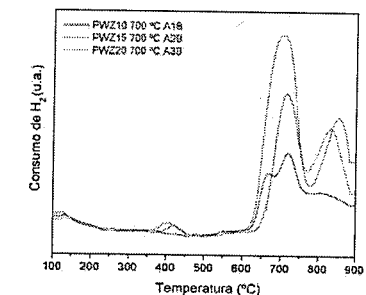


Figura 9. Perfil RTP para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 700 °C.

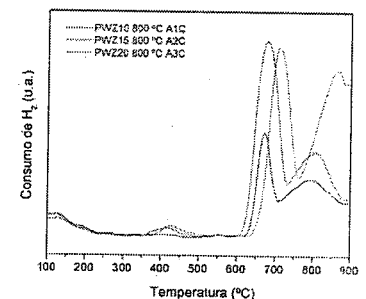


Figura 10. Perfil RTP para os catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 calcinados a 800 °C.

Conclusões

Catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ foram preparados e caracterizados. Os difratogramas de raios-X mostraram que nos catalisadores em estudo co-existem as fases tetragonal e monoclinica do ZrO₂ como também a fase WO_x. Esta apenas foi observada nas amostras com concentração de tungstênio acima de 10%. Também foi observado que em geral a concentração de tungstênio na amostra influencia na fração da zircônia tetragonal. Os espectros Raman exibiram as principais bandas características da fase WO_x, como também das fases tetragonal e monoclinica do ZrO₂. Os resultados das análises TG/DTA dos catalisadores calcinados indicaram que estes apresentam uma boa estabilidade térmica e estrutural na faixa de temperatura de 30 a 900 °C. A área superficial BET dos catalisadores está na faixa de 40-80 m² g⁻¹. Em geral, a área superficial BET diminui com o aumento da temperatura de calcinação e da concentração de tungstênio. Os perfis de redução dos metais mostraram um pico para redução da platina a baixas temperaturas e dois picos de redução a altas temperaturas os quais estão relacionados com a redução das espécies WO_x formadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo (MCT/MME/PRH/ANP-30) e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. G. Larsen; E. Lotero; S. Raghavan; R.D. Parra; C.A. Querini. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 139, 201.
2. K. Arata; M. Hino. *Mater. Chem. Phys.* **1990**, 213, 26.
3. A. Miyaji; T. Okuhara. *Catal. Today.* **2003**, 43, 81.
4. A. Miyaji; T. Echizen; L. Li; T. Suzuki; Y. Yoshinaga; T. Okuhara. *Catal. Today.* **2002**, 291, 74.
5. S. Rossi; G. Ferraris; M. Valigi; D. Gazzoli. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, 173, 231.
6. F. D. Gregório; V. Keller. *J. Catal.* **2004**, 45, 225.
7. R. M. Jao; L. J. Leu; J. R. Chang. *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, 135, 301.
8. K. Tanabe; W. F. Hölderich. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 181, 399.
9. A. Chica; A. Corma. *J. Catal.* **1999**, 187, 167.
10. L. A. M. Pontes; M. C. Rangel; M. J. Medes. *Anais Assoc. Bras. Quím.* **1999**, 48 (3), 169.
11. J. G. Santiesteban; J. C. Vartuli; S. Han; R. D. Bastian; C. D. Chang. *J. Catal.* **1997**, 168, 431.
12. S. R. Vaudagna; R. A. Comelli; N. S. Figoli. *J. Catal.* **1997**, 265, 164.
13. F. Figueras; J. Palomeque; S. Loidant; C. Feche; N. Essayem; G. Gelbard. *J. Catal.* **2004**, 25, 226.

14. S. R. Vaudagna; S. A. Canavese; R. A. Comelli; N. S. Figoli. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 168, 93.



Conversão de Moléculas Nitrogenadas sobre Nanopartículas de RuS₂ encapsuladas em Zeólita Y: Distribuição de Produtos e Atividade Catalítica

Jose Luiz Zotin^{1*}, Martine Cattenot², Jean-Louis Portefaix², Michele Breyse³

1 - PETROBRAS S.A. – CENPES – Cidade Universitária – Qd. 7 – Ilha do Fundão – 21949-900 – Rio de Janeiro
E-mail: zotin@petrobras.com.br

2 – Institut de Recherches sur la Catalyse – CRNS – 2 Ave. Albert Einstein – 69626 – Villeurbanne Cedex – França

3 – Lab. de Reactivité de Surface, UMR CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252 Paris – França

Resumo-Abstract

Nanopartículas de sulfeto de rutênio encapsuladas em zeólitas Y têm-se mostrado muito ativas para as reações de hidrogenação de aromáticos e hidrodensnitrogenação. A atividade de nanopartículas de sulfeto de rutênio encapsuladas em zeólitas de diferentes acidez foram estudadas na conversão de quinolina e dietililanilina (DEA) e comparada com o desempenho de catalisadores convencionais à base de sulfetos de NiMo. Catalisadores à base de RuS₂ seguem o mesmo caminho reacional que os catalisadores à base de MoS₂ e são muito ativos para as etapas de hidrogenação destas reações, em particular na conversão da DEA. Na conversão da quinolina, a quebra da ligação C-N é a etapa limitante nos catalisadores à base de RuS₂. A acidez da zeólita tem uma forte influência nas propriedades de hidrogenação de tais catalisadores, provavelmente induzindo a formação de partículas de RuS₂ deficientes em elétrons no interior da zeólita.

Ruthenium sulfide nanoparticles encaged in Y zeolites have been proven to be very active for aromatic hydrogenation and hydrodenitrogenation reactions. The activity of ruthenium sulfide clusters encaged in Y zeolites of different acidities for the conversion of quinoline and diethylaniline (DEA) was studied and compared to conventional NiMo/alumina catalysts. RuS₂ based catalysts follows the same reaction pathways of MoS₂ based catalysts and were very active for the hydrogenation steps of these reactions, specially for DEA conversion. For quinoline conversion, C-N bond breaking is the limiting step on RuS₂ based catalysts. The zeolite acidity has a strong influence in the hydrogenation properties of such catalysts, probably by inducing electron deficient RuS₂ particles inside the zeolite structure.

Introdução

A remoção de compostos nitrogenados de correntes de petróleo tem a função de melhorar as propriedades do produto final, principalmente cor e estabilidade à formação de gomas e depósitos, bem como proteger catalisadores de outros processos susceptíveis ao envenenamento por compostos nitrogenados, como os catalisadores metálicos e ácidos. Os catalisadores à base de sulfetos de Mo ou W, promovidos com Ni e suportados em alumina são os mais empregados industrialmente para esta aplicação.

Vários estudos têm mostrado o potencial de outros sulfetos de metais de transição para reações de hidrotreatamento (1,2).

Em 1986, Harvey e Matheson (3) mostraram que RuS₂ suportados em zeólitas Y eram excelentes catalisadores para a hidrodensnitrogenação (HDN) da quinolina. Além disso, descobriram a existência de um

efeito de sinergia quando empregados em leitos mistos (1:1) com catalisador convencional NiMo/alumina. Zotin et alii (4) mostraram que, para catalisadores RuS₂/KY, este efeito de sinergia estava presente tanto para as etapas de hidrogenação como de hidrogenólise na conversão de compostos nitrogenados como a quinolina e 2,4 dietililanilina (DEA). O efeito de sinergia nas etapas de hidrogenação foi atribuído ao *spill-over* de hidrogênio ativado no sulfeto de rutênio sobre o catalisador NiMo ao passo que nas etapas de hidrogenólise prevalecia um mecanismo bifuncional, com o catalisador RuS₂/zeólita Y aportando uma maior atividade de hidrogenação e o NiMo uma maior atividade de hidrogenólise, uma vez que estas etapas são consecutivas na conversão de compostos nitrogenados aromáticos. Este efeito de sinergia não é observado quando o sulfeto de rutênio está suportado em outro sólido como alumina(5), indicando que a

propriedades particulares para estas reações.

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão revela que nanopartículas de RuS₂ homogeneamente dispersas no interior das cavidades zeolíticas estão presentes nestes catalisadores. Estudos de EXAFS indicaram que estas nanopartículas eram constituídas de um núcleo de sulfeto de rutênio com átomos de rutênio reduzido na sua superfície (6).

Catalisadores à base de RuS₂/zeólita Y se mostraram também muito ativos na hidrogenação da tetralina. A atividade de hidrogenação de aromáticos destes catalisadores é fortemente influenciada pela acidez da zeólita Y a qual leva à formação de partículas de RuS₂ eletrodeficientes, responsáveis pela maior atividade destes catalisadores (7).

Embora vários trabalhos tenham sido publicados a respeito da aplicação destes catalisadores em HDN, na maioria das vezes o foco estava voltado para o efeito de sinergia discutido anteriormente. Neste trabalho, retoma-se o estudo da conversão de compostos nitrogenados em catalisadores à base de RuS₂ dispersos em zeólita Y com o objetivo de melhor compreender o efeito da acidez do suporte na atividade e na distribuição de produtos de reação de compostos nitrogenados como a quinolina e a DEA.

Experimental

Catalisadores.

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades dos catalisadores empregados. A zeólita KY foi preparada à partir de uma zeólita NaY (Union Carbide - LZ-Y52) através de duas trocas iônicas sucessivas com solução 1 M de KNO₃ a 353 K durante 24h. A amostra KUSY foi preparada a partir de uma zeólita HUSY (Conteka - CBV 712) pelo mesmo procedimento. Antes do uso, a amostra HUSY foi calcinada a 803 K ao ar.

O rutênio foi introduzido nas zeólitas através de troca iônica com [Ru(NH₃)₆]Cl₃ (Johnson Matthey), seguido de lavagem com água e secagem a 393 K durante uma noite. Os catalisadores não foram calcinados a fim de evitar a formação de óxidos voláteis de rutênio.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores Ru/zeólita Y

Catalisador	Ru (%m/m)	K (%m/m)	Razão Si/Al	
			Total	Rede ^a
Ru/KY	3,3	10,0	2,6	2,4
Ru/HUSY	1,9	0	5,7	12
Ru/KUSY	1,8	0,8	5,8	12

a - determinada por RMN do estado sólido

Os menores teores de Ru nos catalisadores preparados com a zeólita desaluminizada são consequência da elevada razão Si/Al do suporte, limitando a quantidade de metal possível de ser introduzida por troca iônica. A mesma justificativa se aplica ao baixo teor de K nesta amostra, além do fato

troca com rutênio.

Os catalisadores preparados com zeólitas desaluminizadas apresentam uma razão Si/Al de rede superior à global, indicando a presença de espécies de alumina fora da rede. Estes catalisadores também apresentaram mesoporos, consequência do processo de desaluminização da zeólita.

Um catalisador convencional de HDT à base de NiMo/alumina, contendo 16,5% m/m de MoO₃ e 3,2 %m/m de NiO foi empregado como referência neste estudo.

Caracterização dos catalisadores

A caracterização da fase ativa destes catalisadores foi descrita anteriormente (6-8) através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM), redução em temperatura programada (TPR) e espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS). A acidez foi avaliada através da reação de craqueamento do iso-octano.

Atividade Catalítica

A medida de atividade para a conversão da 2,6 dietililanilina (DEA) e da quinolina foi conduzida em reator tubular de leito fixo operando em fase gasosa a 6,0 MPa de pressão total. Os catalisadores foram sulfetados *in-situ* a 673 K utilizando-se dimetildissulfeto (DMDS) diluído em n-heptano.

A conversão dos compostos nitrogenados foi conduzida em presença de H₂S, obtido *in-situ* através da decomposição de DMDS, de forma a manter o catalisador sulfetado. As pressões parciais dos reagentes para ambas as reações são mostradas na Tabela 2. A atividade para a conversão de DEA foi obtida com uma carga isenta de quinolina de forma a evitar o efeito de inibição por esta molécula mais básica. A conversão da quinolina foi obtida com uma carga na qual este reagente estava presente numa relação molar de 0,3 em relação à DEA. As taxas foram determinadas utilizando-se um modelo de primeira ordem. Os testes de medida de atividade de HDN da DEA foram realizados a 593 K e os de conversão da quinolina a 623 K.

Tabela 2. Pressões parciais (MPa) dos reagentes nos tests de medida de atividade de HDN da DEA e da quinolina.

Composto	DEA pura	DEA + Quinolina
H ₂	5,71	5,71
n-C ₇	0,057	0,057
H ₂ S ^a	0,11	0,11
CH ₄ ^a	0,11	0,11
DEA	0,0036	0,0036
Quinolina		0,0011

a - supondo decomposição total do DMDS

Resultados

Caracterização dos catalisadores.

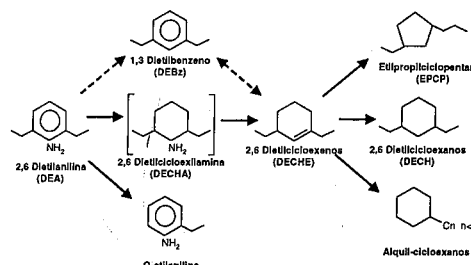
Em trabalhos anteriores(6,8), estes catalisadores foram exaustivamente caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, EXAFS e TPR. Mostrou-se que a fase ativa, independente da zeólita empregada, é

constituída de pequenas partículas esféricas de rutênio sulfetado, da ordem de 1 nm, homogeneamente dispersas na estrutura das zeólitas. A razão S/Ru encontrada foi de cerca de 1,7, inferior ao valor estequiométrico para o RuS₂. Com base nos resultados de EXAFS, foi proposto que estas partículas são constituídas de uma fase tipo sulfeto de rutênio contendo superficialmente pequenos domínios de rutênio metálico.

A acidez destes catalisadores foi determinada pela reação de hidrocraqueamento do iso-octano(8), tendo se observado a seguinte ordem de atividade: Ru/HUSY > Ru/KUSY >> Ru/KY. Nestes testes foram tomadas precauções de forma a se garantir que a atividade medida não estivesse influenciada pela diferença de atividade de hidrogenação entre os catalisadores e fosse, assim, representativa da acidez dos mesmos.

Conversão da DEA.

O HDN da DEA foi estudado por diversos autores (9,10); de uma forma geral, o esquema reacional proposto para esta molécula é o apresentado no esquema 1. Os principais produtos da conversão da DEA são dietilcicloexenos (DECHE), dietilcicloexanos (DECH), dietilbenzenos (DEBz), alquililanilinas, C1 a C3-cicloexanos e alquilociclopentanos. De forma a simplificar a análise da distribuição de produtos, os produtos foram agrupados em cinco grupos diferentes: olefinas (principalmente DECHE), saturados (DECH), craqueamento (C1 a C3-cicloexanos), aromáticos (DEBz) e isomerização (etil-dimetil-cicloexanos e C5-ciclopentanos)



Esquema 1. HDN da DEA

Na Figura 1 são comparadas as distribuições de produtos de reação da DEA em função da conversão do reagente, comparando-se os resultados dos

catalisadores Ru/zeólita com os obtidos para um catalisador convencional NiMo/alumina.

De forma geral, a distribuição de produtos indica claramente a formação de DECHE apresenta um comportamento característico de produto primário de reação. Estas olefinas são formadas provavelmente a partir da decomposição da dietilcicloexilamina (DECHA), intermediário que não é, entretanto, observado entre os produtos de reação, indicando que a etapa limitante é a saturação do ciclo aromático da DEA. As outras famílias de compostos apresentam um comportamento de produtos secundários (tangente nula para baixas conversões), exceto para a formação de aromáticos no catalisador NiMo/alumina. Segundo alguns autores(1,11), nestes catalisadores os alquilbenzenos seriam formados por hidrogenólise da ligação C_{sp2}-N, em uma rota paralela à saturação do ciclo aromático das anilinas. Para outros autores(12,13), a saturação do ciclo aromático deve preceder a quebra da ligação C-N e os aromáticos seriam formados pela desidrogenação dos intermediários olefinicos formados. Assim, os resultados obtidos indicam que, para o catalisador NiMo/alumina, os aromáticos são formados por rota de hidrogenólise enquanto que nos catalisadores Ru/zeólita são formados via desidrogenação das olefinas.

A presença de quantidades importantes de olefinas entre os produtos de reação indica que a quebra da ligação C-N se produz por um mecanismo tipo eliminação (E2), uma vez que os outros mecanismos propostos para esta reação, substituição nucleofílica(12) e mecanismo de Laine(14), conduzem a produtos saturados.

Os catalisadores Ru/zeólita apresentam uma maior seletividade para a formação de olefinas, quando comparado com o catalisador NiMo/alumina. Considerando-se que os catalisadores à base de rutênio são mais ativos para a conversão da DEA (ver tabela 3), este comportamento parece insólito pois, normalmente, se considera que a saturação de uma olefina é uma reação mais fácil que a de um aromático. Isto pode ser consequência de uma adsorção mais forte da anilina sobre a fase ativa, inibindo a adsorção da olefina formada. Comportamento similar foi observado em outras reações de HDN (15).

Como esperado, a distribuição de produtos saturados segue uma tendência inversa à observada para os produtos olefinicos. Os produtos de craqueamento são maiores para os catalisadores preparados com zeólita USY, comparados com Ru/KY, principalmente para conversões de DEA superiores a 70%. O catalisador NiMo/alumina apresenta uma conversão a produtos de craqueamento desprezível.

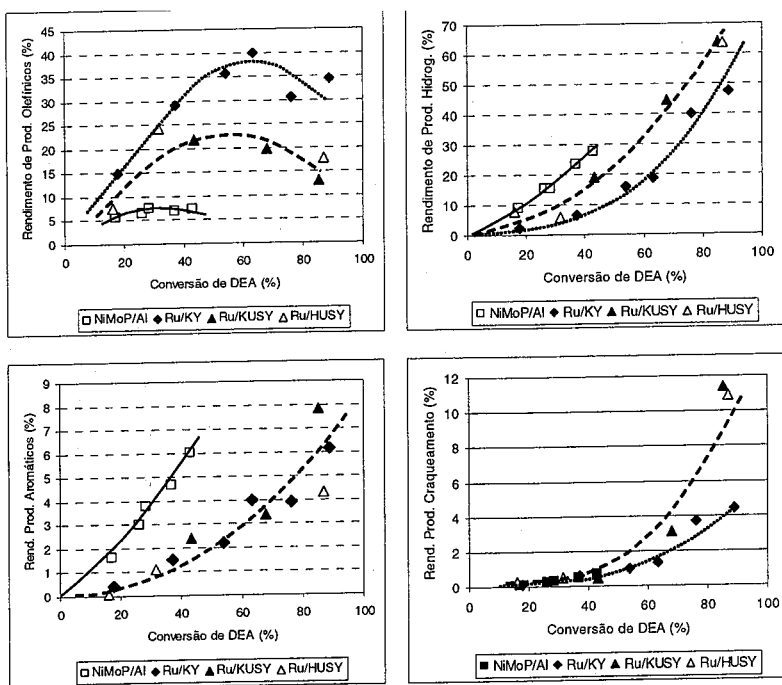


Figura 1. Distribuição de produtos de reação em função da conversão de DEA.

Tendo em vista que a acidez superficial de sulfetos é fraca, os produtos de craqueamento podem ser atribuídos à reação nos centros ácidos da zeólita, o que está coerente com a maior atividade de hidrocrackeamento do iso-octano obtida para os catalisadores preparados com USY.

Estes resultados indicam que o esquema reacional da conversão da DEA sobre catalisadores RuS₂/zeólita Y é similar ao discutido anteriormente para catalisadores NiMo/alumina, exceto pela formação de compostos aromáticos, uma vez que a hidrogenólise da ligação C_{sp2}-N não foi observada, de forma expressiva, nos catalisadores à base de rutênio sulfetado.

Na tabela 3 são apresentadas as atividades para conversão da DEA.

Inicialmente, constata-se que os catalisadores à base de sulfeto de rutênio são muito mais ativos que o catalisador NiMo/alumina para esta reação, como já relatado anteriormente (4). O emprego de zeólitas desalumizadas e mais ácidas favorece a atividade das pequenas partículas de sulfeto de rutênio para esta reação. A maior atividade do catalisador Ru/HUSY foi também observado em outras reações como a hidrogenação da tetralina e do tolueno(7) que, da mesma forma que a DEA, têm como primeira etapa a hidrogenação de um ciclo benzênico. Assim, a presença de sítios de Brønsted parece favorecer a

reação da DEA sobre catalisadores de Ru/zeólita Y uma vez que a escala de atividade para esta reação e de acidez são as mesmas.

Tabela 3. Atividade de Conversão da DEA

Catalisador	Conversão da DEA	
	Atividade Específica ^a	Atividade Intrínseca ^b
Ru/KY	561	175
Ru/KYd	688	382
Ru/HYd	1225	645
NiMo/alumina	45	4

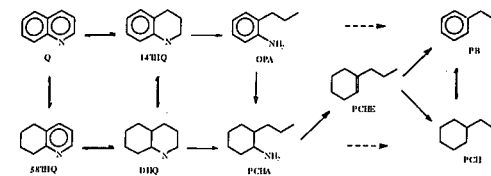
Atividades medidas a 593 K e calculadas considerando-se um modelo de primeira ordem.

a - (mol/g_{cat}.s).10³; b - (mol/g_{Ru}.s).10⁶

Conversão da Quinolina.

Para catalisadores NiMo/alumina sulfetados, é de certa forma consenso na literatura que a hidrodesnitrogenação da quinolina passa inicialmente pela saturação das estruturas aromáticas da molécula antes da quebra das ligações C-N (12,13), conforme mostrado no esquema 2. Nas condições empregadas neste trabalho, a hidrogenação da quinolina a 1,2,3,4-

tetra-hidroquinolina (1,4THQ) é rápida de forma que o grau de conversão do reagente foi calculado considerando-se o consumo destas duas moléculas.



Esquema 2. HDN da quinolina

Na tabela 4 são apresentadas as conversões de quinolina e o rendimento em produtos completamente desnitrogenados (HDN). As diferenças de atividade global entre os catalisadores são muito menores que as observadas para a conversão da DEA. De uma forma geral, os catalisadores Ru/zeólita são mais ativos que o NiMo/alumina quando se analisa a conversão global de quinolina. As diferenças mais pronunciadas aparecem na formação de produtos de HDN. Embora os catalisadores à base de rutênio apresentem uma maior atividade para a conversão da quinolina, conduzem a uma menor formação de produtos de HDN que o catalisador NiMo/alumina. A acidez parece favorecer a formação de produtos de HDN entre os catalisadores zeolíticos.

Tabela 4. Atividade de HDN da Quinolina

Catalisador	Conversão da Quinolina	
	Conversão (%)	Prod. HDN (%)
Ru/KY	91	9,6
Ru/KUSY	84	28,4
Ru/HUSY	89	25,4
NiMo/alumina	84	48,3

A distribuição de produtos de reação é apresentada na tabela 5. Os principais produtos de reação foram a 1,4THQ, 5,8THQ e a deca-hidroquinolina (DHQ), produtos oriundos da saturação dos ciclos aromáticos da quinolina e ainda contendo nitrogênio em sua estrutura. Os produtos de desnitrogenação foram essencialmente o propilcicloexano (PCH), propilcicloexeno (PCHE) e propilbenzeno (PBz). A presença de o-propililanina (OPA), oriunda da hidrogenólise da ligação C_{sp2}-N da 1 THQ foi também observada, principalmente para o catalisador NiMo/alumina.

Tabela 5. Distribuição de produtos de reação para a quinolina

Produto	Ru/KY	Ru/KUSY	Ru/HUSY	NiMo/alumina
PCH	2,7	7,3	6,6	31,3
PCHE	4,0	13,3	12,1	10,8
PBz	2,9	7,7	6,8	6,1
OPA	2,2	1,3	1,2	19,5
DHQ	73,6	48,0	53,4	8,4
5THQ	5,9	6,7	9,0	7,4
1THQ	8,7	15,8	11,0	16,5

Os catalisadores Ru/zeólita apresentam, para conversões globais similares à do catalisador NiMo/alumina, uma formação elevada de DHQ, a qual é inversamente proporcional à quantidade de produtos desnitrogenados formados. Isto indica que a taxa de hidrogenação dos ciclos aromáticos da quinolina é muito mais elevada que a hidrogenólise da ligação C-N, levando a uma acumulação de DHQ no meio reacional. A baixa formação de OPA confirma esta hipótese. No catalisador NiMo/alumina, tendo em vista que a formação da DHQ é a etapa limitante, este composto uma vez formado é rapidamente desnitrogenado.

Como observado anteriormente para a DEA, os catalisadores Ru/zeólita apresentam, proporcionalmente, uma maior formação de compostos olefínicos (PCHE) que completamente saturados (PCH).

Discussão

Fases metálicas altamente dispersas em zeólitas apresentam propriedades catalíticas e de adsorção sensivelmente diferentes daquelas preparadas sobre outros suportes.

A interpretação da influência da natureza da zeólita nas propriedades de catalisadores Ru/zeólita poderia estar perturbada por diferentes estados de dispersão do metal. No entanto, como observado anteriormente, os catalisadores obtidos apresentam partículas muito dispersas de tamanho inferior a 1 nm.

As duas moléculas nitrogenadas estudadas, embora apresentem como etapa inicial de sua transformação a hidrogenação de estruturas aromáticas, diferem no que se refere à estrutura eletrônica da molécula. Na quinolina, o par de elétrons do átomo de nitrogênio não participa do ciclo aromático e está disponível para se coordenar a sítios receptores de elétrons (ácidos ou metálicos). Isto poderia explicar as pequenas diferenças de atividade observadas para esta molécula em comparação com a DEA, onde o par de elétrons não está disponível para coordenação.

Na molécula de DEA, o caráter doador de elétrons do grupo amina e dos grupos etila intensificam a densidade eletrônica sobre o ciclo aromático. Verificou-se que os catalisadores mais ativos para a conversão desta molécula são os preparados sobre

zeólitas ácidas, o que mostra que os sítios ácidos participam, direta ou indiretamente, na ativação desta molécula.

Ou seja, o efeito promotor da acidez da zeólita sobre as pequenas partículas sulfeto de rutênio, observado anteriormente para reação de saturação de aromáticos como a tetralina e tolueno (7), também se verifica para uma molécula nitrogenada como a DEA. Neste estudo com compostos aromáticos, os catalisadores Ru/HUSY e Ru/KUSY foram sensivelmente mais ativos que a amostra Ru/KY e se propôs que as nanopartículas de sulfeto de rutênio, interagindo com sítios receptores de elétrons como os prótons da zeólita, apresentariam um caráter eletro-deficiente, favorecendo a adsorção da molécula aromática e, conseqüentemente, sua conversão. Efeito semelhante foi encontrado por Figueras et alii (16), que mostraram que catalisadores metálicos Pd/HY e Pd/CeY eram mais ativos que Pd/NaY para a hidrogenação do benzeno, o que foi atribuído à presença de partículas de paládio que, em interação com os prótons da zeólita ou os cátions trivalentes, se tornariam eletrodeficientes e assim mais ativas.

No caso da conversão da quinolina, este efeito é sensivelmente diminuído, provavelmente devido à forte inibição da quinolina e seus intermediários de reação sobre os sítios ativos do sulfeto de rutênio e/ou sobre os sítios ácidos da zeólita, neutralizando o efeito positivo destes sobre a atividade das nanopartículas de sulfeto de rutênio. Em testes com carga mista, contendo DEA e quinolina, esta inibe fortemente a conversão da anterior, sendo este efeito mais pronunciado quanto mais ácida for a zeólita utilizada como suporte(8).

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que o esquema reacional da DEA e quinolina sobre catalisadores RuS₂/zeólita Y é muito similar ao apresentado na literatura para catalisadores convencionais de HDT à base de sulfetos mistos de NiMo.

Na conversão da DEA, uma alta proporção de produtos olefinicos foi observada nos catalisadores Ru/zeólita, apesar da elevada atividade de hidrogenação, o que foi atribuído a uma forte adsorção destes intermediários nos sítios ativos do catalisador.

Esta maior atividade de hidrogenação é responsável pela maior proporção do intermediário decaidoquinolina na conversão da quinolina, quando comparado com o catalisador NiMo/alumina. Este por sua vez, é claramente mais ativo para a quebra da ligação C-N que os catalisadores Ru/zeólita. Isto faz com que, enquanto nos catalisadores NiMo/alumina a etapa limitante do HDN da quinolina seja a saturação da molécula, para os catalisadores Ru/zeólita a etapa limitante é a quebra da ligação C-N.

Os catalisadores RuS₂/zeólita foram sensivelmente mais ativos para a conversão da DEA, tanto mais

ativos quanto mais ácidos os catalisadores. Este resultado é comparável ao observado anteriormente para a hidrogenação de aromáticos e foi atribuído à presença de nanopartículas de sulfeto de rutênio nas cavidades zeolíticas que se tornam eletrodeficientes através da interação com os prótons do suporte, favorecendo as reações de hidrogenação.

Bibliografia

1. J.C. Afonso, Tese de Doutorado – Univ. Claude Bernard, Lyon, 1990
2. S. Eijsbouts, V.H.J. de Beer e R. Prins, *J. Catal.*, **1988**, 109, 217
3. T.G. Harvey e T. Matheson, *J. Catal.*, **1986**, 101, 253
4. J.L. Zotin, M. Cattenot, J.L. Portefaix, M. Breyse, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1995**, 104, 213
5. V. Kougionas, M. Cattenot, J.L. Zotin, J.L. Portefaix, M. Breyse, *Appl. Catal.*, **1995**, 124, 153
6. B. Morawek, G. Bergeret, M. Cattenot, V. Kougionas, C. Geantet, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, M. Breyse, *J. Catal.*, **1997**, 165, 45
7. M. Breyse, M. Cattenot, V. Kougionas, J.C. Lavalley, F. Maugé, J.L. Portefaix, J.L. Zotin, *J. Catal.*, **1997**, 168, 143
8. J.L. Zotin – Tese de Doutorado – Univ. Claude Bernard, **1993**
9. L. Viviver, P.D. Araújo, S. Kasztelan, G. Pérot, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1991**, 807, 100
10. C. Moureau, L. Bekakra, A. Messalhi, J.L. Olivé, P. Geneste, in *Advances in Hydrotreating Catalysts*, Eds. M.L. Occelli e R.G. Anthony, Elsevier, Amsterdam, **1989**, 107
11. C. Saenz, Tese de Doutorado, Univ. do Languedoc, Montpellier, **1992**
12. G. Pérot, *Catal. Today*, **1991**, 10, 447
13. C.N Satterfield e S.H. Yang, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1984**, 23, 11
14. R.M. Laine, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1983**, 25, 459
15. S. Eijsbouts, C. Sudhakar, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.*, **1991**, 127, 605
16. F. Figueras, R. Gómez, M. Primet, *Adv. Chem. Ser.*, **1973**, 121, 480



13^o Congresso Brasileiro de Catalise
3^o Congresso de Catalise do Mercosul



Desenvolvimento de um novo e versátil método de obtenção de macroesferas mesoporosas de Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ com potenciais aplicações catalíticas

Humberto V. Fajardo¹, Rusiene M. de Almeida¹, Amarildo O. Martins¹, Daniela Z. Mezalira¹, Lúcia K. Noda¹, Luiz F. D. Probst¹, Antoninho Valentini², Neftalí L. V. Carreño³

1. Laboratório de Catalise Heterogênea – Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis – SC. hfajardo@qmc.ufsc.br
2. Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará, 60451-970, Fortaleza – CE.
3. Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão – SE.

Resumo-Abstract

Neste trabalho é apresentado um novo, simples e versátil procedimento de obtenção de Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ com elevados valores de área superficial e volume de poros, contendo principalmente mesoporos. O método consiste na obtenção de uma macroesfera híbrida composta do hidróxido de alumínio e o biopolímero quitosana. Através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma macroesfera (diâmetro médio de 0,9mm) porosa e com área superficial variando entre 210 e 464 m²/g é obtida. Os resultados mostram que a composição e as condições de tratamento térmico impostas às amostras influenciam o comportamento do material frente aos valores de área superficial específica e volume de poros. A atividade catalítica dos materiais obtidos (Ni/Al₂O₃ calcinados em 550 e 700°C) foi avaliada em diferentes reações: a reforma do metano com dióxido de carbono e a decomposição catalítica do metano. As macroesferas se mostraram ativas e estáveis frente à reação de reforma do CH₄ para a produção do gás de síntese. As análises físico-químicas dos catalisadores após o teste catalítico de decomposição do CH₄ revelaram a presença de nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs) e paredes múltiplas (MWNTs).

A new, simple and versatile method to prepare alumina containing mainly mesopores is described. This alumina has a large surface area and pore volume. This method was developed using a biopolymer (chitosan) and Al solution. The Al-Chitosan solution was added to an NH₄OH solution in the form of drops. A hybrid macrosphere compound of aluminum hydroxide and organic polymer was formed. Through the polymer elimination by thermal treatment, porous Al₂O₃ macro-spheres (approximate diameter 0.9mm) with a large surface area ranging from about 210 to 464m²/g was obtained. The results show that the heat-treatment conditions and the material's composition greatly influence the surface area and porosity values. The catalytic activity of the materials obtained (Ni/Al₂O₃ heat-treated at 550 and 700°C) was evaluated in two different reactions: the dry reforming of methane and the catalytic decomposition of methane. The macro-spheres were found to be active and stable for dry reforming of methane for syngas production. The physico-chemical analyses of the catalysts after the catalytic decomposition of CH₄ revealed the presence of single and multiple walled carbon nanotubes.

Introdução

As aluminas constituem uma classe de material amplamente utilizada nas suas mais diversas formas. Suas propriedades as tornam bastante convenientes a inúmeras aplicações, principalmente em catalise heterogênea, sendo um dos óxidos metálicos mais amplamente usados em processos catalíticos, atuando tanto como catalisador propriamente dito quanto suporte catalítico (1).

O desenvolvimento de materiais mesoporosos com elevada área superficial é de grande interesse para aplicações em diversas áreas de importância tecnológica. A preparação de esferas de alumina é um método atrativo de produção desses óxidos com elevada área superficial e volume de poros. Em catalise heterogênea, o diâmetro de poros desempenha um importante papel, atuando na conversão dos reagentes e na seletividade dos produtos (2,3). Em adição, catalisadores esféricos possuem a

vantagem de permitir o empacotamento uniforme no leito catalítico.

Neste trabalho é apresentado um novo, simples e versátil procedimento de obtenção de Al_2O_3 com elevados valores de área superficial e volume de poros, contendo principalmente mesoporos. O método consiste na obtenção de uma macroesfera híbrida composta de hidróxido de alumínio e o polímero orgânico quitosana. A observação de que a quitosana, um biopolímero derivado da quitina, possui afinidade por todos os íons metálicos do grupo III, cátions de metais de transição e habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença de grupos amino da unidade 2-amino-2-desoxi-D-glicose, é bem conhecida (4). Assim, através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma macroesfera de Al_2O_3 porosa e com elevados valores de área superficial é obtida.

Apresentaremos também os resultados da aplicação catalítica das macroesferas obtidas, impregnadas com Ni, em diferentes reações: a reforma do metano com dióxido de carbono ($CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$) e a decomposição catalítica do metano ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$). Nos últimos anos a reforma a seco do metano tem atraído grande interesse por razões econômicas e ambientais. A reforma produz uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese) que pode ser utilizada industrialmente para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado. Além disso, a reforma a seco tem grande apelo ambiental, pois reduz as emissões de CO_2 , principal causador do efeito estufa. O principal problema encontrado neste processo é a desativação catalítica devida a elevada deposição de coque (5,6). Então o desenvolvimento de catalisador e método que gere menor deposição de coque e com isso aumentar a vida útil do catalisador se torna um desafio aos pesquisadores da área.

É interessante notar que enquanto a pesquisa em catálise heterogênea usando metais suportados é comumente dirigida para a prevenção da formação de depósitos de carbono (coque) na superfície do catalisador, essa característica indesejável nos processos catalíticos industriais pode ser aproveitada na obtenção de nanotubos de carbono. Na reação de decomposição catalítica do metano é obtido hidrogênio como principal produto, porém há uma elevada deposição de carbono, subproduto, na superfície do catalisador. Este carbono pode ser depositado de maneira bastante ordenada formando os nanotubos de carbono (nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs) e os de parede simples (SWNTs)), descobertos primeiramente por Iijima (7). Desde então surgiram inúmeras pesquisas para a síntese de tais materiais, por apresentarem propriedades muito peculiares, sendo uma das linhas mais promissoras a decomposição catalítica de compostos ricos em carbonos, em destaque os hidrocarbonetos, devido a custos e facilidades (8,9). Os SWNTs são os de maior

importância devido às suas extraordinárias propriedades e diversas perspectivas de aplicabilidades, porém são mais difíceis de serem obtidos, no entanto já se observa uma tendência crescente no sentido de se atingir o controle sobre a síntese dos nanotubos dessa natureza (9).

Experimental

Preparação das Macroesferas

Para obtenção das esferas de Al_2O_3 , foi preparada uma solução do nitrato de alumínio onde 4,60g do sal ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ - Riedel-de-Häen) foram dissolvidas em 200mL de água destilada. Concomitantemente, foi preparada uma solução do biopolímero (Quitosana - Aldrich) com 1,50g do polímero dissolvidas em 50mL de uma solução de ácido acético (5% v/v). As duas soluções foram então misturadas, razão monômero:alumínio igual a 1,5:2, e adicionadas, na forma de gotas com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma solução alcalina de NH_4OH (50% v/v) sob vigorosa agitação. As macroesferas formadas foram retiradas da solução alcalina e secas em temperatura ambiente por 72h (10). Após a preparação das amostras, foi realizada a deposição do metal (Ni) nas esferas (secas) de Al_2O_3 , por intermédio do método de impregnação úmida com nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - Fluka 98%). As macroesferas foram adicionadas a uma solução do nitrato de níquel (na concentração necessária para obter o percentual, 5% Ni, em massa metálica desejado) e mantidas sob agitação por 6h. As macroesferas (Ni/Al_2O_3) foram retiradas da solução e secas em temperatura ambiente por 24h. Depois de secas as esferas foram submetidas ao processo de tratamento térmico ao ar, nas temperaturas de 350, 550, 700°C (Al_2O_3) e 550, 700°C (Ni/Al_2O_3).

Caracterização do Material

As amostras foram caracterizadas através de isotermas de adsorção-desorção de N_2 obtidas na temperatura do nitrogênio líquido, em um instrumento automático de fisiorção (Autosorb-1C, Quantachrome Instruments). Os valores de área superficial específica foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET), as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). O conteúdo de Ni foi determinado através de espectrofotometria de absorção atômica (HITACHI Z8230). O processo de pirólise das macroesferas (Al_2O_3 e Ni/Al_2O_3 antes da etapa de calcinação) foi acompanhado por análise termogravimétrica (TGA), usando uma termobalança Shimadzu TGA-50. Foi usada uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de ar sintético (atmosfera oxidante) de 50cm³/min com 14mg de massa de amostra. Para determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi previamente preparada sob fluxo de N_2 (50cm³/min) a 200°C por 30 minutos; após

arrefecimento da amostra até temperatura ambiente, o N_2 foi substituído pela mistura gasosa H_2/N_2 5% em H_2 . Através do aumento programado de temperatura (5°C/min, ambiente até 950°C) determinou-se em que faixa de temperatura ocorre a redução metálica através do consumo de H_2 (TPR), determinado através de sistema de detecção de condutividade térmica (TCD). A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para a caracterização das fases existentes nos materiais obtidos, submetidos às diferentes temperaturas de tratamento térmico. As medidas foram realizadas em um equipamento Siemens D-5000 (Karlsruhe), com fonte de irradiação $CuK\alpha$ e monocromador de grafite, utilizando uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 80. A morfologia das macroesferas foi observada com o auxílio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas por meios de um aparelho Philips XL30, operando numa voltagem de aceleração de 20kV. Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nos materiais, para caracterização do carbono formado após o processo catalítico de decomposição do CH_4 . Os espectros Raman foram obtidos no aparelho Renishaw Raman System 3000. Utilizou-se como fonte de excitação um laser de He-Ne (Spectra Physics).

Testes Catalíticos

O processo de reforma catalítica do CH_4 com CO_2 foi realizado em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando um reator de aço inox de leito fixo. Os catalisadores (Ni/Al_2O_3) calcinados em 550 e 700°C foram previamente ativados sob fluxo de H_2 em 650°C durante 1h. Foram utilizadas 50mg de catalisador com temperatura reacional de 625°C. Foi empregado fluxo total dos reagentes de 35cm³/min e composição molar de 4:1:1 entre $N_2:CH_4:CO_2$. N_2 foi empregado como gás diluente, sendo o mesmo utilizado como padrão interno para análise cromatográfica, utilizando duas colunas de separação, peneira molecular 5A e Porapak-Q e detector de condutividade térmica (TCD). O processo de decomposição catalítica do CH_4 foi realizado em fase gasosa, sob pressão atmosférica, utilizando um reator tubular de quartzo de leito fixo. O catalisador (Ni/Al_2O_3 calcinado em 550°C) foi previamente ativado sob fluxo de H_2 em 700°C durante 1h. Foram utilizadas 100mg de catalisador com temperatura reacional de 700°C. Foi empregado fluxo total dos reagentes de 70cm³/min e composição molar de 6:1 entre $N_2:CH_4$. O N_2 foi empregado como gás diluente e também utilizado como padrão interno para análise cromatográfica, que foi efetuada utilizando a coluna de separação, peneira molecular 5A e detector de condutividade térmica (TCD).

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica das amostras não calcinadas (compósito Al_2O_3 -quitosana e Ni/Al_2O_3 -quitosana) é apresentada na Figura 1.

A decomposição térmica do hidróxido de alumínio tem início em aproximadamente 200°C. O pico situado em 260°C do compósito quitosana-hidróxido de alumínio é atribuído, principalmente, à eliminação do material orgânico, sugerindo uma interação entre as cadeias poliméricas e o Al (hidróxido de alumínio), o qual é facilmente eliminado, juntamente com o nitrato residual. O segundo pico em 490°C é devido ao carbono residual presente no interior das macroesferas.

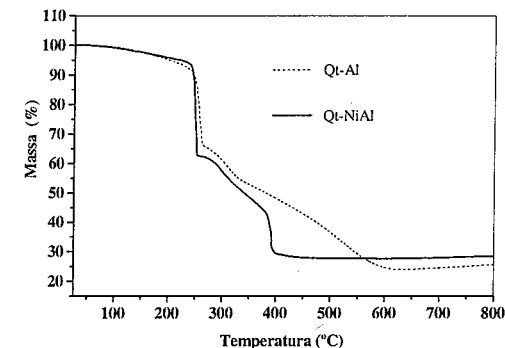


Figura 1. Análise termogravimétrica dos precursores dos catalisadores Al_2O_3 (Qt-Al) e Ni/Al_2O_3 (Qt-NiAl).

A análise termogravimétrica mostra que a eliminação do material residual é dependente da composição da amostra. A amostra contendo Ni (Ni/Al_2O_3 -quitosana) apresenta um segundo ponto de inflexão relativo à eliminação do material orgânico residual em 380°C, enquanto que a amostra Al_2O_3 -quitosana exibe em 490°C. Esse comportamento é atribuído à presença do Ni na composição do material. Sabe-se que a presença de metal (Ni) na composição da amostra promove a eliminação de materiais carbonáceos em temperaturas inferiores (11). O perfil das curvas de TGA sugere uma temperatura de 550°C para a eliminação final do material residual.

As isotermas de adsorção/dessorção física de N_2 apresentaram perfis do tipo-IV (IUPAC), apontando para material mesoporoso. No entanto foi observada também a presença de microporos para a amostra calcinada em 350°C, sendo que a mesma apresentou uma coloração preta, apontando para a presença de carbono residual. Com temperaturas de calcinação superiores as amostras apresentaram coloração branca, indicando a eliminação do carbono residual. Estas observações concordam com resultados de análise termogravimétrica.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de área superficial específica e volume de poros das esferas obtidas. A amostra calcinada em 350°C apresentou o maior valor de área superficial específica dentre todas, 464 m²/g. A distribuição do diâmetro de poros confirma

a presença de microporos para esta amostra. Com o acréscimo da temperatura de calcinação, a presença de mesoporos é favorecida. Tal comportamento pode ser em parte, atribuído à eliminação do carbono residual amorfo.

Tabela 1. Caracterização das esferas puras e impregnadas com Ni através de adsorção/dessorção física de N₂ e análise química por absorção atômica

Amostras	T (°C)	Ni (% wt)	S (m ² /g)	V (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	350	-	464	0,354
Al ₂ O ₃	550	-	343	0,651
Al ₂ O ₃	700	-	313	0,581
Ni/Al ₂ O ₃	550	3,8	280	0,407
Ni/Al ₂ O ₃	700	3,8	210	0,429

T = temperatura de calcinação, S = área superficial e V = volume de poros, Ni (%wt) = porcentagem de Ni

A eliminação do carbono promove um decréscimo nos valores de área superficial específica das amostras, sugerindo dessa forma que o carbono residual no interior da matriz contribui para a área superficial. Por outro lado a eliminação desse carbono promove um acréscimo no volume total de poros das amostras. Queimando esse carbono, os poros permanecerão vazios, levando a um aumento no volume de poros na medida em que se aumenta a temperatura de calcinação (10). As variações promovidas na área superficial específica, em consequência da adição do Ni, indicam que o metal pode estar obstruindo parcialmente os poros da matriz Al₂O₃, pois se observa um decréscimo da área superficial com a adição do Ni.

A determinação de espécies redutíveis na superfície do catalisador e a temperatura na qual essas espécies se reduzem, são informações importantes em catálise. Os perfis de redução em temperatura programada estão ilustrados na Figura 2.

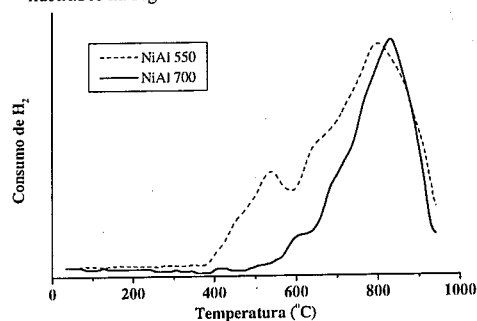


Figura 2. Perfis de redução à temperatura programada para os diferentes catalisadores (Ni/Al₂O₃) calcinados em 550 e 700°C.

Para a amostra Ni/Al₂O₃ calcinada em 550°C, a redução inicia em 350°C, apresentando dois valores de consumo máximo de H₂. O primeiro pico (próximo de 540°C) devido, provavelmente, ao níquel mais exposto

ou acessível (NiO), o segundo pico em temperatura mais elevada (próximo a 800°C) devido ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo além de menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte (NiAl₂O₄). A amostra calcinada em 700°C apresenta uma ampla faixa de consumo de H₂, iniciando em 450°C até a temperatura final do processo, porém o pico de consumo máximo de H₂ foi observado em 830°C, característico da fase NiAl₂O₄ indicando uma maior interação metal-suporte, promovida pela temperatura de calcinação imposta ao material (12).

Os difratogramas de raios-X para as amostras calcinadas nas diferentes temperaturas (Figura 3) mostram a presença das fases γ-Al₂O₃, NiO e NiAl₂O₄ (indexados por intermédio dos respectivos padrões). Os perfis apontam para a presença da fase NiAl₂O₄, a qual é mais nítida para a amostra Ni/Al₂O₃ calcinada em 700°C. As análises de DRX indicam a presença também da fase NiO, sugerindo a possibilidade de obtenção de sítios catalíticos com diferentes características depois do processo de ativação. Tais observações estão de acordo com os perfis das curvas de TPR que apontam para a presença dessas duas fases (NiO e NiAl₂O₄).

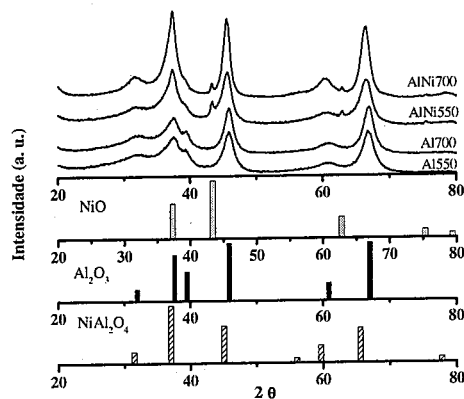


Figura 3. Difratogramas de raios-X das amostras puras (Al) e impregnadas com o Ni (AlNi) calcinadas em 550 e 700°C.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram utilizadas com o objetivo de se observar a morfologia das macroesferas. A Figura 4 mostra as imagens de MEV das macroesferas obtidas antes e depois da calcinação. Com o auxílio das imagens foi possível estimar a distribuição do diâmetro médio das esferas, variando em torno de 0,9µm. Alguma diferença na distribuição dos diâmetros das esferas e algumas delas apresentando formas não perfeitamente esféricas pode ser, provavelmente, devido ao processo de gotejamento e a agitação magnética.

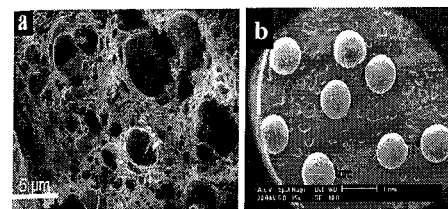


Figura 4. MEV das esferas obtidas: a) após o processo de calcinação e b) antes do processo de calcinação.

O comportamento catalítico das macroesferas obtidas impregnadas com Ni (Ni/Al₂O₃ calcinadas em 550 e 700°C) na reforma do CH₄ com CO₂ está ilustrado na Figura 5. A estabilidade dos catalisadores foi avaliada no intervalo de tempo de 24h com uma razão CH₄/CO₂ = 1.

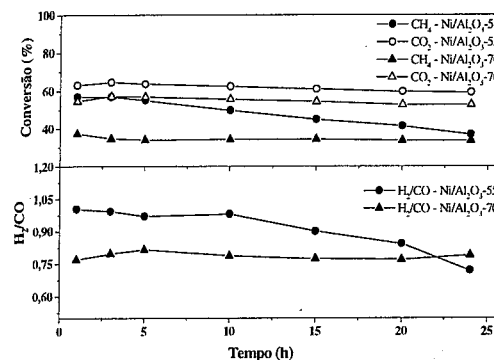


Figura 5. Conversão do CH₄ e variação da razão H₂/CO sobre Ni/Al₂O₃550°C e Ni/Al₂O₃700°C.

No início da reação, os catalisadores apresentaram uma pequena redução nos valores de conversão do CH₄, com melhor desempenho inicial para a amostra calcinada em 550°C (Ni/Al₂O₃-550). No entanto, a estabilidade catalítica foi superior para a amostra calcinada em 700°C (Ni/Al₂O₃-700). Ao final de 24h de teste catalítico para Ni/Al₂O₃-550, a conversão de CH₄ decresceu de 58 para 37%, porém para a amostra Ni/Al₂O₃-700, a queda de conversão do CH₄ foi menor no mesmo intervalo de tempo reacional, passando de 36 para 33%. Tal comportamento, maior estabilidade catalítica e menor capacidade de conversão, apresentado pela amostra calcinada em 700°C, pode estar relacionado com uma maior interação metal (Ni) suporte, promovida pela superior temperatura de calcinação imposta ao material. A presença de uma maior interação metal-suporte é interessante para reforma catalítica do CH₄ com CO₂ no sentido de que em tais condições as partículas metálicas

apresentam uma menor deposição de coque. É bem sabido que a deposição de coque sobre a partícula metálica exposta na superfície do catalisador, permite o crescimento de carbono. Este processo guia o encapsulamento da partícula metálica e, na maioria das vezes, a separação (abstração) do metal (Ni) da superfície do suporte, de modo que a queda da atividade catalítica está relacionada com o bloqueio dos sítios ativos pelo coque depositado (13). A menor conversão de CH₄ apresentada por Ni/Al₂O₃-700 pode estar relacionada à forte interação metal-suporte. Alta interação metal-suporte pode resultar numa área metálica menor, o que acaba contribuindo para uma menor deposição de coque. Os resultados de DRX dos catalisadores apontam para a presença da fase NiAl₂O₄, a qual é mais clara para a amostra calcinada em 700°C.

A Figura 6 mostra o comportamento da atividade catalítica da amostra Ni/Al₂O₃-550, na decomposição catalítica do metano a 700°C.

A amostra apresentou inicialmente um alto valor de conversão do CH₄ (em torno de 35%) no princípio do teste e logo em seguida uma significativa queda da conversão inicial com uma aparente estabilização que se manteve constante durante todo o restante do tempo de reação (90 minutos). Tal comportamento é atribuído à formação de coque, por tratar-se de condições reacionais favoráveis a sua deposição.

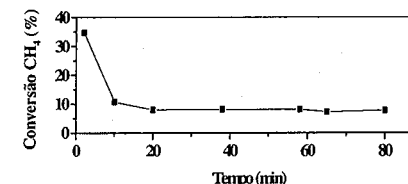


Figura 6. Conversão do CH₄ sobre Ni/Al₂O₃-550 a 700°C

Após o teste catalítico, a amostra foi submetida à análise de espectroscopia Raman para caracterização do coque depositado. O espectro Raman do catalisador, Figura 7, apresenta bandas originadas por estruturas ordenadas, características de nanotubos de carbono. A banda em 2603cm⁻¹ é atribuída a harmônica da banda D, em 1587,8cm⁻¹ referente ao estiramento tangencial, banda G, que é associada a nanotubos perfeitos, a banda D a 1323,3 cm⁻¹ é atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino e a banda em baixa frequência 188,4cm⁻¹ é atribuída à respiração radial, bandas RBM, dos nanotubos, sendo estas características de nanotubos de paredes simples. A presença de carbono ordenado na forma de nanotubos (SWNTs e MWNTs) pode ser uma explicação para a manutenção do patamar constante de atividade catalítica (10% de conversão) apresentado pelo

catalisador durante o tempo reacional, já que se esperaria uma desativação mais rápida desse catalisador devido à deposição do coque.

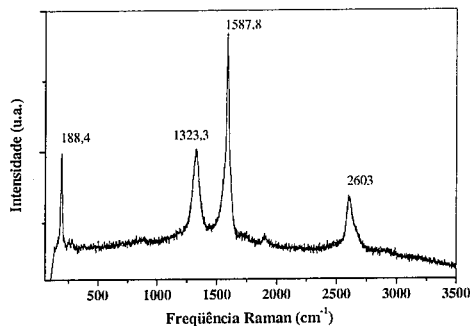


Figura 7. Espectro Raman do catalisador Ni/Al₂O₃550, após teste de decomposição catalítica do CH₄.

De acordo com o mecanismo reacional proposto para a formação catalítica dos nanotubos, o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na superfície metálica, com formação de átomos de carbono adsorvidos, estes átomos de carbono podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão ou as interfaces metal/suporte. Desta forma, as partículas metálicas são destacadas da superfície e transportadas com os filamentos em crescimento, enquanto que a superfície ativa continua disponível para a reação na medida em que o carbono não se acumula sobre ela (9).

A qualidade do nanotubo de carbono é medida pela razão das intensidades entre as bandas G e D, quanto maior for a banda G, mais perfeito é o nanotubo. A relação das intensidades entre as bandas G e D, dos nanotubos obtidos foi IG/ID ≈ 2. O observado para os SWNTs de ótima qualidade e alto grau de pureza são valores próximos de 15 (14). O diâmetro dos nanotubos de carbono pode ser medido através da equação proposta por Alvarez et al (15), a qual utiliza as bandas de baixa frequência 188,4 cm⁻¹ (RBM). Os nanotubos de carbono de paredes simples formados na decomposição catalítica do metano apresentam diâmetros de 1,23 nm.

Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um novo, simples e versátil método de obtenção de esferas de Al₂O₃. Foi observado que a metodologia de preparo utilizada proporcionou a obtenção de materiais com propriedades importantes para aplicações em processos catalíticos, contribuindo significativamente nas propriedades finais observadas, tais como os elevados valores de área superficial, volume e distribuição de diâmetros de poros. As macroesferas obtidas dopadas com o Ni se mostraram

ativas e estáveis frente à reação de reforma a seco do metano para a produção do gás de síntese. Os catalisadores apresentaram atividades catalíticas parecidas, mas com diferentes taxas de desativação: enquanto o catalisador calcinado em 550°C sofre uma maior desativação devido à deposição de carbono, o calcinado em 700°C oferece maior resistência à formação de coque, devido principalmente a maior interação metal-suporte. O material apresentou atividade e estabilidade significativas também na reação de decomposição catalítica do metano, com perspectivas de aplicação na geração de H₂. Além deste fato, as análises físico-químicas dos catalisadores após o teste de decomposição do CH₄ revelaram a formação de nanotubos de carbono de parede simples e paredes múltiplas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. T. Kotanigawa; M. Yamamoto; M. Utiyama; H. Hattori; K. Tanabe *Appl. Catal.* **1981**, *1*, 185.
2. A. Valentini; N. L. V. Carreño; L. F. D. Probst; E. R. Leite; E. Longo *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *68*, 151.
3. J. A. J. Rodrigues; M. A. Zacharias; A. R. Aquino; S. M. R. Rocha *Eclética Química* **1990**, *15*, 41.
4. A. Valentini; M. C. M. Laranjeira; S. Fiori; V. T. de Fávère; M. Klug *Química Nova* **2000**, *23*, 12.
5. A. Valentini; N. L. V. Carreño; L. F. D. Probst; P. N. Lisboa-Filho; W. H. Schreiner; E. R. Leite; E. Longo *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 211.
6. M. M. V. M. Souza; M. Schmal in *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, 2003, Vol. 1, 528.
7. S. Iijima *Nature* **1991**, *354*, 56.
8. S. Iijima; T. Ichihashi *Nature* **1993**, *363*, 603.
9. M. H. Herbst; M. I. F. Macêdo; A. M. Rocco *Química Nova* **2004**, *27*, 986.
10. H. V. Fajardo; A. O. Martins; A. Valentini; T. J. Casarin; D. Z. Mezalira; L. F. D. Probst in *Anais do 2º Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul*, Joinville, 2004, Vol. 1, 57.
11. M. Schwickardi; T. Johann; W. Schmidt; F. Schüth *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3913.
12. R. Molina; G. Poncelet *J. Catal.* **1998**, *173*, 257.
13. M. C. J. Bradford; M. A. Vannice; *Catal. Reviews* **1999**, *41*, 1.
14. Q. Li; H. Yan; J. Zhang; Z. Liu *Carbon* **2004**, *42*, 829.
15. L. Alvarez; A. Righi; T. Guillard; S. Rols; E. Anglaret; D. Laplaze; J. L. Dauvajol *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 186.



Efecto del hidrógeno spillover en la selectividad y sinergismo entre CoS_x y MoS₂ o WS₂ en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

Néstor Escalona^{a*}, Rafael Garcia^a, Claudia Navarrete^a, Antonio L. Agudo^b y Francisco J. Gil-Llambías^c

^anescalona@udec.cl

^aUniversidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, Casilla 160c, Concepción, Chile.

^b Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Campus UAM, 28049, Madrid, España.

^c Universidad de Santiago de Chile, Facultad de Química y biología, casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile.

Resumo-Abstract

Se ha estudiado la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) sobre lechos catalíticos mixtos de Co/γ-Al₂O₃ y Mo/γ-Al₂O₃ o W/γ-Al₂O₃ separados por una capa de 2 mm de γ-Al₂O₃. La reacción se ha llevado a cabo en un micro-reactor de flujo con 2000 ppm de DBT disuelto en decalina y operado a alta presión. En lechos dobles, separados, de estos catalizadores se han observado efectos de sinergia que se atribuyen a la generación de especies de hidrógeno spillover en el promotor CoS_x, que migran a través de la superficie de γ-Al₂O₃ a la fase aceptor MoS₂ o WS₂ e intervienen en el mecanismo de HDS según el modelo de control remoto. La separación de los lechos catalíticos excluye la posibilidad de contaminación mutua y la formación de la fase activa "Co-Mo-S" o "Co-W-S". El efecto sinérgico fue mayor en lechos de Co/γ-Al₂O₃ y W/γ-Al₂O₃ que de Co/γ-Al₂O₃ y Mo/γ-Al₂O₃, debido probablemente a la menor energía del enlace W-S frente al de Mo-S.

Synergetic effects in hydrodesulfurization (HDS) between Co/γ-Al₂O₃ and Mo/γ-Al₂O₃ or W/γ-Al₂O₃ beds separated by 2 mm of γ-Al₂O₃ have been investigated. The reaction was carried out in conditions very close to those of industrial processes, namely using a high-pressure continuous-flow reactor and 2000 ppm of dibenzothiophene (DBT) dissolved in n-decalin as feed. The synergism observed was explained by the diffusion of spillover species (probably hydrogen H₂), which is formed in the CoS_x (phase donor) and diffuses to the phase acceptor (MoS₂ or WS₂) crossing the 2 mm of γ-Al₂O₃, and not by a mutual contamination susceptible for leading to the formation of the active "Co-Mo-S" or "Co-W-S" phase. The hydrogen spillover increased more the hydrogenation pathway than the direct desulfurization pathway of the HDS of DBT, increasing the selectivity to cyclohexylbenzene. The synergism between the Co/γ-Al₂O₃ and W/γ-Al₂O₃ composed bed was higher than that in the Co/γ-Al₂O₃ and Mo/γ-Al₂O₃ composed bed, due probably to the smallest energy of the W-S bond as compared with that of Mo-S.

Introducción

El mecanismo de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) puede ocurrir por dos vías: hidrogenólisis directa del enlace C-S (ruta de desulfuración directa, DDS), y prehidrogenación de un anillo aromático seguido por la eliminación del átomo de S (ruta de hidrogenación, HYD) (1). La ruta de DDS conduce a bifenilo (BF) mientras que la de HYD conduce a ciclohexilbenzeno (CHB), cómo se muestra en la Figura 1. Cuando el catalizador de Mo/γ-Al₂O₃ es promovido por cobalto, la velocidad de reacción por la

vía de DDS se incrementa 60 veces, mientras que por la ruta de HYD sólo se incrementa 3 veces, por lo que la selectividad a BF aumenta del 25 % al 87 % (1).

Por otro lado, el sinergismo entre el Co (o Ni) y Mo (o W) observado en los catalizadores clásicos de hidrotartrato se ha explicado principalmente a través de dos modelos: la formación de la fase activa "CoMoS" (2) y el modelo de control a distancia (3-4). En un trabajo reciente hemos reportado el sinergismo entre dos lechos catalíticos de Co/SiO₂ y Mo/SiO₂ separados por una capa de 5 mm de SiO₂ en la reacción de HDS de gas-oil (5). De igual modo, observamos sinergismo entre lechos de

Co/ γ -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ y Mo/ γ -Al₂O₃ separados por 5 mm de γ -Al₂O₃ ó SiO₂ (6). Considerando que en ambos estudios los lechos catalíticos estaban separados y que no era posible una contaminación entre ambos catalizadores que condujera a la formación de la fase activa "CoMoS" o "NiMoS" en las condiciones de reacción, el sinergismo observado se explicó mediante el modelo de control remoto (3, 4). Es necesario señalar que nuestros estudios no muestran que la fase "CoMoS" no exista o que no tenga alguna participación en el sinergismo entre los sulfuros de Co₉S₈ y MoS₂; sí demuestran, sin embargo, que dicho sinergismo existe aún en ausencia de la mencionada fase mixta.

En esos estudios se observó que el factor de promoción aumenta cuando la distancia entre ambos lechos decrece (5, 6), de modo que al utilizar una mezcla de partículas de Co/ γ -Al₂O₃ y Mo/ γ -Al₂O₃ su actividad HDS llegó ser el 60% de la actividad de un catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃, demostrando que la reacción de HDS ocurre mayoritariamente a través del mecanismo descrito por el modelo de control a distancia. Este modelo propone que una fase donante (por ejemplo CoSx; NiSx) es capaz de romper la molécula de H₂ generando un hidrógeno reactivo (Hso), el cual es capaz de migrar (hidrógeno spillover Hso) hacia la fase aceptor de Hso (por ejemplo MoS₂).

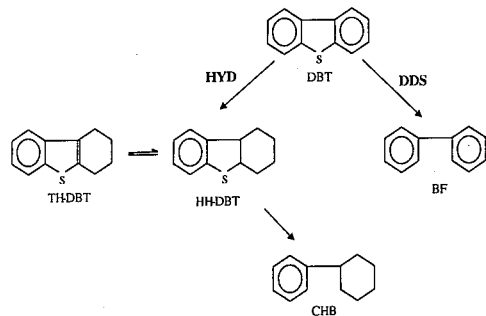


Figura 1. Mecanismo Mecanismo de reacción de la HDS del dibenzotiofeno (DBT). DDS, vía de hidrosulfuración directa; HYD, vía de hidrogenación. (BF = Bifenilo, TH-DBT = tetrahidro-dibenzotiofeno, HH-DBT = hexahidro-dibenzotiofeno y CHB= ciclohexilbenzeno)

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la influencia del Hso en el mecanismo de reacción de la HDS del DBT, comparando la actividad y selectividad entre lechos simples de Co/ γ -Al₂O₃ y Mo/ γ -Al₂O₃ y lechos compuestos separados por 2 mm de γ -Al₂O₃. Y por otro lado, examinar el caso del sistema Co-W/ γ -Al₂O₃, en el que el efecto promotor del Co es generalmente menor que el observado en el sistema Co-Mo/ γ -Al₂O₃ (7, 8).

Este comportamiento se ha atribuido a la diferencia en la temperatura de sulfuración de ambos metales, lo que origina que durante la sulfuración se formen mayoritariamente especies CoSx y WS₂ en lugar de CoWS. Y. Ji, P. Afanasiev (7) M.J. Vissenberg (8) y C. H. Kim (9) y colaboradores afirman que la única fase activa para la HDS es la fase CoWS y no los sulfuros de CoSx y WS₂. Por lo tanto, un objetivo adicional de este estudio fue estudiar el efecto potencial de la migración del Hso desde la fase CoSx hacia la fase WS₂. Así, también se estudio la variación de la actividad y selectividad en la reacción de HDS del DBT sobre W/ γ -Al₂O₃ y lechos separados de Co/ γ -Al₂O₃ y W/ γ -Al₂O₃.

Experimental Preparación de catalizadores

Los catalizadores monometálicos de Mo/ γ -Al₂O₃, W/ γ -Al₂O₃ y Co/ γ -Al₂O₃ se prepararon como se describió en estudios previos (5,6), por impregnación, y los catalizadores bimetalicos Co-W/ γ -Al₂O₃ y Co-Mo/ γ -Al₂O₃ por co-impregnación. Todos los catalizadores se secaron a 100 °C durante una noche y finalmente se calcinaron a 550 °C por 4 h.

Como precursores se usaron nitrato de cobalto (Merck p.a), heptamolibdato de amonio (Merck p.a) y metatungstato de amonio (Meck p.a), y como soporte y separador de ambos lechos catalítico γ -Al₂O₃ Girdler T-126 (N₂ BET 190 m²g⁻¹ y volumen de poro 0.365 cm³g⁻¹). El contenido metálico se expresó en g de CoO, WO₃ y MoO₃ por 100 g de γ -Al₂O₃ y fue 3.9 para el Co y 11.9 para el W y Mo.

Condiciones de reacción

La reacción se realizó en un microreactor de flujo continuo construido en acero inoxidable. En todos los ensayos de lecho simple se utilizaron 0.2 g de catalizador. Para los ensayos de lecho compuesto el reactor se relleno de la siguiente manera: un primer lecho constituido por 0.2 g de Co/ γ -Al₂O₃ y un segundo lecho con 0.2 g de Mo/ γ -Al₂O₃ ó W/ γ -Al₂O₃ diluido 1:1 con γ -Al₂O₃. Estos lechos se separaron con 0.2 mm de γ -Al₂O₃. Los lechos compuestos se designan como Co/ γ -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃/Mo/ γ -Al₂O₃ (Me= Mo ó W) y de forma abreviada por Co/Mo ó Co/W, como se muestra en la Tabla 1. El resto del reactor se llenó con partículas de SiC (carborundum). El tamaño de partícula para todos los catalizadores, γ -Al₂O₃ y SiC fue entre 0.85 y 0.42 mm.

Antes de la reacción los catalizadores se sometieron a una sulfuración *in situ* con una mezcla del 7% de CS₂ disuelto en n-decalina, a 350 °C durante 4 h. Las condiciones de reacción fueron: temperaturas de reacción, 275, 300 y 325 °C; presión total, 3 MPa; alimentación, 2000 ppm de dibenzotiofeno disuelto en n-decalina; velocidad espacial del líquido (LHSV), 30 h⁻¹,

y del H₂ (GHSV), 3600 h⁻¹. Los ensayos se comenzaron a la temperatura inferior, 275 °C.

Tabla 1. Asignación de lechos catalíticos

Test	Lechos catalíticos	Abreviación
1	Co (3.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Co
2	Mo (11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Mo
3	W (11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	W
4	Co (3.9)/ γ -Al ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ /Mo(11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Co/Mo
5	Co (3.9)/ γ -Al ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ // W (11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Co/W
6	Co(3.9)-Mo(11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Co-Mo
7	Co(3.9)-W(11.9)/ γ -Al ₂ O ₃	Co-W

Las muestras de los productos de reacción se recolectaron cada 0.5 h y se analizaron por cromatografía gaseosa (autosystem XL, Perkin Elmer) utilizando un detector de conductividad térmica y una columna CPSIL-5CB. Dibenzotiofeno (DBT), bifenilo (BF) y ciclohexilbenzeno (CHB) fueron los únicos productos de reacción detectados. La conversión se expresó como % de HDS y se basó en la desaparición del DBT. Las selectividades a BP y CHB son dadas por la ecuación 1 y 2, respectivamente,

$$S_{BP} = (X_{BP}/(X_{BP} + X_{CHB})) * 100 \quad (1)$$

$$S_{CHB} = (X_{CHB}/(X_{BP} + X_{CHB})) * 100 \quad (2)$$

donde X_i es el grado de conversión para cada compuestos en la mezcla.

Resultados y Discusiones Actividad catalítica

La Tabla 2 muestra las conversiones de HDS del DBT de los lechos simples Co/ γ -Al₂O₃ (Test 1), de los catalizadores sin promover Mo/ γ -Al₂O₃ (Test 2) y W/ γ -Al₂O₃ (Test 3), y de los catalizadores de lecho compuesto Co/ γ -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃/Mo/ γ -Al₂O₃ (Test 4) y Co/ γ -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃/W/ γ -Al₂O₃ (Test 5). Los catalizadores bimetalicos de Co-Mo/ γ -Al₂O₃ y Co-W/ γ -Al₂O₃ (Test 6 y 7 respectivamente) fueron incluidos como referencia.

Se puede observar en la Tabla 2 que en nuestras condiciones experimentales el Co/ γ -Al₂O₃ (Test 1) no presenta actividad de HDS del DBT; que las conversiones de los sistemas Co/Mo y Co/W varían entre 5% y 25 % y aumentan con la temperatura de reacción.

Tabla 2. Conversión de HDS sobre lechos simples y lechos compuestos y catalizadores bimetalicos.

En la Figura 2 se comparan los resultados de la conversión de HDS del DBT sobre los catalizadores de lecho simple, Mo/ γ -Al₂O₃ y W/ γ -Al₂O₃, y lecho compuestos, Co/ γ -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃/Mo/ γ -Al₂O₃ y Co/ γ -Al₂O₃/ γ -Al₂O₃/W/ γ -Al₂O₃. En ella se puede observar que a 300 °C y 325 °C los catalizadores de lecho simple

Test	Abreviación	HDS (%)		
		275 °C	300 °C	325 °C
1	Co	0	0	0
2	Mo	5.0	8.4	18.5
3	W	10.4	14.6	19.6
4	Co/Mo	5.1	9.3	20.6
5	Co/W	10.9	17.4	25.0
6	Co-Mo	65.1	77.3	93.2
7	Co-W	59.8	64.8	74.1

(no promovido) son menos activos que los de lecho compuesto (promovido). A 275 °C la diferencia está dentro del error de la medida Es destacable que este sinergismo ocurre aunque ambos lechos están separados por 2 mm de γ -Al₂O₃. Como en los estudios previos (5, 6), el efecto promotor mostrado en la Figura 2 se puede explicar perfectamente a través del modelo de control remoto (4). En este caso la formación del hidrógeno spillover (Hso) ocurre en la fase donante CoSx, que migra 2 mm por la superficie de la γ -Al₂O₃ hasta alcanzar la fase aceptora MoS₂ ó WS₂.

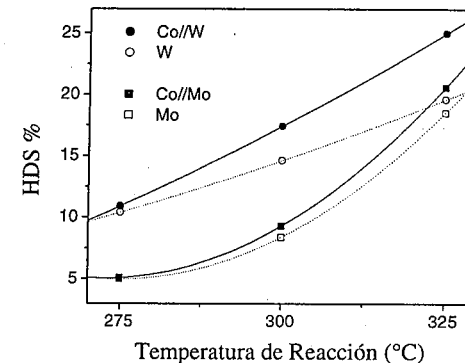


Figura 2. Dependencia de la HDS con la temperatura de reacción en los sistemas Mo, W, Co/Mo y Co/W.

Es destacable resaltar, también, que la sinergia de Co/Mo y Co/W en la HDS de DBT que se resume en la Figura 2 es similar a la sinergia de Co/Mo y Ni/Mo señalada en nuestros estudios previos, aún cuando las condiciones experimentales fueron muy diferentes. En efecto, en los estudios previos la alimentación fue un gas-oil en lugar de DBT; la distancia entre el donante y

aceptor fue mayor (5 mm en lugar de 2 mm); las temperaturas de reacción fueron más altas (325-375 °C en lugar de 275°C-325°C); la LHSV fue más pequeña (8.8 en lugar de 30 h⁻¹); y finalmente, las conversiones HDS alcanzaron valores más altos (20-50% en lugar de 5-25%).

En la Tabla 3 podemos ver que en los lechos compuestos Co/Mo y Co/W la razón de promoción, definida como la razón entre la conversión del sistema promovido dividida por la conversión del sistema sin promover, aumenta ligeramente con la temperatura de reacción. El crecimiento de la razón de promoción con el aumento de la temperatura de reacción se debe probablemente a un incremento en la velocidad de formación del Hso. Este comportamiento es contrario a la tendencia detectada en estudios previos (5, 6), en los que la razón de promoción decrecía al aumentar la temperatura de reacción. Esta diferencia de comportamiento se atribuye a las diferencias en los niveles de conversión y, consecuentemente, de presión parcial de H₂S en el reactor, que tiene efectos distintos sobre las dos rutas de HDS del DBT. Se ha señalado que la actividad para la HDS del DBT decrece fuertemente, desde 70.9 (mol h⁻¹ kg⁻¹) a 4.2 (mol h⁻¹ kg⁻¹) para la vía de DDS y desde 4.2 (mol h⁻¹ kg⁻¹) a 1.2 (mol h⁻¹ kg⁻¹) para la vía de HYD, cuando la presión de H₂S se incrementa desde 0 a 0.1 Mpa (1). Tomando en cuenta que en el presente estudio las conversiones de HDS son mucho menores que en los estudios previos, la inhibición de la actividad HDS por el H₂S debe ser inapreciable. Consecuentemente, a menor presión parcial de H₂S el factor de promoción debe aumentar con la temperatura de reacción, tal y como efecto, se muestra en la Tabla 2. En otras palabras, el Hso compete con el H₂S por la adsorción sobre los sitios activos ubicados en el donante. Por el contrario, a alta presión parcial de H₂S (altos valores de HDS (%)) la razón de promoción disminuye con la temperatura de reacción, tal como efectivamente ocurre con los catalizadores bimetalicos Co-Mo/γ-Al₂O₃ y Co-W/γ-Al₂O₃ (ver Tabla 3).

Tabla 3. Razón de promoción

	Razón de promoción		
	275 °C	300 °C	325 °C
Test 4 / Test 2	1.02	1.11	1.14
Test 5 / Test 3	1.05	1.19	1.28
Test 6 / Test 2	13.02	9.20	5.04
Test 7 / Test 3	5.75	4.44	3.78

La Tabla 3 muestra, también, que la razón de promoción es mayor con Co/W que con Co/Mo. Este comportamiento probablemente esté relacionado con la menor energía del enlace W-S que del Mo-S (10), porque el modelo de control remoto propone que el Hso interactúa con el enlace Me-S, creando y manteniendo los sitios de metal insaturados (CUS) en los planos del

metal (MoS₂ ó WS₂); y es sabido que la reacción de HDS toma lugar en los CUS (11). Así pues, el Hso rompe más fácilmente el enlace W-S que el Mo-S, creando más sitios en el WS₂ que en el MoS₂. De esta manera, la reacción promovida por el hidrógeno spillover es mayor en el sistema Co/W que en el Co/Mo, como se observa en la Tabla 3.

Por otro lado, se ha reportado (7, 8) la existencia de una mayor promoción en catalizadores bimetalicos soportados de Co-Mo que Co-W. Y en efecto, este comportamiento se ha observado en los Test 6 y Test 7 (Tabla 3). Tres posibles explicaciones han sido propuestas para este comportamiento (8):

1. En los óxidos precursores pueden estar presentes dos fases separadas (WO₃ y Co₃O₄), y durante la sulfuración ambas fases son sulfuradas independientemente a WS₂ y Co₉S₈, por lo que no se observa un efecto de promoción.
2. La secuencia de sulfuración de los óxidos WO₃ y Co₃O₄ no son favorables, pues la sulfuración del WO₃ se inicia a una temperatura más alta que la del Co₃O₄. Por el contrario, los óxidos Co₃O₄ y MoO₃ se sulfurán simultáneamente y ello favorece la formación de una fase mixta tipo CoMoS.
3. La fase mixta CoWS no es termodinámicamente estable y se segrega a altas temperaturas en WS₂ y Co₉S₈ (9).

En resumen, estas explicaciones se fundamentan en la hipótesis de que el sinergismo sólo pueda ocurrir si se forma una fase mixta tipo CoWS, pues entre los sulfuros WS₂ y Co₉S₈ no habría sinergismo. No obstante, el presente estudio muestra claramente que existe sinergismo entre el CoSx y WS₂, aún cuando ambos sulfuros estén separados 2 mm, es decir, en ausencia de fase CoWS. En conclusión, los resultados de este estudio demuestran que la hipótesis desarrollada para explicar la menor promoción en los catalizadores Co-W soportados no es totalmente correcta. Lo que parece más correcto es que la HDS no puede ocurrir vía CoWS -porque esta fase no llega a formarse-, mientras que sí ocurre por vía CoMoS. En suma, en los catalizadores Co-Mo la HDS puede ocurrir vía Hso y vía CoMoS, mientras que en los catalizadores Co-W solo vía Hso, lo que explica la leve menor actividad de estos últimos.

Finalmente, la alta actividad del catalizador Co-W (Test 7) versus la del Co/W (Test 5) (ver Tabla 2) se puede explicar perfectamente por la menor distancia que debe recorrer el Hso desde la fase CoSx hasta la fase WS₂ en los catalizadores bimetalicos (nanómetros) que en los sistemas de lechos compuestos (milímetros). El catalizador Co-Mo (Test 6) es más activo que el sistema Co/Mo (Test 4) por la misma razón antes señalada: el Hso debe migrar nanómetros en lugar de milímetros.

Selectividad

La Figura 3 se muestra primeramente que en ambos metales, Mo y W, la selectividad, calculada a un 15 % de conversión, cambia fuertemente al ser promovidos por

Hso (lecho simple versus lecho compuesto). La selectividad a CHB por la vía HYD (ver Figura 1) aumenta del 20% al 30% y del 10% al 45%, respectivamente, cuando el Mo/γ-Al₂O₃ y W/γ-Al₂O₃ son promovidos por Hso originado en CoSx (ver Figura 3).

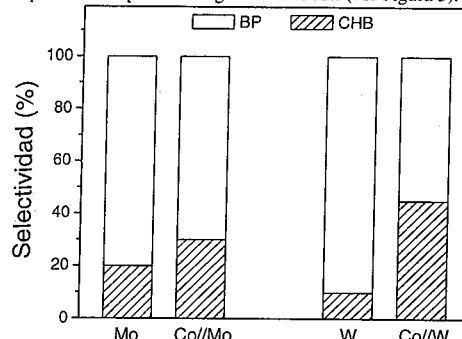
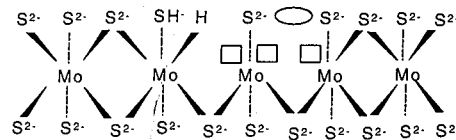


Figure 3: Selectividades a bifenil (BP) y ciclohexilbenceno (CHB) sobre lechos de Mo, W y Co/Mo y Co/W al 15 % de conversión de DBT.

Este cambio en la selectividad puede estar relacionado con un cambio en los centros catalíticos causados por el hidrógeno spillover, que es a su vez el causante del sinergismo observado en el Test 4 y Test 5. Vrinat et. al. (12), demostraron la existencia de dos tipos de centros catalíticos (hidrogenación e hidrodesulfuración) localizados en un mismo sitio activo. El sitio de hidrogenación podría estar constituido por una vacante asociada a un grupo SH' y a un átomo de hidrógeno (H) adsorbido sobre un átomo de Mo (W) (1), tal como se muestra en la Figura 4.

Figure 4: Centros de hidrogenación (HYD) (tomado de la referencia 1)



El sitio de hidrodesulfuración directa, generalmente relacionado con la ruptura del enlace C-S podría estar constituido por dos vacancias asociadas con un grupo aniónico de azufre, como se muestra en la Figura 5.

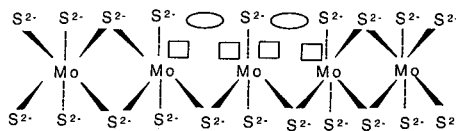


Figure 5: Centros de HDS directa (DDS) (tomado de la referencia 1)

Ambos centros podrían ser considerados básicamente idénticos a excepción de la absorción de un átomo de hidrógeno, el cual podría ser considerado como un centro de hidrogenación.

En concordancia con los cambios de selectividad presentados en la Tabla 3, Delmon y Dallons (13) proponen que el Hso crea y mantiene los sitios activos en la fase aceptor, y probablemente el Hso podría ser adsorbido en una vacante adyacente a un grupo SH formando más sitios de hidrogenación y, por lo tanto, incrementando la selectividad a CHB vía HYD.

Los alcances de los cambios de selectividad debido al aumento de la actividad vía HYD que se muestran en este estudio deben ser estudiados con vistas a la hidrodesulfuración de moléculas refractarias, como el 4,6-dimetilidibenzotiofeno (4,6DMDBT). Esto será objeto de nuevos estudios

Conclusiones

En los sistemas de lecho compuesto Co/W y Co/Mo se observa un sinergismo que se debe, solamente, al hidrógeno spillover formado en el CoSx y que incrementa la actividad HDS de los sulfuros de W y Mo, respectivamente. El hidrógeno spillover incrementa la HDS en mayor grado por la vía de prehidrogenación del dibenzotiofeno que por la de hidrodesulfuración directa, aumentando la selectividad a ciclohexilbenceno.

El sinergismo en los lechos compuesto es más alto para el sistema Co/W que en el sistema Co/Mo, debido probablemente a la menor energía del enlace W-S que del Mo-S.

Agradecimientos

Se agradece a la DIUC-Universidad de Concepción proyecto N° 205.022.021-1.0, a FONDECYT-Chile proyecto N° 1020046 y al Programa de Cooperación Científica CSIC (España)-USACH (Chile), proyecto 2002CL0005, el apoyo económico prestado.

Bibliografía

1. F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Perot, M. V.M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan. *J. Catal.* **2000**, 191, 409.
2. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalyst*, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Catalysis Science and Technology*, vol. 11, Springer, Berlin **1996**.
3. B. Delmon, C. R. Hebdou, *Séances Acad. Sci. Paris.* **1979**, C289, 173.

4. B. Delmon, G. F. Froment, Catal. Rev. Sci. Eng. **1996**, 38, 69.
5. J. Ojeda, N. Escalona, P. Baeza, M. Escudéy, F. J. Gil Llambías, Chem. Commun. **2003**, 13, 1608.
6. P. Baeza, M.S. Ureta Zañartu, N. Escalona, J. Ojeda, F.J. Gil-Llambías, B. Delmon. Appl. Catal. **2004**, 274, 303.
7. Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li, C. Li. Appl. Catal. **2004**, 257, 157.
8. M.J. Vissenberg, Y. Van der Meer, E. J. M. Hensen, V. H. J. de Beer, A.M. van der Kraan, R. A. Van Santen, J. A. R. van Veen. J. Catal. **2001**, 198, 151.
9. C. H. Kim, W. L. Yoon, I. C. Lee, S. I. Woo, Appl. Catal. **1996**, 144, 159.
10. H. Topsoe, B. S. Clausen, N-Y Topsoe, J. K. Norskov, C. V. Ovesen, C. J. H. Jacobsen, Bull. Soc. Chim. Belg. **1995**, 104, 283.
11. K. Tanaka, Adv. Catal. **1985**, 33, 99.
12. M. Vrinat, R. Baçaud, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, Catal. Today, *enviado*.
13. B. Delmon, J. L. Dallons, Bull. Soc. Chim. Belg. **1988**, 97, 7.



Efeito do Método de Incorporação de Metais de Transição (Mn²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺ e Cr³⁺) nas Características dos Compostos Tipo Hidrotalcita

Alexandre Carlos Camacho Rodrigues^{1*}, Cristiane Assumpção Henriques², José Luiz Fontes Monteiro¹

1 - NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, e-mail: camacho@peq.coppe.ufrj.br
2 - PPGEQ / Instituto de Química/UERJ, Rio de Janeiro, Brasil

Resumo-Abstract

Foram preparados compostos tipo hidrotalcita com Mn, Zn, Fe ou Cr introduzidos por coprecipitação ou por impregnação. Para todas as amostras foi observada a presença de uma fase hidrotalcita, o que confirma o sucesso da síntese das amostras coprecipitadas e a reconstrução da fase hidrotalcita durante a impregnação. O tratamento térmico a 1023K promoveu a formação de nanopartículas de óxidos mistos com estrutura do tipo periclase (MgO) e segregação de fases contendo o metal de transição: magemita (Fe₂O₃), a zincita (ZnO), a magnesiocromita (MgCr₂O₄). Nas amostras contendo manganês, um espinélio contendo Mn, Mg e Al foi a única fase observada. Os estudos por redução à temperatura programada indicaram que, independentemente do método de preparação da amostra, a redução do cromo se deu até o estado divalente, enquanto que o Fe³⁺ foi reduzido a Fe²⁺ e daí parcialmente a Fe⁰. A redução do Mn se deu do estado trivalente até o estado divalente, passando pelo Mn₃O₄. Não foi observada redução do ZnO, quer disperso no óxido misto quer na fase segregada.

Hydrotalcite like compounds in which Mn, Zn, Fe and Cr were introduced by coprecipitation or by wet impregnation were synthesized. Hydrotalcite like compounds were obtained for all samples, confirming the adequate synthesis of the coprecipitated samples and the recover of the hydrotalcite like phase during the impregnation of the transition metal. The thermal treatment at 1023K formed nanoparticles of mixed oxides (with MgO-periclase structure) and of segregated phases such as Fe₂O₃, ZnO, MgCr₂O₄. For the manganese-containing samples, only a Mg,Mn,Al-spinel was identified. Temperature-programmed reduction showed that Cr was reduced to the divalent state, while Fe³⁺ was reduced to Fe²⁺ and then to the metallic state. Mn(III) was reduced to its divalent state, with intermediate formation of the Mn₃O₄ phase. The reduction of ZnO was not observed.

Introdução

Os compostos tipo hidrotalcita (HTLCs – hydrotalcite like compounds) são argilas aniônicas com estrutura lamelar e com fórmula geral: (M²⁺_{1-x}M³⁺_x(OH)₂)²⁺(A^{m-}_{x/m})_n.nH₂O, onde: M²⁺ = Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, M³⁺ = Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, A = OH, Cl, NO₃⁻, CO₃²⁻ e onde x pode assumir valores entre 0,17 e 0,33 (1). A decomposição térmica destes materiais conduz à formação de uma mistura de óxidos que apresenta propriedades básicas, elevada área específica e alto grau de interdispersão homogênea dos elementos presentes, formando, sob condições de redução, cristais de metal muito pequenos e estáveis (1). As propriedades básicas dependem significativamente da composição e da temperatura de calcinação, enquanto a função metálica, responsável por propriedades redox, é influenciada também pela temperatura de redução. Mg,Al-HTLCs

com diferentes razões Mg/Al são importantes precursores de catalisadores para reações catalisadas por bases, como por exemplo condensações aldólica, de Knoevenagel e de Claisen-Schmidt, adição de Michael, etc (2-6). Por outro lado, o uso catalítico de óxidos mistos derivados de HTLCs contendo metais com características redox tem sido reportado em reações como reforma catalítica do metano e de hidrocarbonetos (1), síntese de Fisher-Tropsch (1) e síntese direta de MIBK (7,8). Outra utilização importante destes materiais é como aditivos para catalisadores de FCC, visando a remoção de SOx e/ou NOx (9-12). Neste caso, tanto as características básicas como as redox desempenham um papel importante no processo.

Dando continuidade a pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de catalisadores para a remoção de SOx na corrente de efluentes das unidades de FCC, no

presente trabalho foi estudada a influência do método de incorporação do elemento de transição (coprecipitação ou impregnação) sobre as características físico-químicas de Mg,Al-HTLCs contendo Zn, Mn, Fe ou Cr na sua composição bem como dos óxidos mistos deles derivados.

Experimental

Síntese dos compostos tipo hidrotalcita por coprecipitação.

A Mg,Al-hidrotalcita e os compostos tipo hidrotalcita nos quais o Mg ou o Al foram parcialmente substituídos por Zn, Mn, Fe ou Cr foram sintetizados por coprecipitação, com relação molar $M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$ igual a 0,25 e $M/(Mg+Al)$ igual a 1/7, onde M refere-se ao cátion divalente ou trivalente que substitui o Mg ou o Al. O gel de síntese, com pH igual a 13, foi envelhecido por 18h (exceto para a CrHT, que foi envelhecida por 7 dias) a 333K (13). A Mg,Al-hidrotalcita foi representada por MgHT e as demais, contendo outro cátion além do Mg ou do Al, por MHT. Os óxidos mistos derivados das amostras sintetizadas foram obtidos mediante aquecimento sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 1023K, com taxa de 10K/min, sendo mantidos na temperatura final por 2h. A nomenclatura dos óxidos mistos foi idêntica à do HTLC precursor, acrescida da letra C (MgHTC e MHTC).

Síntese dos compostos tipo hidrotalcita por impregnação.

As amostras impregnadas foram preparadas a partir da MgHTC por impregnação úmida, em rotavapor sob vácuo, com a solução do acetato ou nitrato do cátion metálico a ser introduzido, visando obter uma razão Mg/M igual a 6. O material era, então, seco a 383 K por 14h. Estas amostras foram designadas MHI, onde M é o metal impregnado. Os óxidos mistos derivados destas amostras, obtidos nas mesmas condições de calcinação descritas anteriormente, foram denominados MHIC.

Caracterização Físico-Química.

A técnica da fluorescência de raios X (Espectrômetro Rigaku Rix 3100) foi empregada para determinação da composição química das amostras sintetizadas, enquanto a decomposição térmica das mesmas foi estudada por análise termogravimétrica e termodiferencial, realizada sob fluxo de ar sintético, de 298 a 1273 K, empregando taxa de 10 K/min (Termobalança Rigaku - TAS 100). A natureza das fases presentes nas amostras, antes e após a calcinação, foi determinada por difração de raios X, em difratômetro Rigaku, empregando-se radiação Cu K α em uma faixa de 2 θ de 2 a 80°. As características texturais (área e volume de mesoporos) de todas as amostras estudadas foram estabelecidas por fisissorção de N₂, a 77K, num equipamento ASAP 2010 (Micromeritics).

As análises de redução termoprogramada dos óxidos mistos (MHTC e MHIC) foram feitas sob atmosfera de 0,50% H₂/Ar, da temperatura ambiente até 1123K, a uma taxa de 10 K/min e a evolução de gases na saída foi monitorada por um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, modelo PRISMA-QMS 200).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as fórmulas químicas das amostras sintetizadas, calculadas a partir dos dados da análise química (FRX). Para a MgHT e para aquela na qual o Al foi parcialmente substituído por Cr ou Fe os resultados mostram-se compatíveis com a composição dos géis de síntese correspondentes. No caso da amostra substituída por Zn, observa-se que a incorporação deste foi um pouco inferior à esperada. Para a amostra MnHT, parte do metal de transição apresenta-se sob a forma do óxido Mn₃O₄, tornando o cálculo da fórmula algo impreciso. No caso das amostras impregnadas, observa-se uma forte redução na relação Al/(Al+Mg) na amostra impregnada com cromo quando comparada à do precursor MgHTC. Este resultado sugere que durante a impregnação com cromo, parte do alumínio presente se solubilizou sob a forma de AlO₂⁻ (complexo solúvel). Para as demais amostras não houve alteração significativa na relação Mg/Al e os teores de metal de transição introduzidos foram próximos aos desejados.

Tabela 1. Fórmula química dos HTLCs sintetizados.

Amostra	Fórmula química
MgHT	Mg _{6,06} Al _{1,94} (OH) ₁₆ CO ₃
ZnHT	Mg _{5,08} Zn _{0,83} Al _{2,09} (OH) ₁₆ CO ₃
MnHT	Mg _{4,89} Mn _{1,26} Al _{1,85} (OH) ₁₆ CO ₃
FeHT	Mg _{6,12} Fe _{0,91} Al _{0,97} (OH) ₁₆ CO ₃
CrHT	Mg _{6,12} Cr _{0,88} Al _{1,00} (OH) ₁₆ CO ₃
ZnHI	Mg _{5,99} Al _{2,01} (OH) ₁₆ CO ₃ .1,03Zn(Ac) ₂
MnHI	Mg _{5,95} Al _{2,05} (OH) ₁₆ CO ₃ .1,09Mn(NO ₃) ₂
FeHI	Mg _{6,04} Al _{1,96} (OH) ₁₆ CO ₃ .1,04Fe(NO ₃) ₃
CrHI	Mg _{6,90} Al _{1,10} (OH) ₁₆ CO ₃ .0,92Cr(NO ₃) ₃

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X das hidrotalcitas coprecipitadas e impregnadas. Para as amostras MgHT, ZnHT, FeHT e CrHT são observados apenas os picos característicos da fase hidrotalcita na forma carbonato com estrutura lamelar, confirmando o sucesso da síntese. No caso da amostra MnHT, foram observados, além da fase hidrotalcita, picos característicos da formação de Mn₃O₄ do tipo hausmanita (●) (14), indicando que parte do Mn(II) foi oxidado a Mn(III) durante o processo de preparação da amostra como foi também observado por Velu et al (15). O tamanho de cristalito da fase HTLC, medido a partir da

largura a meia altura do pico associado ao plano (003), variou entre 14,7 e 16,4 nm (Tabela 2) sendo pouco sensível ao cátion de metal de transição presente. Por outro lado, a amostra CrHT apresentou baixa cristalinidade (cristalitos de 4,9 nm), mesmo tendo sido usado um tempo de envelhecimento de 7 dias ao invés de 18 h, sugerindo uma taxa de cristalização baixa em comparação com as dos demais.

Para todas as amostras impregnadas foram observados picos característicos da fase hidrotalcita, o que indica a reconstrução da estrutura lamelar da MgHTC precursora durante o processo de impregnação úmida. No caso da amostra MnHI, foi identificada também a fase óxido de manganês (hausmanita) (●), num resultado similar ao observado para a MnHT.

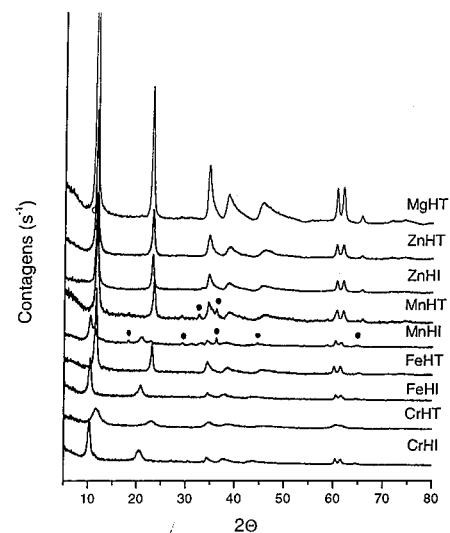


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras antes da calcinação.

Exceto para as amostras contendo Mn, o tratamento térmico sob fluxo de ar a 1023K determinou o desaparecimento da estrutura lamelar e a formação de uma fase cúbica de baixa cristalinidade (+) (tamanho de cristal entre 4,5 e 6,7 nm), com estrutura do tipo MgO-periclásio (2 θ = 35,70°, 43,40° e 62,90°) (14), como pode ser observado na Figura 2. A estimativa do parâmetro de rede desta fase nas diferentes amostras mostrou valores diferentes daquele do MgO-periclásio puro indicando que ao menos parte do alumínio e do metal de transição tenham se dissolvido na rede do MgO formando soluções sólidas do tipo Mg-O-M ou Mg-O-Al/M, onde M é o metal de transição.

Tanto para a amostra MnHTC como para a MnHIC, foi observado o desaparecimento da fase hausmanita e a formação de espinélio de Mn, Mg e Al com estrutura cúbica (*) (15). Como mostrado na Tabela 2, os cristalitos associados à fase espinélio foram ligeiramente maiores no caso da amostra preparada por impregnação.

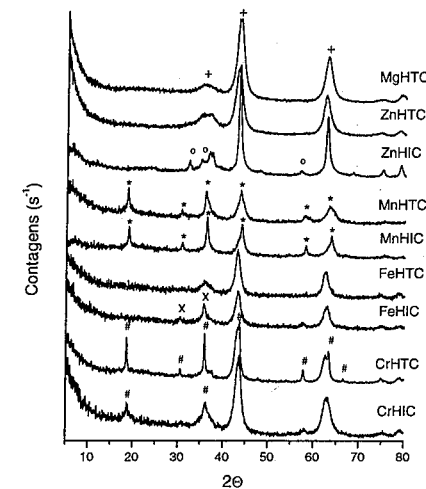


Figura 2. Difratogramas de raios-X das amostras após calcinação.

Para as amostras contendo cromo (CrHTC e CrHIC), observou-se, além do MgO - periclásio, a fase MgCr₂O₄ (magnesiocromita), cujos picos estão assinalados com # na Figura 2. Os nanocristais de magnesiocromita formados a partir da amostra coprecipitada apresentaram maior cristalinidade (tamanho de cristal = 33,2 nm) do que a obtida por impregnação (tamanho de cristal = 13,6 nm), numa tendência contrária à observada para as amostras contendo manganês.

Nas amostras ZnHTC e FeHTC, não foram observados picos relativos à segregação de óxidos de zinco ou ferro, respectivamente, indicando que estes se encontravam bem dispersos na matriz MgO. No óxido misto contendo zinco introduzido por impregnação (ZnHIC), a fase periclásio apresentou-se mais cristalina do que nas demais amostras, com tamanho de cristal de 13,7 nm. Além dela foi identificada uma fase hexagonal de óxido de zinco tipo zincita (o) (14,8 nm), com picos em 32,25°, 34,95°, 37,30°, 48,00°, 56,90° e 68,40°. A amostra contendo ferro introduzido por impregnação (FeHIC) apresentou, além da fase periclásio, uma fase de óxido de

ferro (III) tipo magemita (x) com picos em 30,45°, 35,75° e 57,60°.

Na Tabela 2 são comparados os valores de tamanho de cristal para as diferentes fases identificadas nas amostras estudadas (obtidos a partir da largura a meia altura das difrações de maior intensidade para cada fase).

Tabela 2. Tamanho dos cristais (nm) estimados por difração de raios-X.

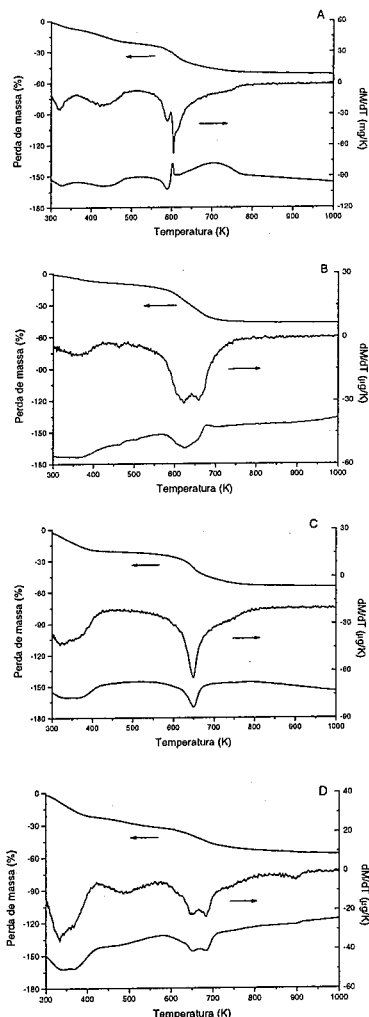
Amostra	HTLC não calc.	MgO	Fase secundária	Tamanho
MgHT	16,1	4,8	-	-
ZnHT	16,1	4,5	-	-
ZnHI	16,4	13,7	ZnO	14,8
MnHT	14,7	-	Espinélio	17,2
MnHI	14,2	-	Espinélio	19,4
FeHT	16,6	6,7	-	-
FeHI	13,6	6,8	Fe ₂ O ₃	18,6
CrHT	4,9	6,7	MgCr ₂ O ₄	33,2
CrHI	13,4	6,0	MgCr ₂ O ₄	13,6

Os perfis de TGA e DTA correspondentes às amostras coprecipitadas, apresentaram duas perdas de massa endotérmicas, típicas dos HTLCs na forma carbonato. Tanto as temperaturas associadas à perda de água interlamelar (473K-486K) quanto à desidroxilação e descarbonatação (641K-663K) mostraram-se pouco sensíveis à variação na composição química das amostras (13).

No caso das amostras impregnadas, os perfis de TGA, DTG e DTA, mostrados na Figura 3, foram nitidamente afetados pela composição química. Além disso, mostraram-se bem mais complexos, em virtude da sobreposição entre as transformações associadas às espécies impregnadas (transformações endotérmicas e exotérmicas) e aquelas (endotérmicas) correspondentes à estrutura de HTLC reconstituída durante a impregnação por via úmida.

Figura 3. Perfis de ATG/ATD das amostras impregnadas (A – ZnHI, B – MnHI, C – FeHI, D – CrHI).

Com relação às características texturais das amostras preparadas por coprecipitação, apresentadas na Tabela 3, observa-se que a substituição parcial do Mg²⁺ ou do Al³⁺ pelos cátions Mn²⁺, Zn²⁺ ou Fe³⁺ não promoveu diferenças significativas na área BET das amostras precursoras, ao contrário do observado quando da substituição parcial do Al³⁺ por Cr³⁺. Uma vez que a análise por DRX mostrou baixa cristalinidade para esta amostra, associada à taxa de cristalização mais lenta, os



resultados da análise textural podem estar refletindo o menor tamanho dos cristais desta amostra em relação aos das demais, justificando assim a maior área específica. Em relação às amostras impregnadas, verificou-se redução na sua porosidade em relação à amostra MgHTC precursora, o que pode ser atribuído à reconstrução da estrutura lamelar durante a impregnação e ao bloqueio parcial dos mesoporos pelas espécies impregnadas (sob a forma de óxidos, hidróxidos e/ou acetatos).

O tratamento térmico a 1023K promoveu aumento importante da área específica e do volume de poros da maior parte das amostras estudadas. A menor variação nas propriedades texturais da amostra MnHTC pode ser associada à formação de uma única fase com estrutura do tipo espinélio, enquanto que o comportamento das amostras CrHTC e ZnHTC podem ser atribuídos ao colapso dos poros de menor diâmetro (20-60Å) com formação de poros mais largos (80-200Å)(13).

Tabela 3. Características texturais das amostras antes e após a calcinação.

Amostra	não calcinada		calcinação	
	S _{BET} (m ² /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _{MESO} (cm ³ /g)
MgHT	71,1	0,378	213,1	0,747
ZnHT	93,5	0,596	159,0	0,774
MnHT	83,2	0,490	113,4	0,569
FeHT	71,4	0,490	139,7	0,617
CrHT	169,5	0,190	118,3	0,365
ZnHI	106,7	0,389	106,6	0,516
MnHI	26,5	0,270	95,6	0,449
FeHI	58,0	0,122	111,4	0,410
CrHI	41,3	0,262	130,6	0,606

Na redução termoprogramada das amostras ZnHTC e ZnHTC não se observou consumo de H₂ até a temperatura final empregada de 1023 K, sugerindo que tanto o ZnO disperso na matriz Mg(Al)O como o segregado na fase zincita não seria redutível nas condições estudadas.

Os perfis de redução das amostras CrHTC e CrHTC, mostrados na Figura 4, apresentam um único pico em 800 K e 700 K, respectivamente. Sugere-se que este pico esteja associado à redução do cromo trivalente presente a cromo divalente. O tratamento quantitativo dos resultados (Tabela 4) indica o consumo em moles de H₂/mol de metal igual a 0,37 e 0,14, para as amostras CrHTC e CrHTC, respectivamente, o que corresponde a um grau de redução de 74% e 28%. A menor dispersão observada para a amostra obtida por impregnação associada à menor temperatura de redução indicaria que as espécies de cromo presentes nesta amostra

apresentariam menor interação com os óxidos de magnésio e alumínio, além de estarem sob a forma de partículas maiores.

A redução das amostras FeHTC e FeHTC, cujos perfis correspondentes são mostrados na Figura 4, apresenta dois picos, em 800 e 973 K. O primeiro pico pode ser atribuído à redução do Fe (III) a Fe (II), podendo passar pelo Fe₃O₄, embora não seja possível sua observação na figura. O segundo pico pode ser atribuído à redução do Fe (II) a ferro metálico. Desta forma, propõe-se que a redução do ferro ocorra em etapas (equação 1):

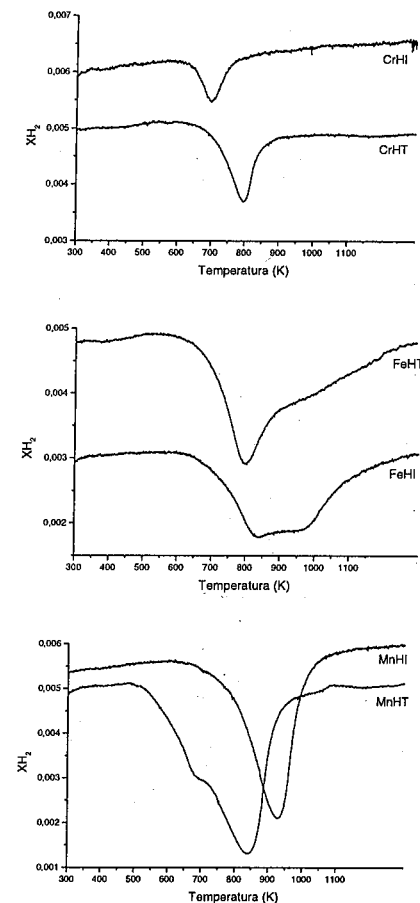


Figura 4. Redução termoprogramada das amostras contendo cromo, ferro e manganês.

Para as duas amostras foi feita a deconvolução dos perfis em dois picos, sendo calculados valores para a relação H_2 / metal iguais a 0,48 e 0,61 (FeHTC) e 0,41 e 0,70 (FeHIC). Para a amostra FeHTC, os valores apresentados correspondem à redução completa das espécies trivalentes a divalentes e redução parcial destas ao ferro metálico, enquanto que para a amostra FeHIC, pode-se concluir pela redução parcial tanto das espécies trivalentes a divalentes, quanto destas ao ferro metálico. A proximidade entre as temperaturas de redução para as duas amostras sugere que a interação entre as espécies de ferro presentes e a matriz $Mg(Al)O$ é semelhante e independe do procedimento de introdução do ferro.

No caso da amostra MnHTC, o perfil de TPR mostra um pico largo resultante da sobreposição de dois picos: um com máximo a 720 K e outro com máximo em 830 K. Sugere-se que o 1º pico esteja relacionado com a redução do Mn(III), presente na fase espinélio ou sob a forma de pequenas partículas de Mn_2O_3 (não detectadas por DRX), a Mn_3O_4 e o 2º pico com a posterior redução do Mn_3O_4 a MnO (17). Já para a MnHIC observa-se um único pico, mais estreito, com máximo em 930 K. Neste caso, a redução das espécies Mn(III) a Mn(II) dar-se-ia em uma etapa sem a formação da fase Mn_3O_4 intermediária. No presente trabalho, a formação de espécies Mn(III) se deu durante a síntese (tanto por coprecipitação como por impregnação), como indicado pelos difratogramas de raios X mostrados na Figura 1. A oxidação parcial do Mn(II) a Mn(III) durante a síntese de Mn,Mg,Al-HTLCs foi confirmada por Velu et al (15) através de medidas por EPR e UV-VIS DRs.

O fato de não se conhecer a quantidade de cada uma das fases presentes impossibilitou a estimativa da dispersão.

Tabela 4. Redução termoprogramada das amostras.

Amostra	T _{pico} (K)	H ₂ /metal
MnHTC	720 / 830	1,73
FeHTC	800 / 973	1,09
CrHTC	800	0,37
MnHIC	930	1,36
FeHIC	830 / 965	1,11
CrHIC	700	0,14

Conclusões

HTLCs nos quais o Mg ou o Al são parcialmente substituídos por cátions de metais de transição, tais como o Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+} , podem ser sintetizados com sucesso por coprecipitação ou por impregnação em um óxido misto de Mg e Al. No caso do Mn, porém, ocorre a oxidação parcial a Mn(III) durante a síntese e a formação de uma fase Mn_3O_4 .

Independentemente do método de preparação, o tratamento térmico a 1023K promoveu o colapso da estrutura lamelar e a formação de óxidos mistos com área específica e volume de poros superiores aos dos respectivos precursores. Excetuando-se as amostras contendo Mn, para as demais, além de uma fase MgO com estrutura tipo periclásio, houve a segregação das fases $MgCr_2O_4$ (CrHTC e CrHIC), ZnO (ZnHIC) e Fe_2O_3

(FeHIC), respectivamente. No caso das amostras contendo Mn, independentemente do método de preparação, houve a formação de espinélio de Mn, Mg e Al.

O comportamento das amostras calcinadas frente à redução foi específico para cada metal de transição considerado. Assim, observou-se que, independentemente do método de preparação, as amostras contendo zinco não sofreram redução nas condições estudadas, enquanto que a redução daquelas contendo ferro não foi influenciada pelo método de preparação, apesar da existência da fase segregada na amostra preparada por impregnação. Por outro lado, no caso das amostras contendo cromo ou manganês, muito embora as mesmas fases tenham sido identificadas após a calcinação dos precursores, a redução foi afetada pelo método de preparação. Assim, enquanto o cromo foi mais facilmente redutível quando introduzido por impregnação, o oposto foi observado para o Mn(III).

Referências Bibliográficas

- F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.P. Besse, *J. Catal.* **2000**, *189*, 370.
- H. Sharper, J.J. Berg-Slot, W.H.J. Stork *Applied Catalysis*, **1989**, *54*, 79.
- S. Velu, C.S. Swamy *Applied Catalysis A* **1994**, *119*, 241.
- M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo *Journal of Catalysis*, **1995**, *151*, 60.
- A. Corma, S. Iborra, J. Primo, F. Rey *Applied Catalysis A* **1994**, *114*, 215.
- Y.Z. Chen, C.M. Hwang, C.W. Liaw *Appl. Catal. A*, **1998**, *169*, 207.
- A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro in Anais do XVIII Simpósio Iberoamericano de Catalis, Portlamar, Venezuela, 2002, 2019.
- A.E. Palomares, J.M. Lopez-Nieto, F.J. Lazaro, A. Lopez, A. Corma *Appl. Catal. B* **1999**, *20*, 257.
- A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey *Appl. Catal. B*, **1994**, *4*, 29.
- A.A. Bhattacharyya, G.M. Woltermann, J.S. Yoo, J.A. Karch, W.E. Cormier *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1356.
- C.M.S. Polato, A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, Brasil, 2003, Vol. 2, 1045.
- A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro in Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, Brasil, 2003, Vol. 1, 290.
- ICDD PDF-2 Database (Release 1998) - International Centre for Diffraction Data (ICDD). 12 Campus Boulevard Newton Square, Pennsylvania 19073-3273 USA
- S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi, S. Sivasanker *Microp. Mesop. Mater.* **1999**, *33*, 61.
- F. Kapteijn, A.D. Langeveld, J.A. Moulijn, A. Andreini, M.A. Vuurman, A.M. Turek, J. Jehng, I. E. Wachs *J. Catal.* **1994**, *150*, 94.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Estudio Comparativo de Hidróxidos de Doble Capa de Mg-Cu-Al y Mg-Cu-Cr

Mónica E. Crivello*, Celso F. Pérez, Eduardo R. Herrero, Sandra G. Casuscelli y Griselda A. Eimer

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Córdoba-C.I.Te.Q - Maestro López esq. Cruz Roja Argentina - Ciudad Universitaria (C.C.36) (5016) Córdoba - Argentina - e-mail: mcrivello@scdt.fr.utn.edu.ar

Resumen-Abstract

Hidróxidos de doble capa, con diferentes relaciones de $M^{+3}/M^{+3}+(Cu+Mg)^{+2}$ ($M=Al$ o Cr), fueron sintetizados por el método de coprecipitación. Los hidróxidos (precursores), los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica a 450°C y las muestras reducidas a 300°C en corriente de H_2 fueron caracterizados por difracción de rayos X, Reflectancia difusa UV-VIS, Medición por XPS, Medición del área superficial, Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG). Estas técnicas confirman que los hidróxidos de doble capa poseen estructura tipo brucita donde el catión trivalente (Al-Cr) tienen arreglo octaédrico y que los productos de calcinación obtenidos varían de acuerdo a las relaciones entre los cationes di y trivalentes utilizados, como así también entre los divalentes entre sí. Luego de la reducción en todos los casos el Cu^{+2} pasa a Cu^0 , salvo en aquellas muestras que contenían un exceso de cobre donde se observó también Cu^{+1} y especies espinela en el caso de las muestras con cromo.

Layered double hydroxides, with different cations relations $M^{+3}/M^{+3}+(Cu+Mg)^{+2}$ ($M=Al$ or Cr), by the coprecipitation method were synthesized. The hydroxides, the mixed oxides obtained by thermal decomposition at 450°C and the samples reduced at 300°C with H_2 were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance UV-VIS, measurement by XPS, measurement of the superficial area, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TG). These techniques allowed us to confirm that double hydroxides possess a brucite-like structure where trivalent cations (Al-Cr) are octahedrally arranged and that the calcination products change to according to the relations between divalent and trivalent cations used, and divalent to each other. After the reduction in all the cases the Cu^{+2} was reduced to Cu^0 , except in the samples with an excess of copper where Cu^{+1} and spinel specie in the samples with chromium were observed.

Introducción

Los hidróxidos de doble capa (HDC) constituye una clase especial de materiales inorgánicos, los cuales han despertado mucho interés en los últimos años por sus potenciales aplicaciones en medicina, intercambiadores iónicos y especialmente como catalizadores o soportes catalíticos (1-4). Es bien conocido que dichos materiales forman óxidos mixtos luego de su calcinación.

La estructura de las HDC es similar a la brucita, $Mg(OH)_2$, con iones M^{+2} ocupando los centros de un octaedro, formando capas superpuestas unidas por puente hidrógeno. En las HDC algunos iones M^{+2} son sustituidos por cationes trivalentes lo que produce una deficiencia de carga, la misma es neutralizada por aniones en la región de la intercapa, en dicha región también se encuentra el agua de cristalización. La fórmula general de estos compuestos es: $[M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n}mH_2O]^x$. Donde los cationes M^{+2} utilizados pueden ser: Mg, Cu, Zn, Ni, etc. mientras que el catión M^{+3} Al, Cr, Fe, Ga, Mn, etc. Los aniones de la intercapa pueden ser: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , NO_3^- (5),

heteropolianiones (6-8), orgánicos o complejos anionicos (9,10).

Numerosos estudios han sido realizados sobre las propiedades físico-químicas y la estabilidad térmica de las HDC (11-13). Luego de la calcinación a 450°C sufren una descomposición térmica formándose una mezcla homogénea de óxidos.

Este trabajo forma parte del estudio realizado sobre la influencia de los diferentes cationes utilizados en la síntesis de los HDC y su aplicación en distintas reacciones de química fina, tales como, deshidratación de alcoholes, hidroxilación de fenol, transesterificación de glicerol, etc. La sustitución de Cr^{+3} por Al^{+3} se realizó para estudiar el efecto que estos cationes tenían en la estructura de los HDC y sus respectivos óxidos. En este trabajo solo se informa sobre la preparación, caracterización y evolución de los óxidos mixtos de Mg-Cu-Al y Mg-Cu-Cr

Los cambios estructurales fueron estudiados por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétricos (TG), espectroscopia de UV-

VIS y de fotoelectrón de rayos X. El área superficial específica fue determinada en todas las muestras.

Experimental

Preparación de las muestras:

Las muestras fueron preparadas de acuerdo a lo indicado por Crivello y col. (14), variando las relaciones molares de M^{+2}/M^{+3} y la Cu^{+2}/Mg^{+2} , para evaluar el efecto de estas variables en las propiedades de las HDC y de sus productos calcinados.

Todas las muestras fueron realizadas por coprecipitación de los nitratos de los cationes en solución, con la mezcla acuosa de los $NaOH/Na_2CO_3$, como precipitante a temperatura ambiente y controlando el pH en 10 ± 0.2 . La velocidad de adición utilizada fue de 60 ml/h; luego de terminado el goteo se dejó 4h agitando energicamente, para posteriormente dejarlo en reposo durante 18h. Transcurrido este tiempo se separó el sólido por filtración, se lo lavó con agua destilada hasta pH 7, se secó a $90^\circ C$ durante 12 h y luego se lo calcinó en aire a $450^\circ C$ por un período de 9 h.

Caracterización de las muestras:

Difracción de rayos X (DRX)

A los precursores, a las muestras calcinadas y a las calcinadas y reducidas, se les realizaron difracción de rayos X, en un equipo Rigaku de radiación $CuK\alpha$, a una velocidad de corrido de $1/4$ min. en 2θ .

Reflectancia difusa UV-VIS (RD UV-VIS)

Los espectros de RD UV-VIS tanto a los precursores como a las muestras calcinadas fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Shimadzu 8100 y como referencia $BaSO_4$.

Medición por XPS

Los análisis de XPS fueron corridos usando un espectrómetro Physical Electronics PHI 5700 con una fuente de excitación no monocromática de radiación $MgK\alpha$ (300 W, 15 kV, 1253.6 eV).

Medición del área superficial

El área superficial de las muestras calcinadas fue determinada aplicando el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a $-195.7^\circ C$. Las muestras fueron tratadas a $390^\circ C$ por un período de 50 min.

Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

Los análisis térmicos fueron realizados en un equipo Setaram. Las muestras (30 mg) fueron cargadas y calentadas en flujo de aire sintético a una velocidad de $10^\circ C/min$ hasta $600^\circ C$.

Resultados y Discusión

Composición química de las muestras

En la tabla 1 se muestra la composición de las diferentes HDC estudiadas. La relación $(M^{+3}/M^{+2}+M^{+2})$ y Cu^{+2}/Mg^{+2} así como el % de Cu de cada muestra fue variando.

Difracción de Rayos X (DRX)

Por DRX se detectó, en todos los casos, la fase hidrotalcita, (figura 1) inclusive en las muestras sin magnesio ($HTAl_{100}$ y $HTCr_{100}$). Se observó una mayor cristalinidad en las muestras con aluminio, que en las de cromo.

En la $HTAl_{60}$ y $HTAl_{80}$ se observó fase malaquita, y en la $HTAl_{40}$ otra fase no identificada. Esto coincide con la variación en la relación $M^{+3}/M^{+3}+M^{+2}$. En la $HTAl_{60}$ y $HTAl_{40}$, dicha relación es inferior a 0.25, con exceso de Cu^{+2} en el primer caso y de Mg^{+2} en el segundo. En la $HTAl_{80}$, si bien la relación $M^{+3}/M^{+3}+M^{+2}$ es 0.25, la relación Cu^{+2}/Mg^{+2} es superior a 1.

Tabla 1. Composición Química de las HDC estudiadas

HDC	M^{+3}	M^{+2}	$\frac{M^{+3}}{M^{+3}+M^{+2}}$	$\frac{Cu^{+2}}{Mg^{+2}}$	% Cu
HT Al ₁₀₀	Al	Cu	0.25	-	100
HT Al ₈₀	Al	Cu	0.25	3.91	79.64
HT Al ₆₀	Al	Mg-Cu	0.18	1.33	57.06
HT Al ₄₇	Al	Mg-Cu	0.25	0.9	47.30
HT Al ₄₀	Al	Mg-Cu	0.14	0.71	41.41
HT Cr ₁₀₀	Cr	Cu	0.25	-	100
HT Cr ₈₀	Cr	Mg-Cu	0.25	3.91	79.65
HT Cr ₅₃	Cr	Mg-Cu	0.18	1.13	52.94
HT Cr ₄₇	Cr	Mg-Cu	0.25	0.9	47.41
HT Cr ₃₂	Cr	Mg-Cu	0.12	0.47	31.87

En la tabla 2 se informan los parámetros de celda "a" y "c", como así también las fases detectadas por DRX en los precursores y en las muestras calcinadas. El parámetro "a" fue calculado como el doble del espaciamiento de los picos correspondientes a la difracción producida por los planos (110). Esta reflexión

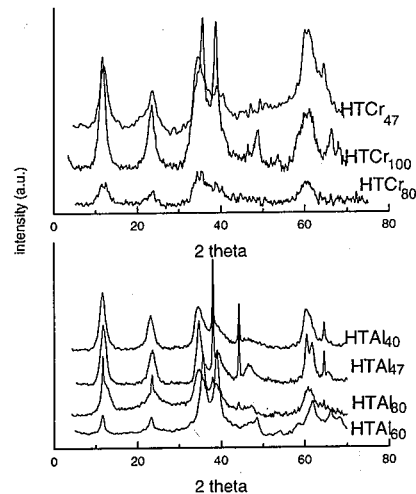


Figura 1: DRX de precursores de Al y Cr con diferentes contenidos de Cu

es independiente de la clase de empaquetamiento de la capa. El parámetro "c" se calculó utilizando el triple del valor del pico correspondiente a la reflexión del plano (003), asumiendo un empaquetamiento hexagonal. El orden de magnitud del espaciamiento "d" para planos (003) en un empaquetamiento hexagonal generalmente se encuentran en el rango de $7.30-7.75 \text{ \AA}$. Considerando que el ancho de la capa de brucita tiene un valor de 4.75 \AA (15), el espacio de la intercapa, en estos casos, oscila entre $2.68-2.90 \text{ \AA}$.

La sustitución de Cu^{+2} por Mg^{+2} no produce cambios en el parámetro "a" ya que los radios iónicos de dichos cationes son muy similares. Se observaron cambios cuando se sustituyó Cr^{+3} por Al^{+3} en aquellas muestras que no contenían magnesio.

Si se comparan los valores de la unidad de celda "c" se observa que para valores similares de sustitución isomórfica, las muestras conteniendo aluminio como catión +3 presentan mayores valores de "c" que aquellos que contienen cromo. Esto es debido a la diferencia de electronegatividades entre dichos cationes, lo que produce una mayor atracción en el caso del cromo.

Calentando los precursores a temperaturas superiores a $450^\circ C$ se destruye la estructura de capas, observándose por DRX MgO y CuO en las muestras con $Mg-Cu-Al$, mientras que CuO en la muestra sin Mg ($HTAl_{100}$). En las muestras conteniendo cromo como catión +3, se detectaron diferentes fases, dependiendo de la relación molar del precursor (tabla 2). Cuando la relación $M^{+3}/M^{+3}+M^{+2}$ es 0.25 y Cu^{+2}/Mg^{+2} es próximo a 1 se detectó CuO y MgO , mientras que, CuO y $CuCrO_4$ cuando la relación molar es diferente de 0.25. En las muestras sin magnesio o con exceso de cobre se detectó CuO y Cr_2O_3 . Luego de la reducción se observó que en todos los casos el Cu^{+2} pasa a Cu^0 en las muestras que contienen aluminio, pero en las muestras con cromo se detectó Cu^0 y especies espinelas.

Tabla 2. Especies detectadas en el precursor y muestras calcinadas. HT=fase hidrotalcita; OF=otras fases; MA=fase malaquita; PC=poco cristalina

HDC	Fases detectadas		c	a	S_{BET} (m^2/g)
	Precursor	Muestras calcinadas			
HTAl ₄₇	HT	$CuO - MgO$	22.68	3.06	156
HTAl ₄₀	HT+OF	$CuO - MgO$	22.95	3.07	120
HTAl ₆₀	HT+MA	$CuO -$ trazas de MgO	22.71	3.08	125
HTAl ₁₀₀	HT	CuO	22.71	3.08	35
HTCr ₄₇	HT	$CuO - MgO$	22.29	3.08	34
HTCr ₃₂	HT (PC)	$CuO + CuCrO_4$	22.68	3.07	95
HTCr ₅₃	HT (PC)	$CuO + CuCrO_4$	22.68	3.08	54
HTCr ₁₀₀	HT (PC)	$OCu + Cr_2O_3$	22.80	3.04	20

Reflectancia difusa UV-VIS (RD UV-VIS)

Se les realizaron espectros de RD - UV a las muestras calcinadas, como a las sin calcar. En estas muestras se detectó cambio de color entre los precursores (verde en el caso de las que contienen Al y celeste las de Cr) y las calcinadas (negras y verde oscuro respectivamente) dependiendo del contenido de cobre de las mismas. En la figura 2 se muestran los espectros de precursores con diferente relaciones molares. En todas las muestras se

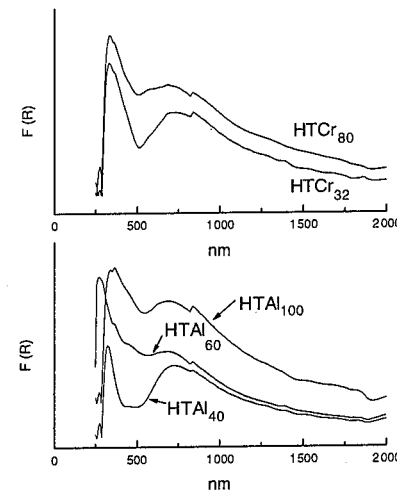


Figura 2: ERD - UV en precursores de Cr-Cu-Mg y Al-Cu-Mg con distinto contenido de Cu

observa una banda próxima a los $700nm$ que puede ser asignada a la transición que ocurre cuando iones de Cu^{+2} se encuentran en un octaedro distorsionado (16), el hombro que presenta a $838nm$ se asigna a la transición del Cu^{+2} en simetría octaédrica. La banda a $260nm$, desplazada en el caso de la $HTAl_{60}$, hacia una mayor longitud de onda, es atribuida a la transición de la unión $O^{2-} \rightarrow Cu^{+2}$ de la transferencia de carga metálica. La banda próxima a los $330nm$ (como hombro en el caso de la $HTAl_{60}$) es asignada al incremento de la interacción lateral de los iones Cu^{+2} con Al^{+3} (17).

Los espectros de los precursores con cromo presentan bandas muy similares a las que contienen aluminio, levemente desplazadas hacia mayores longitudes de onda. Los espectros de cromo se caracterizan por dos bandas intensas alrededor de los 374 y $700 nm$, las cuales pueden ser asignadas a las transformaciones de transferencia de carga de $O \rightarrow Cr^{+6}$ (d^0). La banda $278nm$ indica también la presencia de Cr^{+3} en posición

octaédrica (18). Una débil banda residual alrededor de los 400nm confirmaría la presencia de Cr^{+3} .

Los espectros de RD - UV en las muestras calcinadas (Figura 3), que contienen aluminio, muestran bandas no muy definida a 324nm que se solapa con otra a 368nm, con un hombro próximo a los 840nm, estas bandas son atribuidas a la transferencia de carga involucradas con especies de $Cu^{+2}-O^{2-}-Cu^{+2}$, posiblemente especies tipo cluster o bulk, por la poca definición que las mismas presentan. La excepción se presenta en la HTAl₆₀ donde se observa una gran banda aproximadamente a los 280nm y una banda plana con dos hombros a 368 y 838nm, característica de las muestras de aluminio-cobre. Las mismas han sido atribuidas al spin $^2E_g \rightarrow ^2T_2g$ permitiendo la transición de iones Cu^{+2} en un octaedro distorsionado de la superficie de aluminio con una estructura del tipo espinela.

Del análisis de las muestras calcinadas que contienen cromo se observa la desaparición de la banda a 278 nm de Cr^{+3} octaédrico. Se detectó una banda débil próxima a los 500 nm lo que indica la presencia de especies cromato, especies también detectada por DRX en algunas muestras.

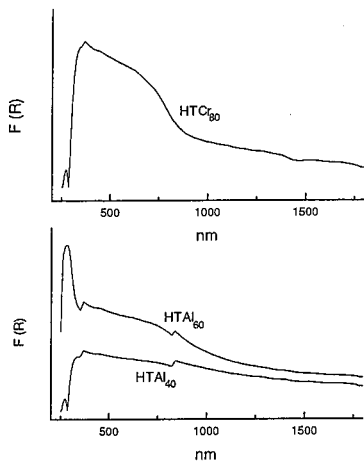


Figura 3: ERD - UV en muestras calcinadas de Cr-Cu-Mg y Al-Cu-Mg con distinto contenido de Cu

Medición por XPS

La naturaleza de las especies activas presentes sobre la superficie es importante para establecer las propiedades catalíticas de la muestra. El análisis de XPS ha sido realizado para obtener información de la composición de

los óxidos mixtos derivados de compuestos tipo hidrotalcitas de Cu-Mg-Al y Cu-Mg-Cr y de las muestras reducidas. En la figura 4 se muestran los picos de Cr 2p de distintos óxidos con diferentes relaciones de cationes, se puede observar que en todos los casos se encuentra el cromo en dos estados diferentes (Cr^{+3} y Cr^{+6}), la relación entre ambos varía según incremente el contenido de cobre en la muestra. Cuando se analizan las muestras reducidas, se deduce por la separación e intensidad de los picos satélites, que todo el Cr se encuentra reducido a Cr^{+3} .

En la figura 5 se muestran los picos de Cu 2p3/2 de la HTAl₆₀ y HTC₅₃ calcinada y reducida respectivamente.

En estos espectros se observa que el perfil de las líneas cambia drásticamente luego de la reducción a 300 °C con una corriente de H₂. La HTAl₆₀ presenta un pico principal Cu 2p3/2 próximo a los 934 eV, el cual es característico de las especies de Cu^{+2} (19), tomando

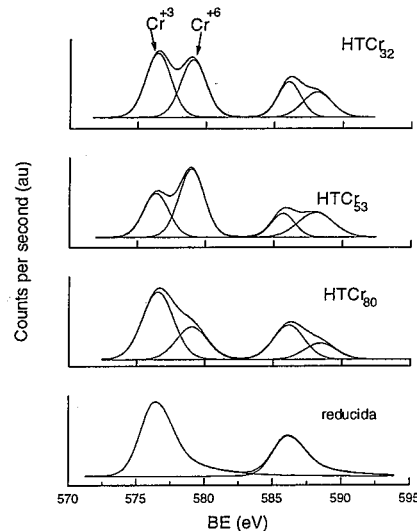


Figura 4: nivel central Cr 2p de óxidos con diferente contenido de cromo, los componentes de la deconvolución y luego de la reducción

como referencia el C 1s a 285 eV. Presenta también un pico inferior, como satélite del principal. Tales picos fueron deconvolucionados en dos, cuyos centros se encuentran alrededor de 932.5 y 934.25 eV. Este puede ser asignado a Cu^{+2} en un medio tipo espinela de $CuAl_2O_4$, mientras que el de 932.5 eV es atribuido a Cu^{+2} en CuO . En el caso de la HTC₅₃ el pico principal Cu 2p3/2

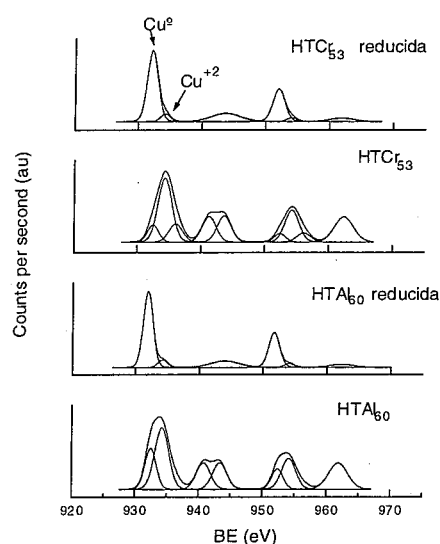


Figura 5: nivel central Cu 2p3/2 de los óxidos de HTAl₆₀ y HTC₅₃ y las muestras reducidas respectivamente

presenta un máximo a 934.05 eV. Este fue deconvolucionado en tres contribuciones alrededor de 936.2, 933.85 y 932.5 eV.

El último pico puede ser asignado a Cu^{+2} en un medio tipo espinela $CuCr_2O_4$, mientras que el pico de 932.5 eV es atribuido a Cu^{+2} en CuO (20). Tanto en las muestras con aluminio como las que contienen cromo cuando se analiza la deconvolución del O nivel 1s se detectan dos picos a 529.8 eV y 531.1 eV los mismos pueden ser atribuidos a óxidos y compuestos tipo espinela respectivamente.

En las muestras reducidas la desaparición de los picos satélites y el simultáneo corrimiento del pico principal hacia menores niveles de energía, muestran que luego de la reducción la especie detectada es Cu^0 con pequeñas fracciones de Cu^{+2} y Cu^+ .

Medición del área superficial

El área superficial específica fue determinada por el método BET. Los valores obtenidos están resumidos en la tabla 2. Se observó que entre las muestras que contienen aluminio como catión +3 la mayor área la presentó la HTAl₄₇, mientras que la muestra sin magnesio presentó el área más baja. Entre las que contienen cromo como catión +3 se observó que el área aumenta a medida que disminuye el contenido de cobre de la muestra, excepto en la HTC₄₇.

El aluminio influye en el área superficial, ya que produce un marcado incremento comparadas con aquellas que contienen cromo como catión +3.

Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

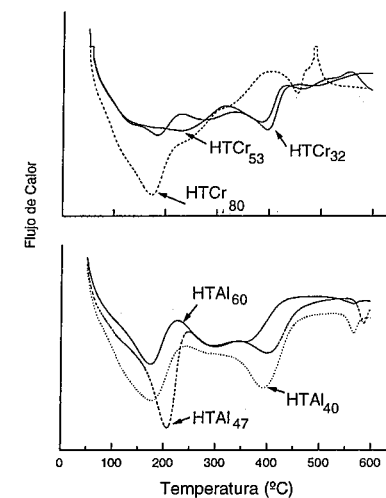


Figura 6: ATD para muestras con diferentes relaciones de $M^{+3}/M^{+3}+M^{+2}$

Las propiedades térmicas de las muestras fueron estudiadas por ATD y TG. Estos estudios fueron realizados en aire. Las curvas recogidas para las muestras con Al y Cr son mostradas en la figura 6.

Varios picos fueron observados, el primero próximo a los 200°C, es debido a las pérdidas de agua, en este caso se observan dos mínimos, uno a 180°C (HTAl₆₀ y HTAl₄₀) donde la relación $M^{+3}/M^{+3}+M^{+2} < 0.25$ y a 210°C cuando dicha relación es de 0.25. El pico de 400°C es generalmente atribuido a la deshidroxilación de la capa de brucita y a la pérdida del dióxido de carbono (desde los aniones carbonatos de la intercapa). En todos los casos se detectó un pico a 300°C que puede ser debido a la formación de especies alúminas amorfas, no detectadas por DRX.

En los ATD para las muestras que contienen cromo como catión +3 se observan los picos descriptos para el caso de las que contienen aluminio, salvo en la HTC₆₀ que no se observa el pico endotérmico debido a la decarboxilación, pero se observa un pico a 450°C. Dicha banda es típica de la formación de especies cromatos y espinelas.

No se observaron diferencias en el análisis de TG cuando se cambia el catión +3. En ambos casos se observan dos pérdidas de peso, la primera entre 50-200°C que puede ser atribuida a la remoción de agua de

la intercapa y de las galerías de la HDC. El segundo entre 250-430°C debido a la pérdida de OH⁻ de las capas de brucita, como así también por el desprendimiento de dióxido de carbono desde los aniones de la intercapa y la formación de óxidos metálicos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo revelan que el reemplazo de aluminio por cromo en los hidróxidos de doble capa no introducen cambios relevantes en su estructura. En ambos casos se detectó, por DRX, la fase hidrotalcita, aunque presentaron mayor cristalinidad las muestras que contenían aluminio. Se observó también una disminución de los parámetros de celda "c" cuando se utiliza cromo como catión +3, dicha cambio puede ser asignada a la diferencia de electronegatividades que existe entre ambos cationes.

Los óxidos obtenidos a partir de HDC con cromo como catión +3 depende de la relación M⁺³/M⁺³+M⁺², si dicho valor es el óptimo (0.25) no se obtienen otras fases.

Los mayores valores de área superficial fueron obtenidos en los HDC que contenían aluminio.

El cromo luego de la calcinación tiende a formar otra clase de compuestos y no solamente mezcla de óxidos como ocurre en casi todas las muestras que contienen aluminio.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración prestada por las alumnas Natalia Cañete y Silvia Mendieta.

Referencias Bibliográficas

1. J. Roelofs, A. van Dillen y K. de Jong. *Cat. Today* **2000**, 60, 297
2. V. Rives, O. Prieto, A. Dubey y S. Kannan *J. Catal.* **2003**, 220, 161
3. F. Prieto, D. Tichit, R. Teissier y B. Coq. *Cat. Today* **2000**, 55, 103
4. S. Murcia Mascarós, R. Navarro, L. Gómez Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti y J. Fierro *J. of Catal.* **2001**, 198, 338
5. Miyata, S., *Clays Clay Miner* **1980**, 28, 50
6. Langpape, M., Miller, J. *Appl. Catal* **2000**, 200, 89.
7. Borshch, S., Duclusaud, H., Miller, J. *Appl. Catal. A.* **2000**, 200, 103.
8. Watanabe, Y., Yamamoto, K. And Tatsumi, T. *J. Mol. Catal.* **1999**, 145, 281
9. Carpentier, J., Lamonier, J., Siffert, S., Zhilinskaya, E., Aboukais, A., *Appl. Catal.* **2002**, 234, 91
10. Simões, M., Conceição, C., Gamelas, J., Domingues, P., Cavaleiro, A., Cavaleiro, J., Ferrer-Correia, A., Johnstone, R. *J. Mol. Catal.* **1999**, 144, 461.
11. Roelofs, J., Van Dillen, A., Jong, K., *Catal. Today* **2000**, 60, 297

12. Theo Klopogge, J., Frost, R. *Appl. Catal. A.* **1999**, 184, 61
13. Carja, G., Nakamura, R., Aida, T., Niiyama, H., *J. Catal.* **2003**, 218, 104
14. Crivello, M.; Pérez, C.; Herrero, E.; Ghione, G.; y Casuscelli, S. *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Mérida, Yucatán, México 2004*, Vol.2, 576.
15. Brindley, G.W. and Kikkawa, S.; *Clay and Clay Mineral*, **1980**, Vol. 28 87-91
16. Velu, Suzuki, Okazaki, Kapoor, Osaki and Ohashi *J. Catal*, **2000**, 194, 373
17. Centi, Perathoner, Biglino and Giamello *J. Catal.* **1995**, 151, 75.
18. Weckhuysen, Verberckmoes, Buttiens and Schoonheydt, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 579.
19. R. Figueiredo, A. Martínez Arias, M. López Granados and J. L. Fierro *J. Catal.* **1998**, 178, 146
20. P. Porta, M. Campa, G. Fierro, M. Lo Jacomo, G. Minelli, G. Moretti and L. Stoppa, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 505



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Efeitos do Suporte e dos Precursores de Cromo e Potássio em Catalisadores de Cromo para Desidrogenação de Propano

Alexandre B. Gaspar¹, Raquel M. Cavalcante², Renata V. Cardoso²,
Francisco J. D. Nascimento², e Lídia C. Dieguez^{2*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, Sl. 518, Centro, Rio de Janeiro, RJ, 20084-310.

²Núcleo de Catálise, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Caixa Postal 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil, *e-mail: lidia@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

Catalisadores de cromo suportados em ZrO₂ e Al₂O₃ foram caracterizados por DRX, DRS e TPR e avaliados na desidrogenação de propano. Os catalisadores (3% Cr) foram preparados com diferentes teores de potássio (0-4%), empregando Cr(NO₃)₃, KNO₃ e K₂CrO₄. Nos catalisadores calcinados, foram observadas as espécies CrO₃, Cr₂O₃ e K₂CrO₄, em função do suporte e do teor de potássio. A distribuição das espécies de cromo influenciou a atividade, a seletividade e a estabilidade na desidrogenação de propano. Os catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentaram maior estabilidade, em relação aos suportados em ZrO₂. Os catalisadores apresentaram alta seletividade a propeno, em torno de 95-100%, embora aqueles preparados com maiores teores de potássio (3-4% K) resultaram em valores menores.

Cr/ZrO₂ and Cr/Al₂O₃ catalysts were characterized by TPR, DRS and XRD and evaluated in the propane dehydrogenation. The catalysts (3 wt.% Cr) were prepared with different potassium contents, using Cr(NO₃)₃, KNO₃ and K₂CrO₄. The CrO₃, Cr₂O₃ and K₂CrO₄ species were observed in the calcined catalysts, depending on the support and potassium content. The distribution of the chromium species influenced the activity, selectivity and stability in the propane dehydrogenation. The catalysts supported in Al₂O₃ showed the best stability if compared with the supported in ZrO₂. The catalysts presented high selectivity to propylene, 95-100%, although the catalysts prepared with higher potassium contents (3-4wt.%) yielded lower values.

Introdução

A indústria petroquímica visa agregar valor a produtos que fazem parte de misturas obtidas no refino do petróleo. Um dos processos de elevado custo energético é a separação de propeno e propano, que são subprodutos do refino de petróleo na unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e na produção de etileno por "steam cracking" [1]. O propano é de baixa utilidade, restringindo-se a ser usado como combustível. Ao contrário, o propeno é importante devido a sua aplicação em diversas áreas: petroquímica, química fina e farmacêutica, para a obtenção de produtos de alquilação para aumentar a octanagem da gasolina, produção de polipropileno, entre outras [2]. A tendência atual é buscar um melhor aproveitamento dos subprodutos, visando compostos de maior valor agregado. Desta forma, como a separação de moléculas muito semelhantes em forma e tamanho como propano e propeno é de elevado custo,

uma rota de interesse é a desidrogenação catalítica do propano.

O emprego de catalisadores à base de cromo suportados em Al₂O₃ na desidrogenação de hidrocarbonetos tem sido reportado [3, 4]. Entretanto, este material possui a característica de promover também reações de craqueamento e coqueificação, levando à desativação do catalisador. Novas formulações com adição de metais alcalinos têm sido propostas, com aumento de atividade e da seletividade em desidrogenação, atribuídos à diminuição da acidez, ou aumento no número de sítios ativos por estabilização do Cr⁶⁺ [5, 6].

Além disso, diferentes suportes também têm sido empregados, como SiO₂ e ZrO₂. Catalisadores Cr/ZrO₂ têm apresentado maior atividade que os catalisadores Cr/Al₂O₃ e Cr/SiO₂ [7]. Entretanto, apesar de apresentar maior estabilidade térmica e menor acidez superficial, a zircônia

apresenta superfície específica menor que os suportes usuais. O preparo de zircônia de alta área tem sido relatado na literatura [8].

Os objetivos deste trabalho foram o preparo e caracterização de catalisadores com 3% de cromo e diferentes concentrações de potássio em alumina e zircônia com superfícies específicas semelhantes. Os catalisadores foram testados na desidrogenação do propano para avaliar variações na atividade, seletividade a propeno e estabilidade em função do suporte e precursores de Cr e K.

Experimental

Preparação dos suportes e catalisadores

O suporte ZrO_2 de alta área foi preparado em rota-vapor, por solução de $Zr(C_2H_5O_2)_{1,4}(OH)_{2,6}$ (Aldrich) com NH_4OH , seguido de secagem e calcinação sob fluxo de ar comprimido a 773 K por 12 h [8]. $\gamma-Al_2O_3$ comercial (AL3916P Harshaw, Engelhard) foi utilizada após calcinação a 823 K por 1h (191 m^2/g). Os catalisadores foram preparados por impregnação em rota-vapor de solução aquosa dos componentes com o suporte (15 ml solução/g), com teor nominal de 3% Cr e teores de potássio na faixa de 0,7 a 4%.

Os sais precursores empregados foram $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, K_2CrO_4 ou $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com KNO_3 . Nos catalisadores com menor teor de potássio (0,7% K) foram utilizadas soluções de $Cr(NO_3)_3$ e KNO_3 , enquanto nos de maior teor (3 a 4% K) foi utilizada solução de K_2CrO_4 . Após o preparo, os catalisadores foram secos em estufa por uma noite e calcinados sob fluxo de ar comprimido (30 ml/min) a 773 K por 1 hora.

Caracterização das amostras

Análise Textural: A superfície específica e volume de poros foram determinados num equipamento Micromeritics modelo ASAP 2000, usando N_2 a 77 K.

Difração de raios-X (DRX): Análises de DRX foram realizadas nos suportes e catalisadores calcinados em um difratômetro Rigaku Miniflex (voltagem: 30 KV e corrente: 15 mA), equipado com um tubo de cobre ($\lambda=1,5417\text{\AA}$), com aquisição em intervalos de $2\theta=0,05^\circ$ e 2s por passo. Para atribuição das espécies cristalinas presentes foi utilizado o software JADE v. 5.0 (Materials Data, Inc.) e o banco de dados ICDD PDF2.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS): Os catalisadores foram analisados por DRS num espectrofotômetro Varian Cary 5 UV-VIS-NIR equipado com acessório Praying Mantis da Harrick. Os espectros foram obtidos na região de 200-800 nm, utilizando os suportes correspondentes como referência. Misturas físicas de CrO_3 , K_2CrO_4 e $\alpha-Cr_2O_3$ com alumina (3% Cr) foram usadas como padrões para identificação das bandas.

Redução a temperatura programada de H_2 (TPR): Experimentos de TPR de H_2 foram feitos num equipamento

com detector de condutividade térmica (TCD). Os catalisadores (0,5 g) foram secos a 773 K por 1h com fluxo de argônio (AGA, 99,99%), resfriados à temperatura ambiente e, em seguida, reduzidos até 1023 K (10 K/min) com mistura 10% H_2/Ar (30 ml/min).

Quimissorção de O_2 : As análises de quimissorção de O_2 foram feitas num equipamento Micromeritics ASAP 2000-C a 193 K, após redução das amostras com H_2 puro a 773 K por 1 h.

Desidrogenação de propano: Os testes catalíticos foram efetuados a 823 K e pressão atmosférica. As amostras foram reduzidas in situ com o mesmo procedimento da quimissorção de O_2 . Utilizou-se mistura 1% propano/ N_2 . A velocidade espacial foi ajustada para obter conversão em torno de 10%, permitindo determinar a taxa de reação com a consideração de reator diferencial. Testes de estabilidade dos catalisadores também foram realizados ajustando a conversão inicial de propano em torno de 30% e monitorando a atividade e seletividade a propeno dos catalisadores durante 24h.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os catalisadores preparados com os símbolos que os representam. As amostras apresentaram teor em torno de 2 a 3% Cr e de 0,65 a 0,80% K nas amostras preparadas com KNO_3 , e na faixa de 3 a 4% K para as amostras preparadas com K_2CrO_4 .

Tabela 1. Teores de Cr e K dos catalisadores preparados.

Catalisador	Precursor	Suporte	Cr (%)	K (%)
CrNZrA	$Cr(NO_3)_3$	ZrO_2	2,10	-
CrKZrA	$Cr(NO_3)_3 + KNO_3$		3,30	0,65
CrCZrA	K_2CrO_4		2,10	4,20
CrNAI	$Cr(NO_3)_3$	Al_2O_3	2,74	-
CrKAI	$Cr(NO_3)_3 + KNO_3$		2,74	0,80
CrCAI	K_2CrO_4		2,10	2,92

Os catalisadores e suportes calcinados foram submetidos à análise de difração de raios-X (DRX) para caracterizar as espécies cristalinas presentes. As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas obtidos. Os catalisadores suportados em Al_2O_3 apresentaram apenas raios referentes a $\gamma-Al_2O_3$.

O suporte ZrO_2 (ZrA) apresentou caráter amorfo, como observa-se na Figura 2. No entanto, os catalisadores preparados sobre ZrA, após calcinação a 773 K, apresentaram cristalinidade relativa a ZrO_2 tetragonal em $2\theta \approx 30,4, 50,7$ e $60,5^\circ$ [9]. Este comportamento refletiu-se na análise textural. O suporte ZrA apresentou caráter amorfo e superfície específica de 247 m^2/g , após uma primeira calcinação. Após tratamentos térmicos sucessivos, a superfície específica estabilizou-se em torno de 80-90 m^2/g com estrutura relativa a ZrO_2 tetragonal. Na Tabela 2 estão citadas as espécies cristalinas encontradas nos catalisadores. Não foram observadas raios relativas a

$\alpha-Cr_2O_3$, nem relativas a fase cristalina K_2CrO_4 em ambos sistemas catalíticos.

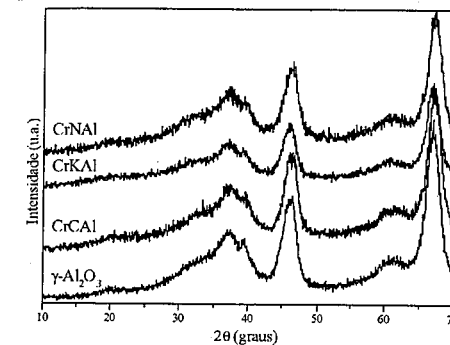


Figura 1. Difratogramas das amostras suportadas em Al_2O_3 .

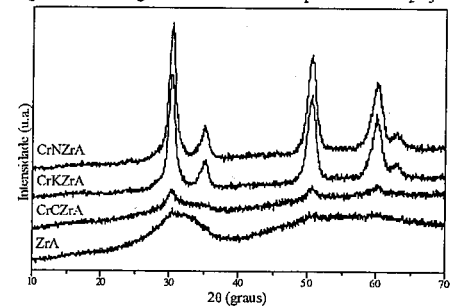


Figura 2. Difratogramas das amostras suportadas em zircônia.

Os catalisadores foram submetidos à análise de DRS e os espectros são apresentados nas Figuras 3 e 4. Todos os espectros foram obtidos com valores de F(R) em torno de um. As atribuições das espécies presentes foram feitas por comparação das bandas obtidas por decomposição gaussiana dos espectros dos catalisadores com as misturas físicas de CrO_3 , K_2CrO_4 e $\alpha-Cr_2O_3$ com alumina, Tabela 2. Observou-se a presença de Cr^{6+} em todas as amostras na forma de CrO_3 e/ou cromato. Em função de possuírem bandas em posições semelhantes não é possível distingui-las por DRS [10]. A espécie Cr^{3+} é identificada, na literatura [10], pela banda característica em torno de 610 nm. Assim, a ampliação dos espectros da Figura 4 sugere a presença de Cr^{3+} nos catalisadores suportados em zircônia, CrNZrA e CrKZrA. O catalisador CrCZrA, preparado com K_2CrO_4 , apresentou espectro distinto, sem a espécie Cr^{3+} (ausência da banda a 610 nm) e com intensidade da banda a 370 nm maior que a da banda a 270 nm, semelhante ao observado para os catalisadores suportados em alumina. Nestas amostras foi observado apenas Cr^{6+} . De acordo com este resultado, Cutrufello e col. [11] observaram diminuição na fração de espécies Cr^{3+} em catalisadores Cr/ZrO_2 (30 m^2/g),

atribuindo o fenômeno à formação de espécies cromato ou dicromato com a adição de 1,6 a 5,5% de potássio.

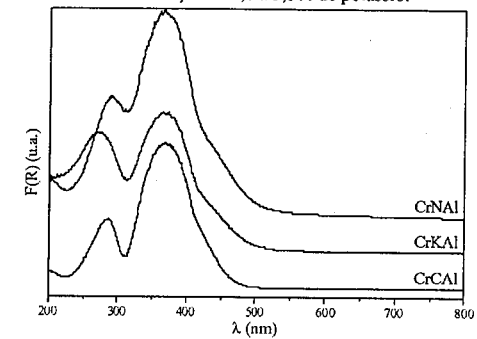


Figura 3. Espectros de DRS das amostras suportadas em Al_2O_3 .

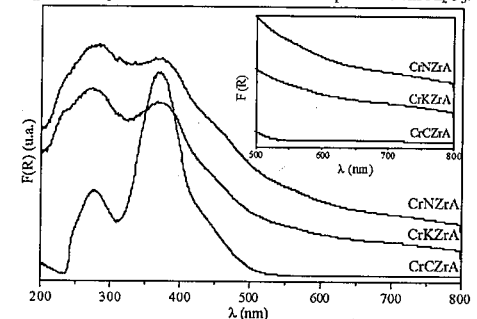


Figura 4. Espectros de DRS das amostras suportadas em zircônia.

Tabela 2. Resultados de DRX e DRS.

Amostra	Fase cristalina	Bandas de DRS (nm)				Atribuição DRS
CrNZrA	t- ZrO_2	274	374	423	599	Cr^{6+}/Cr^{3+}
CrKZrA	t- ZrO_2	266	373	423	595	Cr^{6+}/Cr^{3+}
CrCZrA	t- ZrO_2	277	369	-	-	Cr^{6+}
CrNAI	$\gamma-Al_2O_3$	290	365	-	-	Cr^{6+}
CrKAI	$\gamma-Al_2O_3$	272	368	-	-	Cr^{6+}
CrCAI	$\gamma-Al_2O_3$	285	369	-	-	Cr^{6+}

Os catalisadores foram analisados por redução a temperatura programada com mistura 10% de H_2/Ar até 1273 K. As Figuras 5 e 6 apresentam os perfis de consumo de H_2 . Segundo a literatura, a redução de CrO_3 a Cr_2O_3 ocorre em torno de 600-700 K, enquanto na região de 800-900 K verifica-se a redução de K_2CrO_4 [12, 13]. Nos catalisadores suportados em Al_2O_3 , observou-se um pico único de redução nas amostras CrNAI e CrCAI, em torno de 700 K. O catalisador CrKAI também apresentou pico único nesta região. Desta forma, a adição de potássio não alterou a temperatura de redução do cromo. Dentre os catalisadores suportados em zircônia (Figura 6), foram verificados sempre dois picos de redução, sendo o

primeiro, a menor temperatura, correspondente ao maior consumo de H₂. A adição de potássio causou deslocamento dos dois picos de redução para temperaturas maiores. No catalisador CrNZrA, o pico principal foi observado a 587 K, sugerindo a redução de espécies CrO₃, enquanto no catalisador CrCZrA, contendo 4,20% K, o pico principal ocorreu a 762 K, acima da região de temperatura de redução do CrO₃. Este resultado sugere a formação de espécies cromato neste catalisador.

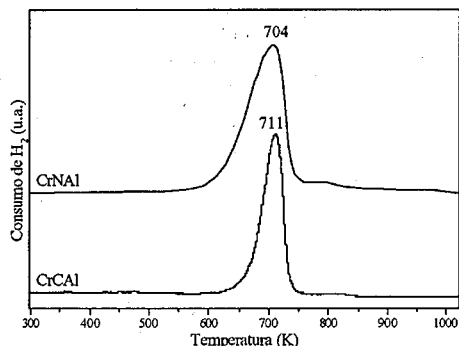


Figura 5. Perfis de TPR das amostras suportadas em Al₂O₃.

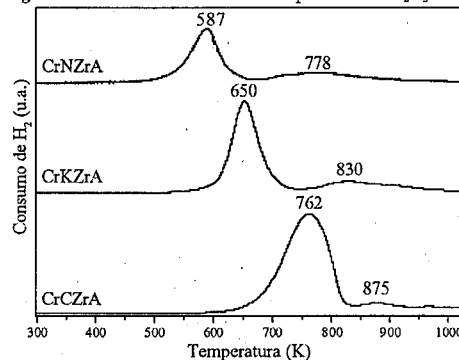


Figura 6. Perfis de TPR das amostras suportadas em ZrO₂.

Os resultados de consumo de H₂ no TPR são apresentados na Tabela 3. Os valores foram obtidos por decomposição gaussiana dos picos de redução, considerando as regiões de temperatura máxima para as espécies CrO₃, de 587 a 711 K, e cromato, entre 762 e 875 K. Também é reportada a porcentagem das espécies CrO₃, cromato e Cr₂O₃, considerando que o consumo teórico de H₂ nas reduções 2CrO₃ + 3H₂ → Cr₂O₃ + 3H₂O e 2K₂CrO₄ + 3H₂ → Cr₂O₃ + 2K₂O + 3H₂O é de 28,9 μmols/mgCr e as faixas de temperatura de redução de CrO₃ e cromato.

Nos catalisadores suportados em alumina, a presença de potássio não afetou a distribuição das espécies de cromo. Assim, dentre as espécies de Cr⁶⁺ presentes, CrO₃ foi a predominante. Nos catalisadores suportados em ZrO₂ (ZrA), foi observada variação sensível na distribuição de

espécies de cromo pela adição de potássio. O consumo de H₂ menor que o estequiométrico revelou o predomínio de Cr₂O₃ nos catalisadores CrNZrA e CrKZrA. Ainda assim, a adição de 0,65% K proporcionou diminuição da fração de Cr₂O₃ e aumento de CrO₃, não alterando a fração correspondente a cromato. No entanto, no catalisador CrCZrA, com 4,20% K, a fração de Cr₂O₃ diminuiu significativamente, refletindo no aumento do consumo de H₂. Considerando que os picos de redução a 762 e 875 K podem ser atribuídos a cromato, o consumo de H₂ corresponde à redução de 92% desta espécie. Estes resultados respaldam o fenômeno de formação de cromatos a partir de Cr₂O₃ em catalisadores Cr/ZrO₂ com alto teor de potássio [11].

Os resultados de DRX, DRS e TPR permitiram caracterizar as espécies de cromo como CrO₃, cromato e Cr₂O₃. Nas amostras suportadas em Al₂O₃ foi observado predomínio de CrO₃ e pouca variação pela adição de potássio. Nos catalisadores suportados em ZrO₂, observou-se predomínio de Cr₂O₃ amorfo nas amostras CrNZrA e CrKZrA. Nestas amostras, a fração de CrO₃ é maior que a de cromato, dentre as espécies de Cr⁶⁺. No entanto, o catalisador CrCZrA apresentou principalmente cromato de potássio amorfo.

Tabela 3. Resultados de TPR.

Catalisador	Consumo H ₂ (μmols/mgCr)		CrO ₃ (%)	Cromato (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
	587-711 K	762-875 K			
CrNZrA	7,6	2,5	26	9	65
CrKZrA	11,4	2,4	40	8	52
CrCZrA	0	27,0	0	93	7
CrNAI	23,1	-	80	0	20
CrCAI	20,8	-	72	0	28

A caracterização de espécies Cr³⁺ em catalisadores de cromo foi realizada por quimissorção de O₂ a baixa temperatura [14, 15]. Em trabalhos anteriores, estudamos a quimissorção de O₂ com a desidrogenação de hidrocarbonetos [6, 16] e reportamos que a técnica de quimissorção é adequada para a quantificação das espécies Cr³⁺ ativas na reação.

Nos catalisadores suportados em Al₂O₃, foi observada diminuição da quimissorção de O₂ com o aumento do teor de potássio, Tabela 4. Nos catalisadores suportados em zircônia, a quimissorção de O₂ foi reduzida pela adição de 0,65% K, atribuída à interação do potássio com os grupos O⁻ do suporte, adjacentes ao cromo e que formam o sítio ativo [6]. No entanto, com o maior teor de potássio (CrCZrA) ocorreu aumento na quimissorção de O₂, de acordo com a formação de cromatos a partir de Cr₂O₃ nesta amostra. A redução de cromatos resulta na formação de sítios Cr³⁺ amorfos que quimissorvem O₂.

Os resultados de atividade específica (-r_{prop}) e por sítio (TOF) também são apresentados na Tabela 4. O catalisador mais ativo foi o CrNZrA, seguido dos catalisadores CrNAI e aqueles com 0,65 e 0,80% de K

(CrKAI e CrKZrA). Os catalisadores com maior teor de potássio apresentaram as menores atividades específicas. A interação do potássio com os grupos O⁻ do suporte, adjacentes ao cromo e que constituem o sítio ativo, e a formação de cromatos no catalisador CrCZrA resultaram em queda expressiva na atividade. Este resultado sugere que parte do Cr⁶⁺ não foi reduzido a Cr³⁺, espécie ativa na desidrogenação, nas condições do pré-tratamento da reação, considerando o perfil de TPR desta amostra (Figura 6). A queda de atividade com o aumento do teor de potássio foi mais notável nos catalisadores suportados em zircônia. Isto pode ser devido à menor concentração de hidroxilas na superfície da zircônia que da alumina [17].

Tabela 4. Resultados de quimissorção de O₂ e atividade na desidrogenação de propano.

Catalisador	K (%)	Quim. de O ₂ (μmols O ₂ /gCr)	- (r _{prop}) ^a	TOF ^b (min ⁻¹)
CrNZrA	-	1386	81,4	0,49
CrKZrA	0,65	908	37,3	0,34
CrCZrA	4,20	1957	1,8	0,01
CrNAI	-	3520	35,9	0,08
CrKAI	0,80	2782	38,3	0,11
CrCAI	2,92	960	12,1	0,11

^a cálculo para conversão=10% (mmols propano/gCr.h)

^b estequiometria O₂: Cr 1:2

A estabilidade dos catalisadores foi testada durante aproximadamente 24 horas, iniciando os testes com a conversão em torno de 30%, Figuras 7 e 8. No catalisador CrCZrA não foi possível obter conversão superior a 6%, devido a sua baixa atividade.

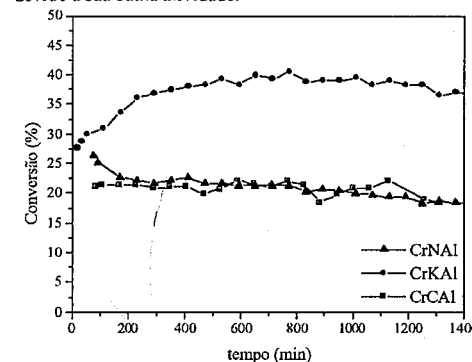


Figura 7. Conversão versus tempo de reação dos catalisadores suportados em Al₂O₃.

Observou-se maior estabilidade da atividade nos catalisadores suportados em alumina, em relação aos suportados em zircônia. A reação realizada com CrNAI foi iniciada com aproximadamente 27% de conversão, obtendo-se após 24 horas uma conversão de 18%, razoavelmente estável se comparado com os catalisadores

em zircônia. A desidrogenação realizada com CrKAI, iniciada com 28% de conversão, não só se manteve estável, como observou-se o aumento da conversão ao passar do tempo. Após 24 horas, a conversão era de 37%, obtendo-se 40% com 13 horas de reação. Cutrufello e col. [11] realizaram a desidrogenação de propano em catalisadores não reduzidos previamente. Os resultados mostraram um aumento da conversão nos primeiros minutos de contato com o propano e foi identificada produção de CO₂. Os autores sugeriram a redução do Cr⁶⁺ pelo alcão com formação de sítios ativos para desidrogenação. O resultado de aumento de atividade do catalisador CrKAI no início da reação sugere, preliminarmente, alteração da distribuição de sítios de cromo por interação com o propano.

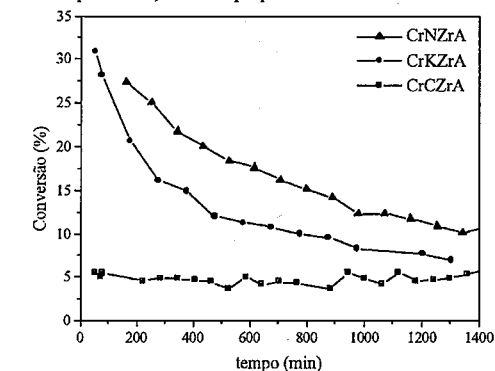


Figura 8. Conversão versus tempo de reação dos catalisadores suportados em ZrO₂.

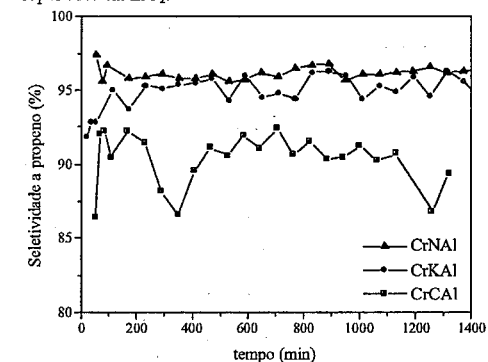


Figura 9. Seletividade a propano versus tempo de reação dos catalisadores suportados em Al₂O₃.

Os resultados de seletividade a propano versus tempo de reação são encontrados nas Figuras 9 e 10, correspondentes aos respectivos valores de conversão apresentados nas Figuras 7 e 8. O principal sub-produto foi metano. Todos os catalisadores apresentaram alta

seletividade em propeno, em torno de 90-100%, exceto o CrZrA, que apresentou valores na faixa de 50%. Nesta amostra foi verificada formação significativa de produtos de craqueamento, principalmente metano.

Os catalisadores apresentaram estabilidade da seletividade a propeno durante o período de 24 horas. A presença de potássio não alterou este comportamento, notavelmente nos catalisadores suportados em alumina e nas amostras CrNZrA e CrKZrA. Assim, a queda de conversão em função do tempo, observada nestas duas últimas amostras (Figura 8), não pode ser associada apenas à desativação dos catalisadores por formação de produtos de craqueamento.

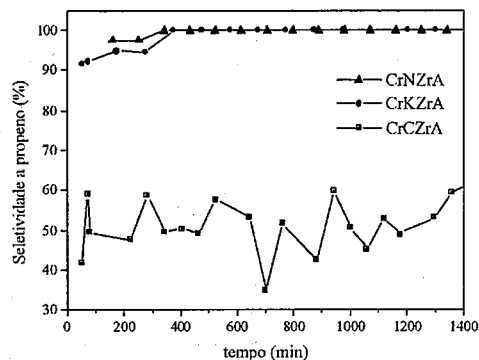


Figura 10. Seletividade a propeno versus tempo de reação dos catalisadores suportados em zircônia.

Conclusões

Observou-se que os suportes e os precursores de cromo e potássio influenciam na distribuição das espécies de cromo e na atividade, seletividade e estabilidade da reação de desidrogenação de propano. Esta influência foi mais importante nas amostras suportadas em zircônia. O catalisador preparado com nitrato de cromo em zircônia (CrNZrA) apresentou a maior atividade.

Foi observada uma maior estabilidade dos catalisadores suportados em alumina em relação aos suportados em zircônia.

Seletividades a propeno em torno de 95-100% foram observadas, embora os catalisadores com maiores teores de potássio (4% K) nos dois suportes, preparados com K_2CrO_4 , apresentaram valores menores.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro e bolsas de iniciação científica a R. M. Cavalcante, R. V. Cardoso e F. J. D. Nascimento.

Referências Bibliográficas

1. H.H. Kung *Adv. Catal.* **1995**, *40*, 1.

2. S.M. Al-Zahrani; B.Y. Jibril; A.E. Abasced *Catal. Today* **2003**, *81*, 507.
3. M. Chierian; M. Someswara Rao; W-T. Yang; J-M. Jehng; A.M. Hirt; G. Deo *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *233*, 21.
4. E. Rombi; M.G. Cutrufello; V. Solinas; S. De Rossi; G. Ferraris; A. Pistone *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *251*, 255.
5. A.B. Gaspar; L.C. Dieguez *J. Catal.* **2003**, *220*, 309.
6. A.B. Gaspar; J.L.F. Brito; L.C. Dieguez *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 251.
7. S. De Rossi; G. Ferraris; S. Fremiotti; V. Indovina; A. Cimino *Appl. Catal. A: Gen.* **1993**, *106*, 125.
8. G.K. Chuah; S. Jaenicke; K.S. Chan *Appl. Catal. A: Gen.* **1996**, *145*, 267.
9. J.C. Ray; C.R. Saha; P.J. Pramanik *Eur. Ceram. Soc.* **2002**, *22*, 851.
10. A.B. Gaspar; L.C. Dieguez *Appl. Catal. A* **2002**, *227*, 241.
11. M.G. Cutrufello; S. De Rossi; I. Ferino; R. Monaci; E. Rombia; V. Solinas *Thermochim. Acta*, in press
12. B. Grzybowska; J. Sloczynski; R. Grabowski; L. Keromnes; K. Weislo; T. Bobinska *Appl. Catal.* **2001**, *209*, 279.
13. A. Hakuli; M.E. Harlin; L.B. Backman; O.I. Krause *J. Catal.* **1999**, *184*, 349.
14. S.W. Weller *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 101.
15. K.S. Rama Rao; K. V. Narayana; A. Venugopal; V. Venkat Rao; S. Khaja Masthan; P. Kanta Rao *Indian J. Chem.* **1996**, *35A*, 656.
16. A.B. Gaspar; J.L.F. Brito; R. Aderne; L.C. Dieguez in *Actas do 17º Simpósio Ibero-americano de Catálise*, Porto, 2000, 101.
17. H. Knozinger; P. Ratnasamy *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Estudio sobre la conveniencia del agregado de Ni o Pt a WO_4^{2-} - ZrO_2 en reacciones de hidroisomerización-craqueo de parafinas pesadas.

Juan C. Yori, Viviana M. Benítez, Javier M. Grau, Carlos R. Vera, Carlos L. Pieck y José M. Parera.

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET). Santiago del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. E-mail: jyori@fiqus.unl.edu.ar;

Resumo-Abstract

Se compara la obtención de isoparafinas de C_4 a C_6 mediante la hidroisomerización y craqueo de n-octano ($n-C_8$) con un catalizador de WO_3 - ZrO_2 (WZ) promovido con Pt y con Ni, a 300 °C y presión atmosférica. El efecto de ambos promotores sobre las distintas funciones del catalizador (ácida y metálica) se analiza utilizando técnicas de RTP, desorción de piridina a temperatura programada y reacciones test específicas de cada función (isomerización de n- C_4 y deshidrogenación de ciclohexano). Se observa un comportamiento diferente según se trate de bajas cargas (0,1 y 0,5%) o altas cargas (1,0 y 5,0%) de Ni. Para las condiciones operativas utilizadas en las reacciones test, el Ni se encuentra como NiO para bajos contenidos, en tanto que para altos contenidos, una fracción del mismo se encuentra como Ni metálico. Pt se encuentra principalmente fase metálica dispersa. Ambos modifican la acidez de WZ, aunque de manera diferente. Ni presenta un mayor efecto promotor que Pt aumentando a medida que aumenta el contenido, acidez total y concentración de sitios ácidos fuertes. Los resultados de isomerización-craqueo de $n-C_8$ indican un aumento de la conversión total con respecto al soporte sin promover para ambos promotores. Asimismo se observa un importante aumento de la capacidad craqueante del soporte y de la producción de isoparafinas con el aumento del contenido de Ni en el catalizador lo cual es compatible con un aumento en el octanaje (RON) del producto de reacción. Este aumento en el octanaje se corresponde con una mayor producción de gases (fracción C_1 - C_3) lo cual reduce el rendimiento líquido del proceso.

The production of C_4 - C_6 isoparaffins by hydroisomerization and cracking of n-octane ($n-C_8$) (300 °C, 1 atm) with a WO_3 - ZrO_2 (WZ) catalyst promoted with Pt or Ni was studied in this work. The effect of both promoters on the two catalytic functions (acid and metallic) was analyzed by means of temperate programmed reduction, temperature programmed desorption of pyridine and tests reactions specific to each function (isomerization of n- C_4 and dehydrogenation of cyclohexane). A different behavior is seen depending on the amount of Ni loaded, at low amounts (0,1 and 0,5%) or high amounts (1,0 and 5,0%). At the reactions conditions used in this test, Ni is found as NiO at low Ni concentrations. At high Ni concentrations a fraction of the Ni is present as a metal. Pt is present mainly as a finely dispersed metal phase. Both Ni and Pt modify the acidity of WZ, though in a different way. Ni has a higher promoting effect than Pt and its effect is to increase the total acidity and concentration of strong acid sites. The results of isomerization-cracking of n- C_8 show an increase of the total conversion in the Pt and Ni promoted catalysts in comparison to the unpromoted ones. Upon Ni loading there is also an increase of the cracking capacity of the support and an enhancement of the production of isoparaffins, a fact that is compatible with the increase of the octane number (RON) of the reaction products. This increase in the RON is proportional to the production of light gases (fracción C_1 - C_3) so there is a compromise between increasing the octane number and keeping a cost-effective liquid yield.

Introducción

La isomerización de alcanos catalizada por ácido determina en forma creciente la naturaleza de los combustibles para transporte, incluyendo la nafta ecológica de alto número de octano, combustible diesel de alto número de cetano, combustible de avión de bajo punto de escurrimiento y lubricantes. Sin embargo, la isomerización de los alcanos de cadena larga generalmente precede a reacciones consecutivas de craqueo, produciendo ruptura extensiva de las moléculas de la alimentación. Esto tiende a limitar la isomerización catalítica de parafinas a los cortes C_4 - C_6 [1,2], puesto que los alcanos de más de 7 átomos de carbono se craquean fácilmente [3]. En este sentido, se busca obtener catalizadores ambientalmente limpios que puedan usarse para isomerizar parafinas de cadena larga con mínimo craqueo. Lo que se busca es lograr alta selectividad a isómeros de cadena larga [4,5], para lo que es necesario diseñar catalizadores con un balance óptimo de funciones metálica y ácida bajo condiciones de reacción adecuadas a los fines de suprimir el craqueo. Se han realizado distintos trabajos de investigación [6-9] con el objeto de diseñar catalizadores alternativos a los comerciales comúnmente usados en la isomerización de alcanos. El ácido fluorhídrico es particularmente peligroso mientras que los catalizadores que contienen halógenos como $AlCl_3$, o el ácido sulfúrico, son corrosivos y suponen un problema para el ambiente debido a la disposición de sus residuos. El objetivo es combinar alta actividad a bajas temperaturas y presiones con buena estabilidad y regenerabilidad. La tendencia actual para isomerizar y craquear hidrocarburos pesados es la utilización de sólidos superácidos, en particular zirconia promovida con oxoaniones tales como tungstato o sulfato. Algunos investigadores han encontrado [10-12] que como ocurre en el caso de $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2$ (Pt/SZ) [13], la adición de Pt a tungsteno-zirconia (Pt/WZ) produce un catalizador más activo y selectivo en la presencia de hidrógeno.

La hidroisomerización y/o hidrocrqueo de n-hexadecano, ceras de Fischer-Tropsch y poliolefinas fue llevada a cabo por Wender y colaboradores usando Pt/sulfato-zirconia y tungsteno-zirconia promovida con Ni o Pt [14,15]. Encontraron que Pt/WZ en comparación a Pt/SZ era más selectivo para la hidroisomerización (300 °C, 500 psig de H_2 , TOS (time on stream)=20 min) y más estable en el hidrocrqueo de ceras de F-T y poliolefinas (375 °C, 1500 psig de H_2 , TOS=20 min). Sin embargo en ambas reacciones Pt/SZ presentó mayor actividad.

El objetivo de este trabajo es estudiar la conveniencia del agregado de Ni en lugar de Pt a WZ, para ser utilizado como catalizador en reacciones de isomerización-craqueo de parafinas pesadas. Se analizará la performance de los distintos catalizadores desde el punto de vista del aumento de RON referido a la molécula sonda utilizada (n-octano) y a la producción de gases (fracción C_1 - C_3).

Preparación de catalizadores.

Se utilizó $Zr(OH)_4 \cdot ZH$ obtenido por hidrólisis de oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) Strem Chemical (99,998%) en solución amoniacal. El precipitado fue lavado y secado en estufa 24 h a 110 °C.

El WZ: WO_3-ZrO_2 , fue obtenido por impregnación incipiente de ZH con solución de metatungstato de amonio ($(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40} \cdot nH_2O)$ Fluka (99,9%), previamente estabilizadas a pH=6 durante una semana y de concentración adecuada para obtener 15% W en el soporte final. Luego de la impregnación, el soporte se secó en estufa a 110 °C durante una noche. Luego se calcinó en aire 3 h a 800 °C.

Una porción de WZ (35-80 mesh) se impregnó a humedad incipiente durante 6h con una solución acuosa de nitrato de níquel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) Merck (>99,0%). La concentración de las soluciones se ajustaron de manera de obtener catalizadores con distintos contenidos de Ni (0,1, 0,5, 1,0 y 5%Ni/WZ). Luego los catalizadores se secaron a 120°C y se calcinaron en aire (10 ml/min) 3h a 450°C. La porción restante de WZ se impregnó también mediante una técnica de humedad incipiente con una solución acuosa de H_2Cl_6Pt (Merck >99,5%) para obtener un 1 % de Pt en el catalizador final. Luego de la impregnación la muestra se trató de la misma manera que las muestras impregnadas con Ni.

Caracterización de los catalizadores.

Para verificar las distintas estructuras cristalinas del ZrO_2 , se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro Shimadzu DX-1 con radiación $K\alpha$ de Cu y filtro de Ni. El espectro fue registrado en un rango 2θ entre 20° a 65° y con una velocidad de barrido de 1,2°/min.

La superficie específica de los catalizadores fue medida a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics 2100 E, a temperatura de nitrógeno líquido y después de tratar las muestras durante 2 h a 200 °C y en un sistema de vacío.

La reducibilidad de las muestras se analizó por reducción a temperatura programada (RTP) en un equipo Ohkura TP2002 con detector de conductividad térmica. Las muestras fueron estabilizadas en Ar a 25°C y luego calentadas hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min en una corriente de 4,8% de H_2 en Ar.

Las determinaciones de acidez y distribución de fuerza ácida de los catalizadores se realizó mediante desorción a temperatura programada de moléculas sonda. Piridina (Py, Merck, >98%) se utilizó para caracterizar tanto sitios ácidos de tipo Brønsted como Lewis. La adsorción de piridina se realizó por inmersión de las muestras en un volumen en exceso de la misma durante 6 h a temperatura ambiente. Luego fueron filtrados y secados a temperatura ambiente. Las muestras fueron colocadas en un microreactor de cuarzo y estabilizadas en N_2 durante 1h a 100 °C. Posteriormente se calentaron desde esta temperatura hasta 650 °C a 10 °C min^{-1} . Los productos

desorbidos fueron continuamente analizados en un detector FID.

Ensayos catalíticos.

Isomerización de n-butano: esta reacción se llevó a cabo utilizando un reactor de cuarzo de lecho fijo operado a presión atmosférica, $T=350^\circ C$, $WHSV=1\ h^{-1}$, relación molar $H_2/n-C_4=6$ y masa de catalizador 0,5g. Previo a la reacción el catalizador es prereducido in situ a la temperatura de reacción durante 1 h. Los productos de reacción fueron analizados en línea mediante una válvula de muestreo, por cromatografía de gases (CG) con un detector FID. La separación de productos para su análisis se realizó utilizando una columna de 6m de longitud y 1/8" de diámetro rellena con una mezcla de 25% de dimetilsulfolano sobre Cromosorb P.

Deshidrogenación de ciclohexano: se llevó a cabo en un reactor de cuarzo a presión atmosférica, $T=300^\circ C$, $WHSV=12,6\ h^{-1}$, relación molar $H_2/CH=1,4$ y masa de catalizador de 0,1 g. Antes de la reacción el catalizador es prereducido in situ a la temperatura de reacción durante 1 h. Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa en línea con un detector FID. Para la separación de productos se usó una columna de 1/8" de diámetro y 2 m de largo rellena con FFAP soportado en Chromosorb P.

Hidroisomerización-craqueo de n-octano: esta reacción se llevó a cabo en un reactor de acero de lecho fijo, con 0,25 g de catalizador, a 0,1 MPa, $T=300^\circ C$, $WHSV=4\ h^{-1}$ y relación molar $H_2/nC_8=6$. Antes de la reacción el catalizador es prereducido in situ a la temperatura de reacción durante 1 h. Los productos son analizados en línea por cromatografía utilizando una columna capilar de 100 m de escualeno y un FID. A partir de estos datos se calcula la conversión y el rendimiento a los distintos productos de reacción.

El cálculo del Research Octane Number (RON) se realizó aplicando un método simple no-lineal el cual utiliza los datos de composición de mezcla obtenidos de los análisis de CG. El método se describe en [16]. La ganancia de RON fue definida como la diferencia entre el RON de la mezcla - RON de n-octano.

En todos los ensayos catalíticos se utilizaron catalizadores con una granulometría 35-80 mesh.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores:

Luego de una calcinación a 800 °C en aire, WZ presenta un área superficial de 39 m^2/g . El agregado de Ni en el rango de valores analizados no modifica el área superficial de las distintas muestras, la cual se mantiene, excepto en la muestra con 5% Ni para la cual disminuye levemente. El agregado de Pt tampoco modifica el área superficial.

El ZrO_2 (Z) presenta una estructura cristalina puramente tetragonal (100% (T)), observándose además cristales de WO_3 como fase separada. La estabilización

de la estructura (T) de la zirconia por calcinación de ZH impregnado con oxo-especies W es consistente con lo reportado por Hino y Arata [17]. Los detalles del mecanismo de estabilización de fases son aún discutibles. Se ha demostrado que la zirconia (T) se estabiliza con un tamaño de cristales menor que su forma monoclinica (M), debido a su menor tensión superficial. De este modo se podría proponer que la interacción de las distintas especies superficiales de W con los OH de ZH no solo retarda el proceso de cristalización, favoreciendo la estructura (T) sino que también inhibe la sinterización de los cristales de Z mejorando la estabilización de su superficie específica.

Las medidas de RTP realizadas a la 1%Pt/WZ muestran un pico de reducción del Pt alrededor de 100-120 °C y tres picos correspondientes a las etapas de reducción del WO_3 , con máximos alrededor de 300-500°C ($WO_3 \rightarrow WO_{2,9}$), 700-750°C ($WO_{2,9} \rightarrow WO_2$) y 820-900°C ($WO_2 \rightarrow W$), [2]. Los resultados de RTP para las muestras que contienen Ni indican que cuando el mismo se deposita sobre WZ se verifica un comportamiento dispar según se trate de bajos contenidos de Ni (0,1 y 0,5%) o de altos contenidos (1 y 5%). Así a bajos contenidos, el consumo de hidrógeno comienza suavemente a los 300°C. Como se indicó anteriormente, coincidentemente a esta temperatura comienza la reducción de las especies de W superficiales, por lo que de producirse alguna reducción adicional del Ni a mayores temperaturas no se podría distinguir. Para contenidos altos de Ni se observa la aparición de un pico de reducción en la zona de 250-400°C. El consumo de H_2 es mayor cuando el contenido de Ni aumenta. Cabe acotar que el NiO "bulk" se reduce en la zona de 250-320°C [18], por lo que dicha reducción correspondería a un Ni que se comporta casi como fase separada, interactuando poco con el soporte. Luego, el hecho de que no aparezcan picos de reducción para bajos contenidos de Ni en la zona en que se reduce el NiO "bulk" sería indicativo de que el mismo se encuentra probablemente muy disperso interactuando fuertemente con el soporte.

A modo de conclusión, se puede indicar que para las condiciones operativas utilizadas en las reacciones test, existe Pt metálico sobre la superficie del soporte de WZ. En tanto que el Ni se encuentra como NiO para bajos contenidos, mientras que para altos contenidos, una fracción del mismo se encuentra como Ni metálico. En la Tabla 1 se indican los resultados de acidez total y distribución de fuerza ácida para las distintas muestras. WZ presenta una mayor concentración de sitios de tipo débil y moderados. El agregado de Ni produce inicialmente (para contenidos 0,1%) una disminución de la acidez total de WZ y un aumento en la concentración de sitios ácidos fuertes (sitios que retienen piridina en el rango de 500-600°C).

Tabla 1. Acidez Total y distribución de fuerza ácida.

Muestra	Acidez Total ($\mu\text{molPy/g}$)	Distribución		
		150-300	300-500	500-600
		$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$
WZ	90	37	43,2	9,36
0,1Ni/WZ	57,6	3,07	28,6	28,7
0,5Ni/WZ	137,6	2,28	78,8	59,4
1,0Ni/WZ	166,4	4,6	87,8	78,6
5,0Ni/WZ	170	3,1	90	80
1,0Pt/WZ	120	44,4	63,58	10,3

Para pequeños contenidos de Ni (0,1%) se observa una disminución inicial de la acidez total asociada a una disminución de la concentración de sitios de acidez media y débil con un aumento en la cantidad de sitios ácidos fuertes. Contenidos mayores de Ni (hasta 1%) producen un aumento en la acidez total asociada a un incremento en la concentración de sitios de acidez media y fuerte. Contenidos mayores de Ni no modifican prácticamente la acidez y la distribución de fuerza ácida. El agregado de Pt a WZ si bien produce un incremento en la acidez total, prácticamente no modifica la cantidad de sitios ácidos fuertes que presenta WZ. A igualdad de contenidos de Ni y Pt, el agregado de Ni incrementa un 85% la acidez total de WZ, en tanto que Pt lo hace en un 33%. El efecto es más pronunciado sobre la acidez fuerte, puesto que Ni la incrementa 7 veces. En un trabajo anterior [19], analizamos el efecto del agregado de Ni a SZ, encontrando que la incorporación de pequeños contenidos (0,1%) producen la neutralización de 11 sitios ácidos por cada átomo de Ni incorporado. Al aumentar el contenido de Ni se obtiene un progresivo aumento de la acidez. Resultados similares fueron reportados en [20,21].

La Tabla 2 muestra los resultados de actividad utilizando dos reacciones características: la isomerización de n-butano y la deshidrogenación de ciclohexano. En catalizadores bifuncionales, metal-ácido en los que no existe una fuerte interacción metal-soporte es común utilizar moléculas sondas, que en determinadas condiciones de reacción son muy selectivas y dan pocos productos, para caracterizar la actividad ácida o metálica de la muestra. Así, es común utilizar la isomerización de n-butano como reacción de evaluación de la fuerza ácida de un catalizador [22] y la deshidrogenación de ciclohexano, para medir la actividad metálica [23]. Ambas reacciones cambian su selectividad de manera muy marcada.

En reacción con n-butano, WZ presenta un mayor rendimiento hacia el isómero esquelético. La incorporación de Ni en el catalizador produce un aumento en la actividad de WZ con un incremento notable del rendimiento en la fracción $\text{C}_1\text{-C}_3$, en detrimento de la formación de $i\text{-C}_4$.

Tabla 2. Propiedades catalíticas de cada función

Reactivo	n-butano		Ciclohexano		
	Muestra	Y_{iC_4} , %	$Y_{C_1-C_3}$, %	Y_{MCC_5} , %	Y_{Bz} , %
WZ		8,1	2,1	--	--
0,1%Ni/WZ		6,5	12,0	--	0,23
0,5%Ni/WZ		4,8	32,1	0,38	0,38
1,0%Ni/WZ		1,7	60,6	1,55	0,75
5,0%Ni/WZ		0,8	70,1	2,0	1,25
1%Pt/WZ		27,4	3,0	18,10	17,80

Y_i = rendimiento a i, iC_4 = isobutano; $C_1\text{-C}_3$ = parafinas de C_1 a C_3 ; MCC_5 = metilciclopentano; Bz = benceno.

Lo llamativo es que lo que aumenta es la producción de C_2 , manteniéndose en niveles bajos la producción de C_1 y C_3 , lo cual es indicativo de que la formación de C_2 cual se produce por craqueo del n- C_4 sobre la función ácida antes que por hidrogenólisis sobre la función metálica. El craqueo es una reacción demandante de sitios ácidos fuertes por lo que estos resultados son coincidentes con los resultados de acidez donde se observa que el agregado de Ni produce un aumento en la concentración de sitios ácidos fuertes. El agregado de Pt al igual que Ni aumenta la actividad WZ sin embargo la distribución de productos es marcadamente diferente, puesto que 1%Pt/WZ presenta un elevado rendimiento a iC_4 . Esto también es coincidente con los resultados de acidez puesto que Pt aumenta la concentración de sitios de acidez débil y media de WZ, responsables de la isomerización, sin modificar la concentración de sitios ácidos fuertes.

En reacción con ciclohexano se obtiene un comportamiento similar. WZ no presenta actividad deshidrogenante ni isomerizante (contracción de anillo). Sin embargo al incorporar Ni, el catalizador adquiere actividad aumentando la conversión a Bz. En forma paralela aumenta el contenido de MCC_5 como producto de isomerización de ciclohexano por vía ácida. Conviene aclarar que la reacción de contracción de anillo es demandante de sitios ácidos fuertes. El incremento del rendimiento a MCC_5 y a Bz es indicativo de un aumento de actividad metálica y en la actividad ácida (fuerza ácida) del WZ. El aumento de actividad metálica es coincidente con el aumento de Ni metálico observado en los diagramas RTP.

El agregado de Pt aumenta notablemente los rendimientos de WZ a MCC_5 y a Bz.

A diferencia de Ni, el Pt se encuentra mayoritariamente sobre la superficie de WZ como fase metálica dispersa, lo cual asegura una mayor actividad deshidrogenante (producción de Bz). Sin embargo, como se vió el agregado de Pt no modifica la fuerza ácida de WZ, por lo que los resultados obtenidos son contradictorios con los resultados de acidez y distribución de fuerza ácida. Falco y col. [24] plantean para esta reacción y este catalizador (Pt/WZ) un mecanismo

bifuncional en el cual la función metálica produce Bz por deshidrogenación de ciclohexano y además hidrógeno activo que migra a los sitios ácidos aumentando la acidez de WZ.

La Tabla 3 resume los resultados de conversión total y selectividad a isoparafinas para los catalizadores en la reacción de isomerización-craqueo de n-octano. Los valores de TOS indicado corresponden a los 5 min. (catalizador fresco) y 240 min. luego que el catalizador alcanza un valor estable de actividad.

Tabla 3. Conversión total y selectividad a isoparafinas de los catalizadores. Valores a 5 min de reacción y a 240 min (catalizador estabilizado).

Catalizador	Tiempo, min	Conv., %	S_{IP} , %
WZ	5	20,0	18,08
	240	5,7	4,6
0,1%Ni/WZ	5	16,3	14,4
	240	6,3	6,3
0,5%Ni/WZ	5	35,6	11,6
	240	8,4	9,9
1,0%Ni/WZ	5	69,1	37,6
	240	9,6	12,3
5,0%Ni/WZ	5	78,6	41,3
	240	10,2	13,9
1%Pt/WZ	5	66,8	83,2
	240	26,6	93,4

Con el transcurso del experimento, el catalizador sufre una desactivación por coque. Después de un período de cuatro horas de reacción el catalizador alcanza un estado pseudo-estacionario. Este valor de estabilización de la actividad aumenta con el agregado de Ni y Pt, siendo mayor para este último. Esto es consecuencia de que Pt posee una mayor capacidad para activar hidrógeno el cual actúa como inhibidor de los precursores de coque que producen la desactivación del catalizador.

Los valores de actividad para catalizador fresco (5 min.) indican que en general (excepto para 0,1%Ni/WZ) tanto el agregado de Ni como Pt mejoran la performance en reacción de WZ. La conversión a isoparafinas aumenta con el contenido de Ni. De las isoparafinas el aumento es más marcado para el iC_4 , producto de reacciones de isomerización-craqueo. Esta última es demandante de mayor fuerza ácida, por lo que y de manera similar a lo observado para conversión de n- C_4 , se confirma que el agregado de Ni, modifica tanto la acidez como la distribución de fuerza ácida de WZ. La conversión a $iC_{5,7}$, producto de isomerización-craqueo aumenta levemente al igual que el iC_8 , producto de reacción de isomerización.

La figura 1 representa la ganancia de RON calculada a los 5 min de corrida para los distintos catalizadores en función de la acidez total. Estos catalizadores dan valores de RON entre 10,1 - 82,9. Ni5,0WZ es el catalizador más activo y el que produce el mayor RON (82,9). La

ganancia de RON aumenta con el contenido de Ni excepto para la muestra que contiene 0,1%Ni. Para un contenido de 5% Ni el valor de RON es de 83 y aumenta prácticamente 3 veces si se lo compara con el correspondiente a WZ. 1%Pt/WZ presenta un valor de RON de 42, aumentando solamente 1,4 veces el valor correspondiente a WZ. A igualdad de cargas metálicas Ni presenta un mayor efecto promotor que Pt mejorando mucho más la calidad del producto de reacción.

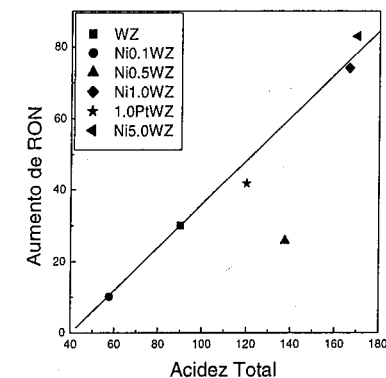


Figura 1: Aumento de RON en función de la acidez total de los catalizadores

Se observa una relación lineal entre la ganancia de RON con la acidez total para los distintos catalizadores utilizados. Por otro lado, al tratar de correlacionar la ganancia de RON con la concentración de sitios ácidos fuertes de cada catalizador se verificó que no existe correlación. Esto en principio estaría confirmando que la producción de isómeros ramificados a partir de alcanos no requiere de sitios de elevada fuerza ácida. En la figura 2 se representa la ganancia de RON en función de la producción de gases livianos ($C_1\text{-C}_3$) para cada muestra. Se observa una relación casi lineal entre ambos valores.

Este comportamiento es compatible con hecho de que un aumento en la producción de isomerizado requiere un aumento en la producción de productos de craqueo y refleja el problema que ocurre en muchas unidades de refinación donde se requiere aumentar la severidad del proceso a los fines de aumentar el RON del isomerizado, lo cual acelera además la producción de subproductos no deseados que producen una pérdida en el rendimiento líquido del proceso.

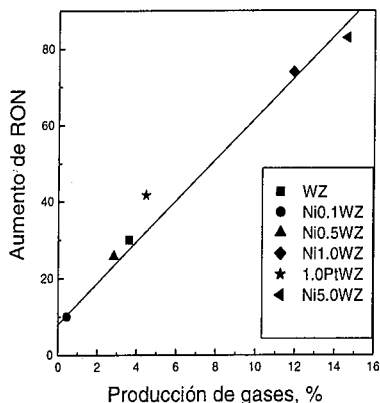


Figura 2: Aumento de RON en función de producción de gases durante la reacción de n-octano

Conclusiones

1) Cuando se deposita Pt sobre WZ el mismo se encuentra mayoritariamente sobre la superficie como Pt metálico. En tanto que cuando se lo hace con Ni el mismo se encuentra como NiO para bajos contenidos, mientras que para altos contenidos, una fracción del mismo se encuentra como Ni metálico.

2) El agregado de Ni y Pt producen un aumento de la acidez total de WZ. La diferencia entre ambos promotores es que para Ni el efecto es más marcado, aumentando no solamente la acidez total sino también la concentración de sitios ácidos fuertes.

3) Los valores de actividad en isomerización-craqueo de n-octano para catalizador fresco (5 min.) indican que en general (excepto para 0,1%Ni/WZ) tanto el agregado de Ni como Pt mejoran la performance en reacción de WZ. La conversión a isoparafinas aumenta con el contenido de Ni. A igualdad de cargas metálicas Ni presenta un mayor efecto promotor produciendo una ganancia de RON de 76 puntos contra 42 que presenta Pt.

4) Pt posee una mayor capacidad para activar hidrógeno que Ni, el cual actúa como inhibidor de los precursores de coque que producen la desactivación del catalizador.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con aportes del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas (CONICET) y de la Universidad Nacional del Litoral (UNL- Proyecto CAI+D N°107) de Argentina.

Referencias bibliográficas

- [1] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer, *J. Catal.* **1993**, *238*, 144.
- [2] D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, *J. Catal.* **1999**, *57*, 181.
- [3] J. Weitkamp, *Am. Chem. Soc. Symp.* **1975**, *1*, 20.
- [4] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* **1983**, *8*, 123.
- [5] S.J. Miller, zeolites and related microporous materials: state of the art: 1994, in: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich (Eds.), *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, Elsevier, Amsterdam, **1994**, vol. 84, p. 2319.
- [6] J. Kaspi, D.D. Montgomery, G.A. Olah, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3147.
- [7] K. Tanabe, M. Misono, O. Yoshio, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha, Tokyo, **1989**.
- [8] T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 1.
- [9] K. Arata, *Appl. Catal. A* **1996**, *146*, 3.
- [10] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Appl. Catal.* **1999**, *181*, 5.
- [11] G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, R.D. Parra, C.A. Querini, *Appl. Catal. A* **1996**, *139*, 201.
- [12] G. Larsen, L.M. Petkovic, *Appl. Catal. A* **1996**, *148*, 155.
- [13] T. Hosoi, T. Shimidzu, S. Itoh, S. Baba, H. Takaoka, T. Imai, N. Yokoyama, Symposium on Preparation and Characterization of Catalysts, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Los Angeles, **1988**, p. 562.
- [14] K.R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G.D. Holder, J.W. Tierney, I. Wender, *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 1163.
- [15] M.Y. Wen, I. Wender, I.W. Tierney, *Energy & Fuels* **1990**, *4*, 372.
- [16] N. Nikolaou, C.E. Papadopoulos, I.A. Gaglias and K.G. Pitarakis, *Fuel* **2004**, *83* 517
- [17] M. Hino and K. Arata; *J.Chem.Soc.Chem. Communication*, **1988**, 1259.
- [18] K.E. Smith, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Mat. Res. Bull.* **1987**, *22*, 1125.
- [19] J.C. Yori, J.M. Grau, V.M. Benítez, C.R. Vera, C.L. Pieck and J.M. Parera, **2005**, *100* (1-2), 67.
- [20] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **2004**, *269*, 105.
- [21] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, J.M. Campos-Martin, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* **2003**, *248*, 211.
- [22] J.M. Parera, N.S. Fígoli; *Catalysis, Specialist Periodical Report* **1992**, *9*, 65.
- [23] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins; *J. Catal.* **1966**, *6*, 92
- [24] M. Falco, J.M. Grau and N. Fígoli, *Appl. Catal. A: General*, **2004**, *264*, 183.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador Zn-Mg-Fe.

Clarissa V. Pino, Oscar W. Perez-Lopez, Nilson R. Marcílio*

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- UFRGS. Rua: Engenheiro Luiz Englert, s/nº- Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre/RS-Brasil-cep:90040-040
e-mail: cpino@brturbo.com.br; nilson@enq.ufrgs.br

Resumo-Abstract

Este trabalho tem como objetivo o estudo das reações do etanol, sobre um catalisador de Zn-Mg-Fe, dos seguintes parâmetros: pré-tratamento com H₂, temperatura de reação, tempo de residência e a razão molar de alimentação água/etanol, sobre a atividade e seletividade do sistema catalítico. O catalisador foi preparado por co-precipitação contínua, caracterizado por difração de Raios-X, área superficial BET, termogravimetria e redução a temperatura programada. Os testes de atividade catalítica foram realizados em um reator de leito fixo. Os resultados mostram que o catalisador favorece a reação de desidrogenação, sendo bastante seletivo para acetaldeído. E este, por sua vez, é intermediário para a produção de acetona, metil etil cetona e acetato de etila. Os resultados também mostram que o catalisador submetido a pré-tratamento apresenta maior atividade e que a água tem papel importante na seletividade para acetona.

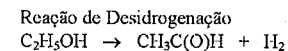
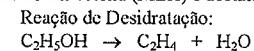
The objective of this work is to study the ethanol reactions over catalyst containing Zn-Mg-Fe in the following parameters: pre-treatment with H₂, reaction temperature, residence time and the molar ratio of feeding water/ethanol on the activity and selectivity of the catalytic system. The catalyst was prepared by continuous co-precipitation, characterized by X-ray diffraction, BET surface area, temperature programmed reduction and thermogravimetry. The catalyst activity tests were realized in a fixed-bed reactor and the results showed that the catalyst favor the dehydrogenation reaction, being very selective to acetaldehyde, and this is an intermediary compound for the acetone production, Methyl ethyl ketone and ethyl acetate. The results also show that the catalyst submitted to pre-treatment presents larger activity and that the water has important role in the selectivity for acetone.

Introdução

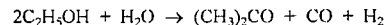
Há grande interesse em processos que utilizem o etanol como fonte de matéria-prima para a obtenção de produtos com maior valor agregado, uma vez que o etanol pode ser obtido por fermentação de biomassa, sendo esta fonte renovável e abundante no Brasil.

O etanol pode sofrer reação de desidratação obtendo-se eteno como produto final e desidrogenação obtendo-se

acetaldeído como produto intermediário para acetona, metil etil cetona (MEK) e acetato de etila. (1-6)



A acetona pode ser obtida como produto secundário da condensação aldólica do acetaldeído ou a partir da reação de reforma do etanol, com energia livre de Gibbs negativa para temperatura entre 200 e 450°C, sendo uma reação espontânea. (7)



Alguns estudos do etanol sobre catalisadores de Cu-Zn-Zr-Al-O para a síntese de acetato de etila propõem diferentes mecanismos para a obtenção de acetona, acetato de etila e MEK a partir do etanol, de forma direta ou a partir do acetaldeído, como intermediário de reação. (8, 9)

As reações do etanol foram também estudadas sobre óxidos de Fe₂O₃, Fe₂O₃/CaO, Fe₃O₄, TiO₂, CaO, e SiO₂, obtendo acetaldeído como produto principal, acetona e acetato de etila como produtos secundários (2, 10).

Catalisadores tipo óxidos mistos, obtidos por coprecipitação, apresentam vantagens como elevada área superficial estabilidade térmica. (11-13). Trabalhos anteriormente realizados com o 2-butanol (14) evidenciam as propriedades interessantes dos óxidos mistos.

Neste contexto o presente trabalho tem como objetivo o estudo das reações do etanol sobre um catalisador óxido de Zn-Mg-Fe, com composição nominal de 33,3% de cada metal, onde foram avaliadas a influência das condições operacionais como: pré-tratamento com H₂, temperatura de reação, tempo de residência e razão molar de alimentação água/etanol.

Experimental

Preparação das amostras.

O catalisador foi preparado pelo método de coprecipitação contínua a partir de soluções de nitrato de zinco (Synth), magnésio (Vetec), ferro (Merck) e carbonato de potássio (Synth) como agente precipitante, mantendo a temperatura constante em 60°C e pH igual a 8,0. A precipitação foi realizada com fluxo contínuo em um reator CSTR encamisado, alimentando as soluções com o auxílio de duas bombas peristálticas. O tempo de residência foi controlado pela vazão de saída dos produtos do reator enquanto que o controle do pH foi realizado pelo ajuste da vazão de carbonato. O precipitado obtido foi cristalizado por uma 1 h, lavado com água deionizada, filtrado e seco em estufa por 12h a 80°C, moído e peneirado.

A amostra foi calcinada com fluxo de 100 mL/min de ar sintético por 20 h a 400°C. A redução foi realizada "in situ" com fluxo de 80 mL/min de hidrogênio por 2 h a 400°C.

Ensaios de Atividade Catalítica

Realizaram-se testes com amostra reduzida e sem redução para avaliar a influência do pré-tratamento sob a atividade do catalisador. Os ensaios catalíticos foram realizados na faixa de temperatura entre 250°C e 350°C, com intervalos de 25°C.

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma massa de 0,2g de catalisador, com fluxo de 80mL/min de N₂ em um micro-reator tubular de leito fixo, aquecido por um forno elétrico com controlador digital de temperatura. A alimentação dos reagentes líquidos foi por meio de bombas dosadoras tipo seringa e a dos gases através de controladores de fluxo mássico. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo Varian 3600 Cx, acoplado em linha ao reator, utilizando-se detector FID e nitrogênio como gás de arraste.

Por fim realizou-se o teste para verificar a estabilidade do catalisador, com vazão de 0,4mL/h de etanol a 400°C por 11 horas.

Caracterização do catalisador.

A difração de raios-X foi realizada pelo método do pó, para a amostra calcinada e reduzida, em um difratômetro modelo Siemens D5000, com radiação Cu K α utilizando-se monocromador de grafite e filtro de níquel.

A determinação da área superficial para a amostra calcinada foi realizada pelo método BET de isoterma de adsorção de N₂ em um aparelho Micromeritics.

As curvas de TGA foram obtidas em termobalança TA modelo SDQ600, para a amostra não calcinada, com taxa de aquecimento de 10°/min. As curvas de TPR também foram obtidas no mesmo aparelho, utilizando-se amostra calcinada.

Resultados e Discussão

Caracterização do Catalisador

A área superficial específica da amostra calcinada, determinada pelo método BET (S_{BET}), o volume de poros e o diâmetro de poros estão apresentados na Tabela 1. O valor da área superficial do catalisador Zn-Mg-Fe é expressivo, comparado com a área dos óxidos puros de zinco e ferro (15), portanto está relacionado à presença do magnésio formando óxidos mistos (11, 12).

Tabela 1. Resultados obtidos para área superficial (S_{BET}), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro de poros (D_{poros})

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _{poros} (cm ³ /g)	D _{poros} (Å)
Zn-Mg-Fe	87,7	0,471	215

A Figura 1 representa a curva termogravimétrica para o precursor. Observa-se na curva de TGA que inicialmente ocorre perda de massa referente à perda de água, cuja taxa máxima ocorre a 120°C (curva dm/dT).

Na faixa de temperatura entre 290°C e 390°C tem-se perda de massa decorrente da decomposição de hidroxicarbonatos, passando à forma óxida.

O resultado de TPR para a amostra calcinada, apresentado na Figura 2, indica que esta amostra sofre redução entre 350°C e 550°C. A 450°C verifica-se um pico máximo que corresponde à redução do Fe₂O₃ (hematita) para Fe₃O₄ (magnetita) enquanto que a presença de um pico a 550°C é atribuído à formação de ferro metálico. (2, 15, 16).

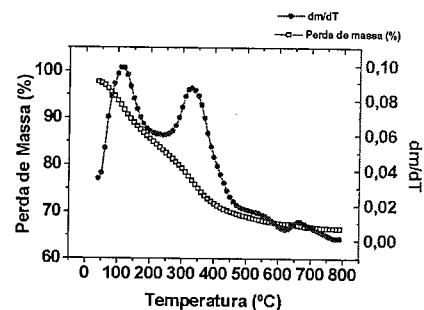


Figura 1. Curva de análise termogravimétrica do precursor.

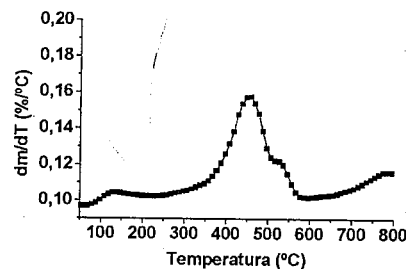


Figura 2. Perfil de redução à temperatura programada do catalisador.

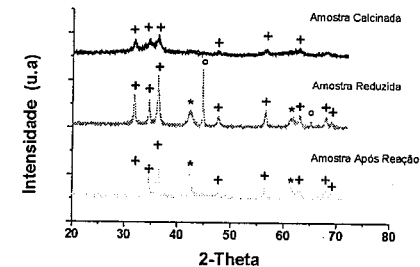


Figura 3. Difratogramas de raios-X para a amostra calcinada, reduzida e após a reação (+: ZnO *: FeO °: Fe metálico).

Os difratogramas de raios-X para a amostra calcinada, submetida a redução e após a reação, estão apresentados na Figura 3. Apesar da amostra calcinada apresentar baixa cristalinidade, além do ZnO foi possível identificar a presença dos óxidos mistos MgFe₂O₄ (2 θ = 30,2; 35,5 e 62,7) e ZnFe₂O₄ (2 θ = 35,3; 42,9 e 62,2).

Os resultados para a amostra reduzida mostram picos correspondentes ao ferro metálico, FeO e Fe₃O₄ (2 θ = 35,5; 57,0 e 62,6). Observa-se também que a redução da amostra promove uma segregação parcial do ZnO, evidenciada pelos aumento da intensidade dos picos em 2 θ = 31,8; 34,4 e 36,3.

O difratograma para a amostra após a reação indica que o ferro metálico sofre oxidação para FeO durante a reação, verificado pela ausência do pico correspondente ao ferro metálico e o aumento da intensidade do pico correspondente ao FeO (15, 17).

Ensaios de Atividade

a) Influência do pré-tratamento

A influência da redução sobre a atividade do catalisador e sobre a seletividade para acetona, em função da temperatura de reação, é observada na Figura 4. Nota-se uma diferença significativa de atividade e seletividade quando o catalisador é submetido ou não a redução. O catalisador reduzido apresenta maior atividade para a conversão do etanol e esta diferença acentua-se com o aumento da temperatura. Observa-se também que o catalisador reduzido é mais seletivo para a reação de desidrogenação, uma vez que apresenta maior seletividade para acetona. Tendo-se em vista os resultados de difração de raios-X e de TPR, o aumento da atividade do catalisador quando é submetido a redução pode ser atribuído à presença das fases FeO, Fe₃O₄. Por outro lado, a diferença na seletividade para acetona pode estar relacionada à presença de ferro metálico e óxido de zinco segregado (14, 18, 19) na amostra reduzida.

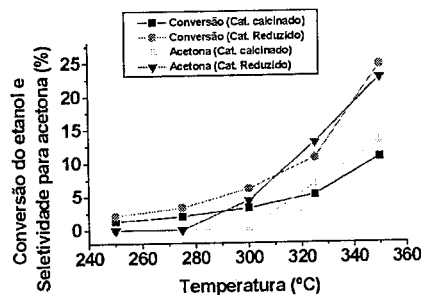


Figura 4. Conversão do etanol e seletividade para acetona (%) versus temperatura de reação (°C), para o catalisador submetido ou não a redução (pré-tratamento).

A Tabela 2 mostra os produtos obtidos com a amostra reduzida para os testes realizados entre 250°C e 350°C. Verifica-se que o acetaldeído é o principal produto da reação, resultante da desidrogenação do etanol. Nota-se

Tabela 2. Seletividade (%) para os produtos obtidos na reação entre 250°C e 350°C, com catalisador reduzido.

Temperatura (°C)	Metano	Eteno	Etano	Acetaldeído	Acetona	MEK	Acetato de Etila	Outros
250	0	6,8	0	93,2	0	0	0	0
275	0	7,7	0	92,3	0	0	0	0
300	0	5,0	0,9	88,0	4,3	0	0	1,8
325	0,8	3,7	1,0	80,9	13,0	0	0,3	0,3
350	1,2	3,8	1,6	64,3	22,7	3,0	2,9	0,5

b) Influência do Tempo de Residência

A Figura 6 apresenta a conversão do etanol e a seletividade para acetaldeído e eteno, em função do tempo de residência a 400°C. Nota-se que a conversão do etanol aumenta linearmente com o tempo de residência. Além disso, a Figura 6 mostra uma diferença significativa na seletividade para desidrogenação em relação à desidratação, evidenciada pela seletividade para acetaldeído e eteno, respectivamente.

O aumento do tempo de residência implica também na diminuição da seletividade do acetaldeído como resultado

também que a seletividade para acetaldeído diminui com o aumento de temperatura e ao mesmo tempo aumenta a seletividade para a acetona, atingindo 22,7% a 350°C. Observa-se também que a seletividade para eteno diminui com o aumento da temperatura indicando que a desidratação do etanol é desfavorecida, o que pode estar relacionado a uma alteração do caráter ácido-base do catalisador (10). Os resultados da tabela 2 evidenciam também que o acetaldeído é o intermediário para a formação de acetona, metil etil cetona (MEK) e acetato de etila, uma vez que o aumento destes produtos se dá a expensas do acetaldeído.

Em função dos resultados obtidos com o catalisador reduzido, adotou-se esta amostra para o estudo das condições de operação do reator.

Uma vez que os resultados mostram também que altas temperaturas de reação favorecem a formação de produtos derivados do acetaldeído, adotou-se a temperatura de 400°C para estudar a influência das condições de operação.

da formação de outros produtos a partir deste, principalmente acetona, como mostra a Figura 7, evidenciando, novamente, o papel de intermediário do acetaldeído.

Na Figura 7 observa-se um aumento expressivo da seletividade para acetona com o aumento do tempo de residência. A Figura 7 mostra também a seletividade para MEK. Diferentemente da acetona, a seletividade para MEK praticamente independe do tempo de residência, indicando mecanismos diferentes para a formação destes dois produtos.

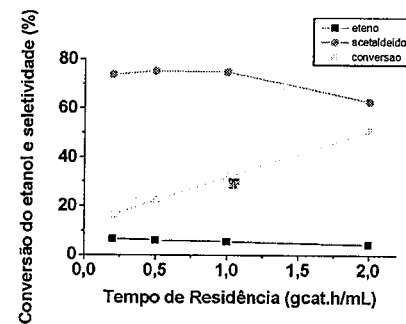


Figura 6. Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído e eteno (%) versus tempo de residência (gcat.h/mL) a 400°C.

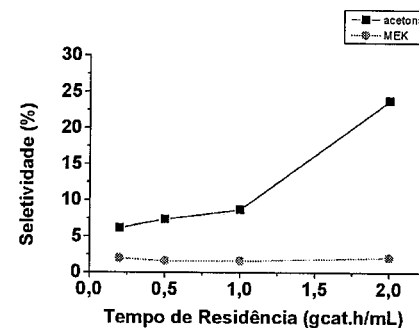


Figura 7. Seletividade para acetona e MEK (%) versus tempo de residência (gcat.h/mL) a 400°C.

c) Influência da composição na alimentação

A Figura 8 mostra os resultados para a conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, eteno, acetona e MEK, nos testes realizados variando-se a razão molar de alimentação água/etanol. Observa-se que a conversão diminui com a adição de água, porém praticamente independe da quantidade de água alimentada (razão molar água/etanol). A seletividade para eteno diminui com a quantidade de água adicionada ao reator como consequência do deslocamento do equilíbrio da reação de desidratação do etanol.

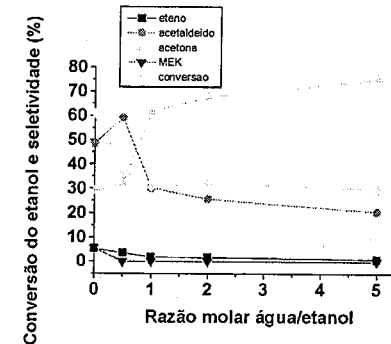


Figura 8. Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, eteno, acetona e MEK (%) versus razão molar de alimentação água-etanol a 400°C.

Observa-se também que a seletividade para acetona é influenciada favoravelmente pela quantidade de água até a razão água/etanol igual a 2, podendo ser atribuído à reação do etanol com vapor de água. Já um aumento acima desta proporção, revela ser pouco significativo para a seletividade de acetona.

d) Teste de Estabilidade

A Figura 9 apresenta os resultados do teste realizado a 400°C para verificar a estabilidade do catalisador. Este teste foi realizado por um período de 11 h. Os resultados mostram que o catalisador manteve-se estável neste intervalo de tempo, pois a conversão permaneceu praticamente constante. Nota-se também a alta seletividade para acetaldeído e para acetona, evidenciando que o catalisador Zn-Mg-Fe favorece a reação de desidrogenação do etanol. Observa-se também que a seletividade para eteno é baixa, indicando mais uma vez a baixa atividade deste catalisador para desidratação. No entanto, observa-se um aumento da seletividade para eteno com o decorrer do experimento indicando que ocorre uma alteração do caráter ácido-base do catalisador com o tempo de operação.

Tendo-se em vista que os resultados de difração de raios-X da amostra reduzida mostraram a presença de ferro metálico (Fe⁰) e que esta fase é oxidada durante a reação, uma vez que o difratograma da amostra após a reação não apresenta Fe⁰, os resultados da Figura 9 evidenciam que a presença da fase Fe⁰ influencia na seletividade, favorecendo a formação de acetona, porém tem pouca influência na atividade do catalisador.

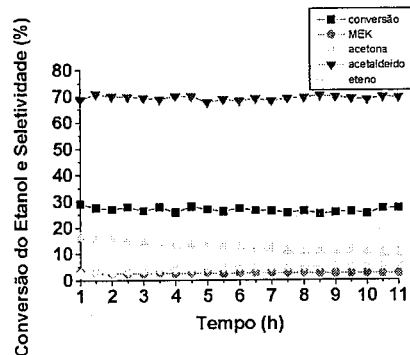


Figura 9. Conversão do etanol e seletividade (%) para eteno, acetaldeído, acetona, MEK (%) versus tempo de reação (min) a 400°C.

Conclusões

O pré-tratamento com hidrogênio influencia nas propriedades do catalisador, a amostra reduzida apresenta uma maior atividade e seletividade para a desidrogenação do etanol e para a formação de acetona, o que pode ser atribuído à redução do óxido de ferro a ferro metálico e à presença de óxido de zinco segregado.

O acetaldeído é intermediário de reação para a obtenção de acetona, MEK e acetato de etila.

A formação de acetona é favorecida por altas temperaturas de reação. Para temperatura de reação constante, o aumento no tempo de residência aumenta significativamente a seletividade para acetona.

Os testes realizados com alimentação de água mostraram que a obtenção de acetona é favorecida com a adição de água, porém praticamente independe da quantidade de água alimentada.

O catalisador apresentou atividade constante por um período de 11 h, no entanto a seletividade para acetona diminuiu ao longo do teste em razão da oxidação progressiva da fase Fe^o para FeO.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida a Clarissa Pino.

Referências Bibliográficas

1. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato. *Applied Catalysis A: General* 237. 2002, 53-61.
2. H. Idriss, E. G. Sobauer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152. 2000, 201-212.
3. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, N. Ichikawa. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216. 2004, 147-156.
4. T. Zaki. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284. 2005, 606-613.
5. V.V Galvita, G.L Semim, V.D Belyaev, V.A Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A Sobyannin. *Applied Catalysis A: General* 220. 2001, 123-127.
6. M. Chung, D. Moon, H. Kin, K. Park. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113. 1996, 507-515.
7. J. Bussi, S. Parodi, B. Irararay, R. Kieffer. *Applied Catalysis A: General* 172. 1998, 117-129.
8. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, N. Ichikawa. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216. 2004, 147-156.
9. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato. *Journal of Catalysis* 212. 2002, 207-215.
10. T. Nakajima, K. Tanabe, T. Yamuguchi, I. Matsuzadi, S. Mishima. *Applied Catalysis* 52. 1989, 237-248.
11. F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari. *Catalysis Today* 11. 1991, 173-301.
12. A. Vaccari. *Applied Clay Science* 14. 1999, 161-198.
13. G. Fierro, M.L. Jacono, R. Dragone, G. Ferraris, G.B. Andreozii, G. Graziani. *Applied Catalysis B: Environmental* 57. 2005, 153-165.
14. O. W. Perez-Lopez, R. Albuquerque, N. R. Marcílio, F. R. Costa, J.M.C. Bueno. *Catalisadores Zn/Al e Zn/Cr com estrutura espinélica não estequiométrica para a desidrogenação do 2-butanol*. In: Anais do 12 Congresso de Engenharia Química - XII COBEQ, Porto Alegre, 1998 (CD).
15. H. E. B. Leite, A. C. Oliveira, M.C. Rangel. *Química Nova* 27. 2004, 247-250.
16. J. Shen, B. Guang, M. Tu, Y. Chen. *Catalysis Today* 30. 1996, 77-82.
17. G. Bond, K.C. Molloy, F.S. Stone. *Solid State Ionics* 101-103. 1997, 697-705.
18. M. Bertoldi, B. Fubini, E. Giamello, G. Busca, F. Trifirò, A. Vaccari. *Journal Chim. Soc. Faraday Trans.* 1988, 1405-1421.
19. A. Riva, F. Trifirò, A. Vaccari, L. Mintchev, G. Busca. *Journal Chim. Soc. Faraday Trans.* 1988, 1423-1435.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Influência da temperatura e do agente precipitante na atividade catalítica de óxidos de ferro na desidrogenação do etilbenzeno

Alleyrand Sergio Ramos Medeiros^{1,2}, Maria do Carmo Rangel^{1*}

¹GECCAT Grupo de Estudos em Catálise / Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina Salvador, Bahia, Brasil. E-mail: mcarmov@ufba.br

²Núcleo de Pesquisas e Extensão / Unidade Bahiana de Ensino Pesquisa e Extensão, Lauro de Freitas, Bahia, Brasil

Resumo-Abstract

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, é a tecnologia dominante para a produção do estireno, um produto químico extensivamente usado na manufatura de plásticos. O catalisador comercial mais comum contém óxido de ferro dopado com potássio e cromo, que apresenta baixa área superficial específica e desativa com o tempo devido à perda de potássio. Com a finalidade de melhorar as propriedades texturais e catalíticas desses sólidos estudou-se, neste trabalho, o efeito do agente precipitante e da temperatura de reação sobre essas propriedades. As amostras foram preparadas pelo método sol-gel, usando hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio como agentes precipitantes e avaliadas na desidrogenação do etilbenzeno a 480, 530, 580 e 630°C. Observou-se que o agente precipitante mais adequado foi o carbonato de potássio, que produziu o catalisador mais ativo, com a área superficial específica mais elevada e resistência à redução. Este sólido foi ativo em toda a faixa de temperatura, embora sofresse desativação a 630°C. Na temperatura dos processos industriais (530°C), o catalisador foi quatro vezes mais ativo que uma amostra comercial.

Direct catalytic dehydrogenation of ethylbenzene, in the presence of steam, is the dominant technology for the production of styrene, a high value chemical used extensively for the manufacture of plastics. Potassium and chromium-promoted iron oxide is the most common commercial catalyst, which showed low surface areas and deactivated with time due to the potassium loss. With the aim of improving the textural and catalytic properties of these solids, the effect of precipitant agent, as well as the reaction temperature on these properties, was studied in this work. Samples were prepared by the sol-gel method, using ammonia hydroxide, potassium hydroxide and potassium carbonate and evaluated in the ethylbenzene dehydrogenation at 480, 530, 580 and 630°C. It was found that the most suitable precipitant agent was potassium carbonate which produced the most active catalyst, with the highest specific surface area and showed resistance against reduction. This solid was active at all temperature range although underwent a deactivation at 630°C. At the temperature used in industrial processes (530°C), the catalyst was four times more active than a commercial sample.

Introdução

Os catalisadores à base de óxidos de ferro são de grande importância científica e tecnológica, sendo empregados em diversos processos industriais, tais como conversão do etanol em acetona (1), desidrogenação de olefinas e alquilbenzenos (2), síntese de amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio, conversão de monóxido de dióxido de carbono a altas temperaturas (3) e produção de ácido sulfúrico (4).

Devido à sua grande importância econômica, os processos de desidrogenação de olefinas e alquilbenzenos têm despertado o interesse da comunidade acadêmica e industrial. Em particular a

desidrogenação do etilbenzeno, para a produção de estireno, tem motivado muitos estudos pela grande importância econômica desse monômero, como intermediário na produção de diversos plásticos, incluindo poliestireno, borracha sintética, resinas copolímeras, poliésteres insaturados e elastômeros (1). Estes derivados, por sua vez, são utilizados em inúmeros produtos acabados, tais como caixas de rádio e televisão, peças para geladeiras, telefones, acessórios para automóveis, brinquedos, canetas, materiais descartáveis (copos, pratos e outros), borrachas, tintas à base de água, vernizes, solas e saltos para sapatos, entre outros produtos. O monômero estireno é um dos principais

intermediários químicos e sua produção e importância só é inferior à do polietileno (5).

Em processos industriais, o estireno é produzido pela desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água, sobre óxidos de ferro (hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), contendo óxidos de potássio e de cromo (6). Os catalisadores comerciais apresentam diversas vantagens tais como baixo custo e resistência a diversos venenos, mas apresentam uma rápida desativação, ao longo do processo, devido principalmente à sua baixa área superficial específica e à perda de potássio (7).

Desde a implantação do primeiro processo industrial, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar o desempenho dos catalisadores de desidrogenação à base de óxidos de ferro. Como as unidades industriais produzem milhões de quilos de estireno por ano, operando a altas velocidades de fluxo, um aumento na atividade ou seletividade pode reduzir substancialmente os custos de operação. Por essas razões, esses catalisadores continuam sendo extensivamente estudados (8-12).

Dentro deste contexto, neste trabalho foi estudada a influência do agente precipitante sobre a atividade de catalisadores à base de hematita, visando a otimizar as propriedades catalíticas desses materiais. Os catalisadores foram preparados, empregando-se hidróxido de potássio, carbonato de potássio e hidróxido de amônio como agentes precipitantes e foram avaliados em diferentes temperaturas de reação.

Parte Experimental

Os precursores foram obtidos a partir do processo sol-gel. Este método é a alternativa mais conveniente para produzir catalisadores, quando comparado à tradicional técnica de mistura úmida, pois permite a mistura dos componentes em nível molecular, levando à formação de sólidos mais homogêneos (13).

As amostras foram preparadas pela hidrólise do nitrato de ferro, usando soluções (25% m/v) dos seguintes agentes precipitantes: hidróxido de potássio, carbonato de potássio e hidróxido de amônio (25% m/v). O sol foi preparado através da adição de 250 mL de solução de nitrato de ferro (0,25M) e do agente precipitante em um béquer contendo água. Esse processo foi conduzido através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, atingindo-se um pH de 12, ao final do processo. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, em seguida, foi centrifugado (2000 rpm, 5 min.). O gel obtido foi lavado com água e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até completar um total de seis lavagens. O gel foi, então, seco em estufa a 120°C, durante 24 h, passado em moimho de rolos e em peneira de 100 mesh. Os catalisadores foram obtidos a partir da calcinação dos precursores a 700°C, sob fluxo de nitrogênio (60

mL.min⁻¹), por 2 h. Os precursores dos catalisadores foram analisados por termogravimetria e análise térmica diferencial, para avaliar a influência do agente precipitante sobre a formação do catalisador. Esses sólidos foram também caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, para verificar a presença do íon nitrato e do íon carbonato. Os catalisadores foram caracterizados por análise elemental, medida de área superficial específica, redução termoprogramada e difração de raios X.

Os experimentos de termogravimetria e análise térmica diferencial foram conduzidos em um aparelho da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851E. Usou-se 0,005 g da amostra, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) a uma taxa de 10°C.min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. As análises por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier foram realizadas em um aparelho Perkin-Elmer modelo Spectra IV, na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, usando pastilhas das amostras diluídas em brometo de potássio.

Os teores de ferro dos sólidos foram determinados em um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) seqüencial ARL, modelo 3410, com minitocha. Nesta análise, cerca de 0,1 g da amostra foi dissolvida em 10 mL de ácido clorídrico concentrado e avolumado a 250 mL.

As medidas de área superficial específica, bem como os experimentos de redução à temperatura programada, foram realizadas em um aparelho Micrometrics, modelo TPD/TPO 2900. Nas medidas de área superficial específica, usou-se uma massa de cerca de 0,15 g acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60 mL.min⁻¹), até 160°C. A amostra permaneceu nesta temperatura durante 1 h e, em seguida, foi analisada utilizando uma mistura 30% N₂/He (60 mL.min⁻¹). Nos experimentos de redução à temperatura programada, uma massa de cerca de 0,35 g foi submetida a um aquecimento programado (10°C.min⁻¹), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H₂/N₂, numa faixa de temperatura desde a ambiente até 1000 °C.

Os difratogramas de raios X foram obtidos através de um instrumento Shimadzu, modelo XD3A, usando-se radiação CuK α , gerada a 30 KV e 20 mA, e filtro de níquel. As amostras foram moídas em um almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra.

A atividade dos catalisadores foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno, em um microrreator, operando a 1 atm, empregando-se uma razão vapor d'água/etilbenzeno (molar) = 10 e temperaturas de 480, 530, 580 e 630 °C. As condições do teste catalítico foram ajustadas de modo a se obter 10% de conversão, sobre um catalisador comercial, a 530 °C. Durante as medidas, borbulhou-se uma corrente de nitrogênio (60 mL.min⁻¹) em um saturador contendo etilbenzeno, a 77 °C. A corrente resultante foi conduzida até uma câmara de mistura, onde foi misturada com vapor d'água, proveniente de uma bomba peristáltica, cuja saída foi acoplada a um tubo aquecido. Em seguida, a mistura foi introduzida no reator contendo o catalisador (0,3g) em

pó, previamente moído e peneirado em 100 mesh. Os produtos da saída do reator foram coletados em intervalos de 30 min, condensados e a camada orgânica foi separada e analisada por cromatografia gasosa, em um aparelho Varian 3400 equipado com uma coluna Petro 50 e detector de ionização de chama. Ao final do experimento, os fluxos de nitrogênio e de água foram interrompidos e o reator foi resfriado até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio. Após a reação, os catalisadores usados foram caracterizados por difração de raios X e medida de área superficial específica.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados de análise elemental dos catalisadores. Observa-se que, quando se usou hidróxido de amônio ou carbonato de potássio, os teores de ferro foram próximos aos teores estequiométricos de ferro na hematita (70%). Isto indica que as condições experimentais empregadas neste trabalho foram favoráveis à formação dos compostos precursores de ferro. No caso do sólido precipitado com hidróxido de potássio, o teor de ferro foi inferior ao estequiométrico.

Tabela 1. Resultados de análise elemental das amostras obtidas. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio.

Amostras	Agente precipitante	%Fe (+/- 0,05)
F	NH ₄ OH	70,51
FK	KOH	67,23
FKC	K ₂ CO ₃	69,22

Os espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores (Figura 1) mostraram uma banda larga a 3400 cm⁻¹, devido às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila da água existente nos sólidos, além de uma absorção em 1638 cm⁻¹, referente à deformação angular das moléculas de água (14). Notou-se, também, a banda característica das espécies nitrato em 1384 cm⁻¹ (15). Abaixo de 800 cm⁻¹, foram observadas bandas correspondentes às ligações metal-oxigênio, em hidróxidos de ferro (16).

Durante a calcinação dos precursores, a banda correspondente às espécies nitrato desapareceu, no caso do sólido preparado com hidróxido de amônio, e diminuiu acentuadamente nos demais casos, como mostra a Figura 2. Os espectros também apresentaram bandas estreitas abaixo de 600 cm⁻¹, características da hematita (17).

A Figura 3 mostra o padrão de difração de raios X dos catalisadores novos. Nota-se a presença da hematita em todos os casos, indicando que o uso de diferentes agentes precipitantes não afetou a natureza das fases de óxido de ferro formadas. Durante o teste catalítico, esses

sólidos sofreram mudança de fase, produzindo a magnetita, Fe₃O₄, como mostram os difratogramas da Figura 4.

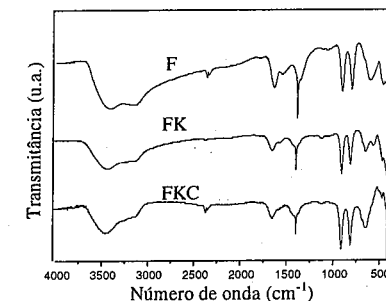


Figura 1. Espectro de infravermelho com transformadas de Fourier dos precursores dos catalisadores. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

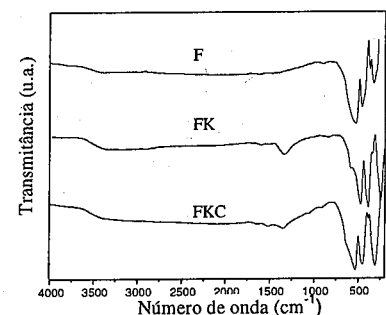


Figura 2. Espectro de infravermelho com transformadas de Fourier dos catalisadores. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

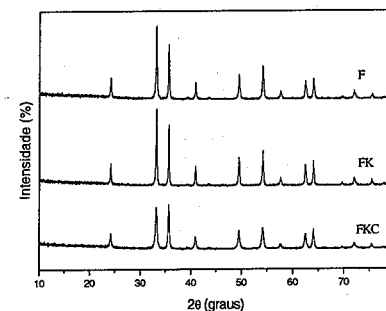


Figura 3. Difratogramas de raios X dos catalisadores novos. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

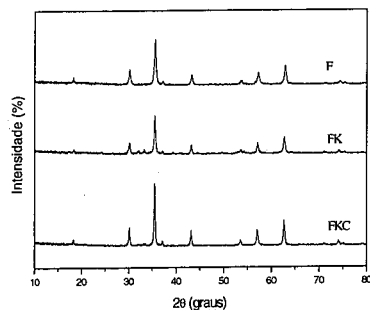


Figura 4. Difratomogramas de raios X dos catalisadores usados obtidos com nitrato de ferro usando hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC) como agentes precipitantes.

As áreas superficiais específicas, dos catalisadores novos e usados, são mostradas na Tabela 2. De modo geral, os sólidos apresentaram baixas áreas superficiais específicas, devido ao elevado valor da temperatura de calcinação (700°C), que causou a sinterização dos materiais. Foram observadas diferenças significativas entre as amostras, indicando que o uso de distintos agentes precipitantes é relevante na determinação das suas propriedades texturais. Observou-se um aumento da área superficial específica na ordem F<FK<FKC, mostrando que a presença de íons potássio leva à produção de partículas menores, durante a precipitação e calcinação dos materiais.

Durante a desidrogenação do etilbenzeno, as amostras sofreram sinterização, indicando que a transformação de hematita, para formar magnetita, foi acompanhada da coalescência de partículas e poros. No caso da Amostra FKc, houve uma perda progressiva da área superficial específica com o aumento da temperatura, até 530°C; a partir dessa condição, as áreas superficiais específicas se mantiveram em valores estáveis. Nas demais amostras, as diferenças observadas estão dentro do erro experimental da medida (10%). Comparando-se as áreas superficiais específicas dos catalisadores usados em diferentes temperaturas, nota-se que o material preparado com carbonato de potássio apresentou área superficial específica mais alta e uma diminuição mais acentuada com o aumento da temperatura.

Os perfis de redução termoprogramada são mostrados na Figura 5. As curvas mostraram perfis similares, mas com os picos deslocados para diferentes temperaturas. Em todos os casos, observou-se um pico em baixas temperaturas e dois outros em valores mais elevados. O primeiro está associado à redução das espécies Fe³⁺ para produzir Fe²⁺, enquanto os outros são atribuídos à

redução das espécies Fe²⁺ para formar ferro metálico. O segundo pico está relacionado à redução das espécies presentes na superfície da partícula e o terceiro à redução das partículas no interior do sólido (18,19). Nota-se que o uso de carbonato de potássio provocou o deslocamento do primeiro pico para temperaturas mais altas, em relação aos materiais obtidos com hidróxido de amônio e de potássio. Isto indica que esse precipitante é o mais adequado para preparar os catalisadores, já que estabiliza a fase ativa (hematita), dificultando a sua redução.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas antes (Sg) e após (Sg*) a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, conduzida em diferentes temperaturas. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)	Sg* (m ² .g ⁻¹)			
		480°C	530°C	580°C	630°C
F	5,4	5,3	5,0	4,9	5,0
FK	9,9	8,6	8,0	7,8	8,0
FKC	20	18	12	11	12

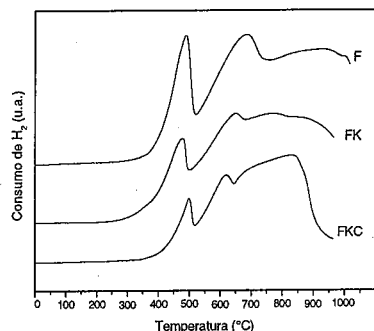


Figura 5. Perfis de redução termoprogramada dos catalisadores obtidos com nitrato de ferro usando como agentes precipitantes hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC).

As conversões do etilbenzeno no estado estacionário, em função da temperatura, são mostradas na Tabela 3. Nota-se que a conversão variou de modo acentuado, em função do agente precipitante e da temperatura. De modo geral, a atividade aumentou na ordem F<FK<FKC, indicando que o catalisador mais ativo foi aquele preparado com carbonato de potássio. Entretanto, a 630°C, a amostra obtida com hidróxido de potássio conduziu à mais alta conversão, seguida daquele preparado com carbonato de potássio e hidróxido de amônio. Em todos os casos, a conversão aumentou com a temperatura, com exceção do sólido obtido com carbonato de potássio, que apresentou uma desativação a

630°C. Também em todos os casos, as conversões apresentaram valores distantes daqueles no equilíbrio.

Tabela 3. Valores de conversão na desidrogenação do etilbenzeno, sobre os catalisadores no estado estacionário, em função da temperatura. Amostra F, FK e FKc: preparadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

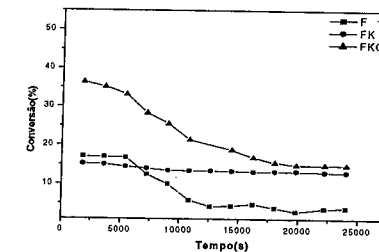
Amostras	Conversão (%)			
	480°C	530°C	580°C	630°C
F	5	3	8	15
FK	15	32	53	62
FKC	18	50	65	50

A Tabela 4 mostra os valores de seletividade a estireno, apresentados pelos catalisadores, obtidos no estado estacionário. Observa-se que esse parâmetro também variou em função do agente precipitante e da temperatura. A amostra preparada com hidróxido de amônio mostrou um aumento da seletividade com a temperatura, enquanto o inverso verificou-se com o material obtido com carbonato de potássio. O sólido preparado com hidróxido de potássio, por outro lado, mostrou valores independentes da temperatura. Comparando-se o efeito do agente precipitante, em cada temperatura observa-se que, numa tendência geral, a seletividade diminuiu na ordem F>FK>FKC. O sólido preparado com hidróxido de amônio, por outro lado, apresentou um comportamento inverso.

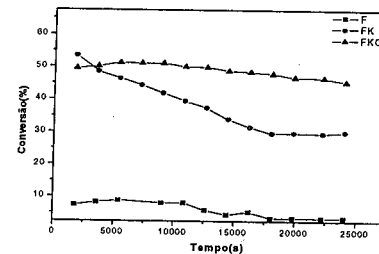
Tabela 4. Valores de seletividade a estireno dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, em função da temperatura, obtidos no estado estacionário. Amostra F, FK e FKc: precipitadas com hidróxido de amônio, hidróxido de potássio e carbonato de potássio, respectivamente.

Amostras	Seletividade (%)			
	480°C	530°C	580°C	630°C
F	92	97	96	98
FK	96	96	97	97
FKC	97	93	90	89

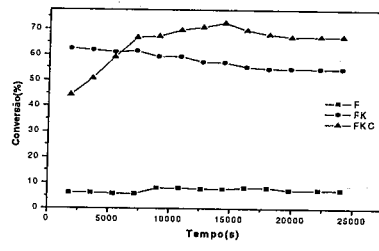
A Figura 6 mostra as curvas de conversão em função da temperatura, obtidas com os catalisadores. Nota-se que as amostras apresentam comportamentos distintos, dependendo do agente precipitante empregado e da temperatura de reação.



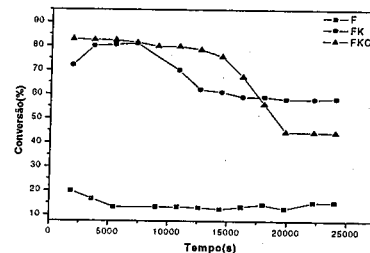
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6. Curvas de conversão em função do tempo, em diferentes temperaturas, obtidas sobre os catalisadores obtidos. Amostras F, FK e FKc: preparadas com hidróxido de amônio (F), hidróxido de potássio (FK), carbonato de potássio (FKC). (a) 480°C; (b) 530°C; (c) 580°C e (d) 630°C.

O material obtido com hidróxido de amônio mostrou valores estáveis (embora baixos, em toda faixa de temperatura estudada), ao longo da reação, com exceção do caso em que a reação é conduzida em baixas temperaturas (480°C). Neste caso, a conversão decresce após cerca de 5000 s de reação, ao final dos quais decresce continuamente até cerca de 12000 s, em que atinge valores estacionários. Por outro lado, a amostra preparada com hidróxido de potássio apresentou estabilidade na conversão, desde o início da reação conduzida a 480 e 580°C, mas mostrou uma queda na conversão após 1200 min, quando a reação foi conduzida a 530 e 630°C. O catalisador obtido com carbonato de potássio apresentou-se estável no experimento conduzido a 530°C. Entretanto, houve uma perda de conversão nas reações conduzidas a 480 e 630°C, após cerca de 2000 s de reação. Na temperatura de 580°C, o catalisador apresentou um comportamento singular, quando comparado às demais amostras, mostrando um aumento inicial da conversão, seguido da estabilização desses valores após cerca de 15000 s de reação.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o catalisador preparado com carbonato de potássio é o mais promissor, apresentando atividade quatro vezes superior a uma amostra comercial, na temperatura dos processos industriais (530°C).

Conclusões

O uso de diferentes agentes precipitantes na preparação de óxidos de ferro, na forma de hematita, produz sólidos com diferentes áreas superficiais específicas e seletividades e conduzindo, consequentemente, a conversões comportamentos catalíticos distintos. O agente precipitante mais adequado para preparar esses materiais é o carbonato de potássio, que produz sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas e são os mais ativos na desidrogenação do etilbenzeno, na temperatura empregada nos processos comerciais (530°C). Este sólido pode ser empregado na faixa de temperatura de 480 a 630°C, sem sofrer desativação apreciável na temperatura mais elevada. Ele é quatro vezes mais ativo que uma amostra comercial, na temperatura dos processos industriais, o que o torna promissor para a reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Murthy, R. S.; Parnaik, P.; Sidheswaran, P. & Jayamani, M.; *Journal of Catalysis*, **1988**, 109, 298.
2. Kung, H.H & Kung, M.C. *Advances in Catalysis*,

1985, 13, 159.

3. Saterfield, C.N. *Synthesis Gas and Associated Processes*; McGraw-Hill Book Company., New York. 1980, pag. 292-301.
4. Gates, B.C., Katzer, J. R. & Shuit, G. C.; *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill Book Company. New York. 1979, pag. 182.
5. Addiego, W.P., Liu, W., and Borger, T., *Catal. Today* **2001**, 69, 25.
6. Herzog, B.D.; Raso, H. F. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **1984**, 23, 187.
7. Lee, E.H. *Catalysis Reviews*, **1973**, 8(2), 285.
8. Serra, J.M.; Corma, A.; Farrusseng, D.; et al. *Catal. Today* **2003**, 81(3), 425
9. Borgna, A.; Sepúlveda, J.; Magni, S.I.; Apestequia, C.R. *Applied Catalysis A- General* **2004**, 276(1-2), 207.
10. Flego, C.; Cosentino, G.; Tagliabue, M. *Applied Catalysis A- General* **2004**, 270(1-2), 113.
11. Tae, J.W.; Jang, B.S.; Kun, K.H.; Park, D.W. *Reactions and catalysis letter* **2005**, 84(1), 167.
12. Lambert, R.M.; Willians, F.J.; Crapley, R.L.; Palermo, A. *Journal of molecular catalysis A - Chemical* **2005**, 228(1-2), 27 (em impressão)
13. Nyquist, R. A., Kagel, R.O. *Infrared Spectra of Inorganic compounds*. Orlando. Academic Press, Inc. **1971**. 3; 125
14. E. A. Miller, C. Wilkins, *Anal. Chem.*, **24** (1952) 1253;
15. Schertmann, U. & Fischer, W.R. *Natural "Amorphous" ferric Hydroxide*. *Geoderma*. **1973**, 10, 237.
16. N. T. McDevitt, W. L. Baun, *Spectrochim. Acta*, **20** (1964) 799.
17. Delmon, B; Grange, P. and Poncelet, G. *Preparation of Catalysis* Elsevier Scientific Publishing Company. New York, **1979**.
18. Sato, T.; Osawa, F. & Ikoma, S. *Journal of Applied Chemical Biotechnology*. **1978**, 28, 811
19. Oliveira, A. C.; Fierro, J. L. G.; Valentini, A.; Nobre, P. S. S.; Rangel, M. C. *Catalysis Today*, **2003**, 85, 49.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Influência do teor de neodímio nas propriedades catalíticas da hematita na produção de estireno

Márcia de S. Ramos¹, Alcineia C. Oliveira¹, Gustavo S. Marchetti², Maria do Carmo Rangel¹

¹Departamento de Físico-Química, GECCAT - Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, CEP 40170-290, Salvador, Brasil. Email: *mcarmona@ufba.br

²CINDECA, Faculdade de Ciências Exatas, Universidad Nacional de La Plata, 1900, 47 y 115, La Plata, Argentina.

Resumo-Abstract

A principal via industrial para produzir estireno, um produto químico de alto valor comercial, é a desidrogenação do etilbenzeno em presença de grandes quantidades de vapor d'água, a altas temperaturas de 600-700°C. Os catalisadores comerciais mais amplamente utilizados são constituídos por hematita, potássio e outros promotores. Entretanto, durante as operações comerciais, a atividade dos catalisadores decresce lentamente com o tempo, devido à perda de potássio. Portanto, é necessária a pesquisa por catalisadores alternativos isentos, de potássio. Considerando esses aspectos, este trabalho trata do efeito do teor de neodímio nas propriedades catalíticas da hematita, na desidrogenação do etilbenzeno. As amostras de hematita dopada com neodímio (Nd/Fe= 0,02, 0,1 e 0,2) foram preparadas pelo método sol gel e caracterizadas por várias técnicas. Observou-se que o teor de neodímio afeta fortemente a área superficial específica, o comportamento na redução e a atividade e seletividade dos sólidos. O catalisador mais promissor foi aquele com Nd/Fe= 0,1, que mostrou a mais elevada atividade e seletividade e a maior resistência à desativação.

The main industrial route to produce styrene, a high value chemical, is the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of large amounts of steam at high temperatures of 600-700°C. The most widely used commercial catalysts comprise hematite, potassium and other promoters. However, during the industrial operations, the catalytic activity decreases slowly with time due to potassium loss. Therefore the search for alternative potassium-free catalysts is much needed. By considering these aspects, this work deals with the effect of neodymium, on the catalytic properties of hematite for the dehydrogenation of ethylbenzene. Neodymium-doped hematite samples (Nd/Fe= 0.02, 0.1 and 0.2) were prepared by sol gel method and characterized by several techniques. It was found that the amount of neodymium strongly affects the specific surface area, the reduction behavior and the activity and selectivity of the solids. The most promising catalyst was that with Nd/Fe= 0.1 which showed the highest activity and selectivity and the highest resistance against reduction.

Introdução

O estireno pode ser produzido através de diversas rotas, como por exemplo, desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, dimerização do etilbenzeno seguida de desproporcionamento, alquilação do metanol e desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água ou de dióxido de carbono (1). Entre elas, a desidrogenação catalítica do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, é a principal via de obtenção comercial desse monômero. Este composto possui alto valor comercial, sendo utilizado para produzir plásticos, tintas, vernizes, borrachas sintéticas e resinas copoliméricas (1,2). Mais de 90% da sua produção são empregados na produção do poliestireno (1).

Em processos comerciais, a reação é conduzida em reator adiabático, com dois leitos fixos separados por um trocador de calor, operando a 600°C e 1,4 atm, com alimentação combinada de vapor d'água superaquecido e etilbenzeno (3). Nas condições do processo, podem ocorrer reações secundárias, paralelas à principal, que produzem principalmente tolueno, benzeno e coque. Estes subprodutos são indesejáveis, pois prejudicam o rendimento do processo, mas a produção de coque é especialmente danosa, pois conduz à desativação do catalisador (4).

O vapor d'água tem diversas funções, tais como suprir o calor exigido pela reação endotérmica e deslocar o equilíbrio para concentrações mais elevadas de estireno. Além disso, o vapor mantém o catalisador no estado

oxidado, altamente seletivo ao estireno e, ainda, oxidada o coque e seus precursores. Essa remoção resulta em um depósito estacionário de carbono (3-6%) que, aliado a outros fatores favoráveis, permite a operação ininterrupta das unidades comerciais por 1 a 2 anos com a mesma carga (3-6). A injeção do vapor evita também o aquecimento excessivo das paredes do reator, que poderia levar à pirólise do etilbenzeno (3-5).

Os catalisadores empregados industrialmente são sólidos à base de óxido de ferro, contendo cromo e potássio (3-5). Entretanto, esses sólidos apresentam uma vida útil limitada de 1 a 2 anos (5,7), o que é atribuído à desativação do catalisador, pela migração do potássio. Mostrou-se que o potássio migra em direção ao centro da pastilha (*pellet*), devido a um gradiente de temperatura entre o exterior e o interior, causado pela desidrogenação endotérmica. O óxido de potássio também migra, através da corrente gasosa, da entrada para a saída do reator (3). Dessa forma, existe a demanda pelo desenvolvimento de sistemas alternativos, isentos de potássio.

Diversos catalisadores foram avaliados na desidrogenação do etilbenzeno, entre os quais óxidos de ferro, contendo ou não potássio (8) ou contendo diferentes dopantes, tais como metais dos grupos IA, IIA, IVB, VB e VIB (3-5, 9-10). Outros catalisadores também foram avaliados na reação, como sólidos à base de paládio (3,5), de platina (3), óxidos mistos de molibbdênio e bismuto (5), óxidos mistos de alumínio e ferro (10) materiais contendo cobre, zinco, arsênio, antimônio, cromo, ferro e/ou cobalto (3,12), ferro pilarizado (13), catalisadores constituídos de estanho, antimônio e oxigênio (14), materiais zeolíticos (15), membranas seletivas (16) e nanopartículas de ferro (17).

Como as operações comerciais convertem milhões de quilos de estireno por ano, um aumento de apenas 1 ou 2% na atividade e seletividade pode reduzir substancialmente os custos da produção e o consumo de energia (3). Por essa razão, esses sistemas continuam sendo intensamente investigados.

Considerando esses aspectos, no presente trabalho estudou-se a influência do teor de neodímio sobre as propriedades de catalisadores de óxido de ferro, destinados à desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, com vistas a obter catalisadores sem potássio, ativos e seletivos na reação.

Experimental

As amostras foram obtidas através do método sol-gel, pela hidrólise simultânea de compostos de ferro e de neodímio, com hidróxido de amônio. Foram preparados sólidos com razões molares neodímio/ferro iguais a 0,02, 0,10 e 0,20.

O sol foi preparado através da adição de 250 mL de uma solução de nitrato de ferro e 250 mL de uma solução de óxido de neodímio, simultaneamente com uma

solução 25% de hidróxido de amônio, a um béquer contendo água. O processo foi conduzido sob agitação, à temperatura ambiente, alcançando-se um valor de pH de 11, ao final do processo. Após a completa adição dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, em seguida, centrifugado (2000 rpm, 5 min) e lavado com água. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos, até não mais se detectar íons nitrato na água de lavagem. Após a quinta centrifugação, o gel foi seco a 120°C, moído e peneirado em 100 mesh, dando origem aos precursores. Estes materiais foram, então, calcinados a 600 °C, sob fluxo de nitrogênio (60mL.min⁻¹), por 2 h, dando origem aos catalisadores (Amostras FN2, FN10 e FN20). Foram também preparadas uma amostra sem neodímio, (Amostra F) e outra com o dopante puro (Amostra N), que foram usadas como referências

Os catalisadores foram caracterizados por análise elemental, medida da área superficial específica, difração de raios X, redução termoprogramada e espectroscopia Mössbauer. A atividade catalítica foi avaliada na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água.

As medidas de área superficial específica, bem como os experimentos de redução termoprogramada (TPR), foram realizados em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPO 2900. Nas medidas de área superficial específica, utilizou-se uma massa de 0,15 g, acondicionada em uma cela de vidro, que foi aquecida sob fluxo de nitrogênio (60mL.min⁻¹), até 160 °C. A amostra permaneceu nesta temperatura por 1h e, em seguida, foi analisada utilizando-se uma mistura 30%N₂/He (60mL.min⁻¹). Nos experimentos de TPR, 0,3g do sólido foi submetido a um aquecimento programado (10°C.min⁻¹), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H₂/N₂, na faixa de 30 a 1000 °C.

Na determinação do teor de metal no sólido, empregou-se um equipamento de energia de dispersiva de raios X Shimadzu, modelo EDX 700, com filme de polipropileno utilizando atmosfera de hélio através dos canais Na-Sc e Ti-U. Os difratogramas de raios X foram obtidos com um instrumento Shimadzu, modelo XD3A, usando radiação CuK α e filtro de níquel. As amostras foram moídas em almofariz de ágata e, em seguida, acondicionadas no porta-amostra, procedendo-se em seguida a realização do experimento.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro de 12 canais com aceleração constante e geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte de ⁵⁷Co em uma matriz de Rh de 50me normais. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a um padrão a 298K. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e ajustados com um programa de mínimos quadrados, não lineares com restrições. Para cada componente do espectro, foram empregadas linhas lorentzianas de mesma largura. Todos os espectros

foram ajustados e foram obtidas as distribuições dos parâmetros hiperfinos para quantificar as diferentes fases dos óxidos de ferro.

Os catalisadores foram avaliados em reator microcatalítico, operando a 530 °C e 1 atm, na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. Empregou-se 0,3 g de catalisador e uma razão molar vapor d'água/ etilbenzeno= 10. No início da medida, o reator foi aquecido, sob fluxo de nitrogênio, até à temperatura de reação. Em seguida, interrompeu-se a alimentação de nitrogênio e introduziu-se a mistura gasosa reacional. Esta mistura foi obtida passando-se uma corrente de nitrogênio por um saturador contendo etilbenzeno e, posteriormente, por uma câmara de mistura que também foi alimentada com vapor d'água. A mistura, assim formada, foi introduzida no reator, iniciando-se a reação. O efluente do reator foi recolhido e condensado e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, num aparelho CG-37. Após a avaliação catalítica, as amostras foram caracterizadas por medida de área superficial específica, difração de raios X e espectroscopia Mössbauer.

Resultados e Discussão

Os resultados de análise química encontram-se na Tabela 1. Pode-se observar que as razões Nd/Fe encontradas foram abaixo dos valores esperados, indicando que as condições experimentais foram mais favoráveis à precipitação de compostos de ferro, em relação aos de neodímio.

Tabela 1. Análise química das amostras de óxido de ferro contendo neodímio. Amostras FN2, FN10 e FN20, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,10 e 0,20, respectivamente.

Amostras	Nd/Fe (Experimental)	Nd/Fe (Esperada)
FN2	0,016	0,02
FN10	0,075	0,10
FN20	0,150	0,20

A Figura 1 mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores novos. Através dos valores das distâncias interplanares calculados, detectou-se a presença de hematita (α -Fe₂O₃) em todos os sólidos. As amostras contendo neodímio em quantidades mais elevadas, Nd=0,1 e 0,2 (Amostras FN10 e FN20), se apresentaram mal cristalizadas. Este efeito aumentou com o teor de dopante nos sólido, de modo que o material com a maior quantidade do dopante apresentou apenas um haloamorfo, na região de $2\theta = 35^\circ$. Isto pode ser explicado admitindo-se a criação de defeitos e tensões no sólido, dificultando a cristalização. Essas tensões são

causadas pelos diferentes tamanhos dos raios iônicos das espécies Nd³⁺ (1,04 Å) e Fe³⁺ (0,67 Å).

Após o teste catalítico, observou-se o desaparecimento dos picos da hematita e o aparecimento de picos devido à magnetita (Fe₃O₄), como mostra a Figura 2. Isto indica que parte das espécies Fe³⁺ é convertida a Fe²⁺, no meio reacional.

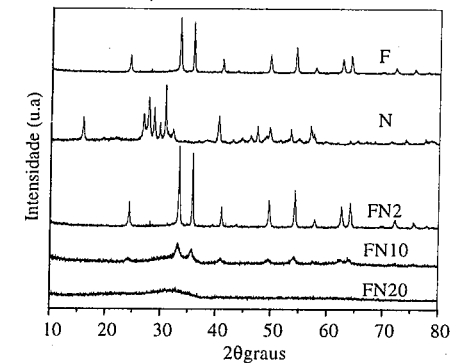


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores novos. Amostras F e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

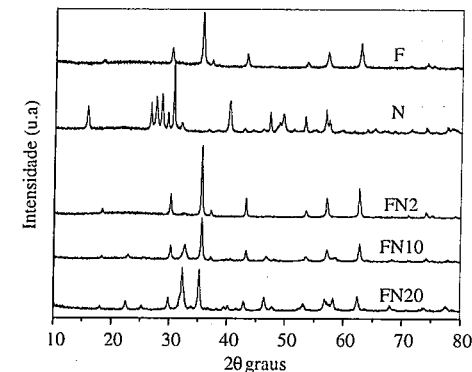


Figura 2. Difratogramas de raios X dos catalisadores após a desidrogenação do etilbenzeno. Amostras F e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

Os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores são mostrados na Figura 3. Pode-se observar que a curva do neodímio puro e do material com elevados teores desse metal (Amostra FN20) não apresentam picos de redução, indicando que eles não são

reduzíveis nas condições do experimento. Os demais sólidos produziram curvas com perfis similares, com dois picos em diferentes faixas de temperatura. O primeiro deles é atribuído à redução de parte das espécies Fe^{3+} a Fe^{2+} , para formar magnetita, enquanto o segundo é associado à produção de ferro metálico (18,19). Comparando-se as diferentes curvas, pode-se observar que o neodímio afetou o processo de redução dos sólidos. A amostra com o teor mais baixo desse dopante (FN2) apresentou picos deslocados para temperaturas mais baixas indicando que, nesta concentração, o neodímio facilita a redução do ferro.

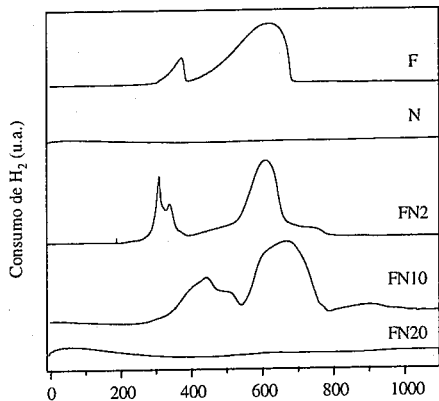


Figura 3. Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores. Amostras F e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

Por outro lado, a amostra com teor mais elevado do dopante (FN10) apresentou o primeiro pico deslocado para temperaturas mais altas, indicando a dificuldade de redução do ferro. Isto significa que a fase ativa do catalisador (espécies Fe^{2+}), na desidrogenação do etilbenzeno, é estabilizada pelo neodímio. Um comportamento similar é observado com pico a altas temperaturas, associado ao ferro metálico.

Os espectros Mössbauer dos catalisadores novos estão mostrados na Figura 4. No caso do óxido de ferro puro (Amostra F) e do sólido com razão Nd/Fe=0,02 (Amostra FN2), somente detecta-se a presença de hematita, em concordância com os resultados de difração de raios X.

Por outro lado os espectros das amostras de óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe=0,1 e 0,2 (Amostras FN10 e FN20), mostram a presença de hematita em cerca de 75% do sólido, estando o restante associado a cristais de hematita de tamanhos menores, ou à hematita superparamagnética, que caracterizam o duplete observado no espectro. Após a desidrogenação do etilbenzeno, os sólidos produziram espectros correspondentes à magnetita, também de acordo com os resultados de raios X. A Figura 5 ilustra um espectro típico dos catalisadores usados.

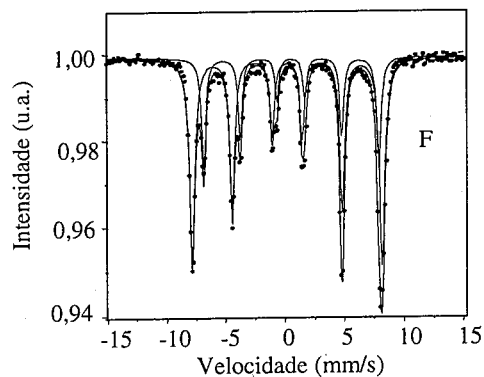


Figura 5. Espectro Mössbauer típico dos catalisadores usados. Amostras F: óxido de ferro puro.

Os resultados das medidas de área superficial específica dos catalisadores novos e usados estão

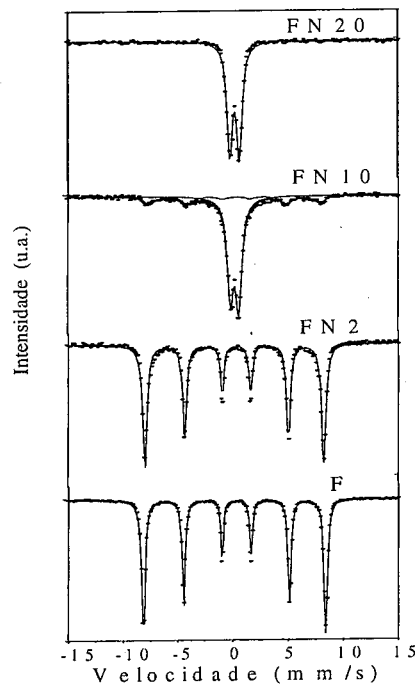


Figura 4. Espectro Mössbauer dos catalisadores novos. Amostras F e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

mostrados na Tabela 2. Nota-se que a presença do neodímio gerou sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas, indicando uma ação textural desse metal. Isto pode ser atribuído ao tamanho do raio iônico; quanto maior for o íon dopante, mais tensões ele irá gerar no sólido e maior tendência o sistema terá para formar partículas pequenas, já que isto diminui a razão tensão/superfície (20). Além disso, devido ao fato de espécie Nd^{3+} (1,04 Å) ser muito maior que a espécie Fe^{3+} (0,67 Å), não é de esperar que ela penetre na rede cristalina da hematita, mas que segregue numa outra fase, atuando como espaçador na superfície do sólido. Após o teste catalítico, as amostras apresentaram áreas superficiais específicas mais baixas, indicando que as mudanças de fase, que ocorreram durante a reação, foram acompanhadas de coalescência das partículas e poros.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas dos catalisadores novos (Sg) e usados (Sg*). Amostras F e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)	Sg* (m ² .g ⁻¹)
N	7	4
F	17	11
FN2	61	11
FN10	79	10
FN20	83	12

Os resultados de atividade e seletividade catalíticas são mostrados na Tabela 3. Nota-se que o neodímio aumenta a atividade e a atividade por área dos catalisadores. Como os catalisadores em estudo são mássicos, a atividade intrínseca pode ser expressa como a atividade por área e, então, esse metal atua como promotor estrutural. Observando os resultados tabelados, pode-se concluir que todas as amostras contendo ferro foram ativas na reação, é este parâmetro aumenta em mais de 3 vezes com a adição do neodímio, esse resultado se deve a uma ação estrutural do neodímio nestes catalisadores.

A Tabela 3 também mostra que a adição de pequenas (Nd/Fe=0,02) e grandes (Nd/Fe=0,2) quantidades de neodímio à hematita diminui a seletividade, mas não altera esse parâmetro, em teores intermediários (Nd/Fe=0,2).

A Figura 6 mostra os valores de atividade catalítica em função do tempo de reação. Pode-se observar que todos os catalisadores foram estáveis ao longo de 6 h de reação.

Tabela 3. Atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg) e seletividade a estireno (S) dos catalisadores obtidos. Amostras F

e N: óxido de ferro e de óxido de neodímio puros; Amostras FN2, FN10 e FN20: óxido de ferro e neodímio, nas razões Nd/Fe = 0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

Amostras	a x 10 ⁷ (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹)	a/Sg* x 10 ⁷ (mol.s ⁻¹ .m ⁻²)	S (%)
F	6,60	6,10	92,0
N	0,10	0,20	42,0
FN2	7,50	6,80	84,0
FN10	19,80	19,80	91,0
FN20	13,20	11,00	89,0

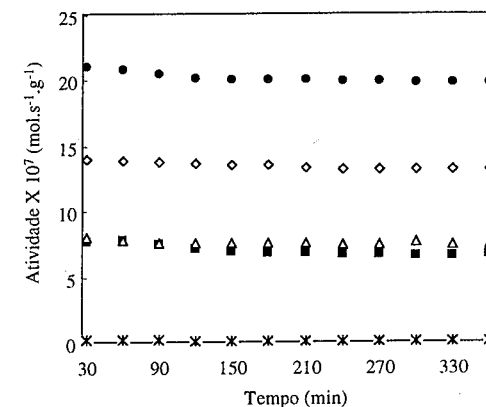


Figura 6. Atividade versus tempo, Amostras ■ F, x N, Δ FN2, • FN10 e ◊ FN20: óxido de ferro, óxido de neodímio, óxido de ferro e neodímio nas razões Nd/Fe=0,02, 0,1 e 0,2, respectivamente.

Considerando-se os valores de atividade e seletividade, pode-se concluir que a amostra contendo neodímio na razão Nd/Fe=0,1 é o catalisador mais promissor para uma aplicação comercial. Este sólido possui elevada resistência à redução e não contém potássio, podendo apresentar uma prolongada vida útil.

Conclusões

O neodímio atua como promotor em catalisadores à base de hematita, destinados à desidrogenação de etilbenzeno em presença de vapor d'água. Esse metal aumenta a área superficial específica da hematita mas, durante a reação, esse óxido sofre transição de fase para produzir magnetita e o processo é acompanhado da coalescência de partículas e poros, resultando em sólidos

com baixas áreas superficiais específicas. No entanto este metal dopante aumenta a atividade intrínseca do catalisador e, então, atua como promotor estrutural. O catalisador contendo neodímio na razão molar Nd/Fe=0,1 apresenta elevada atividade e seletividade a estireno, sendo a amostra de maior potencial para uma aplicação comercial. Este sólido possui a vantagem de não conter potássio e mostrar elevada resistência à redução, podendo apresentar uma longa vida útil em processos industriais.

Agradecimentos

MSR agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. M. R. Shreve, A. J. Bink, *Indústrias de Processos Químicos*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1977. P. 140.
2. V. Zhyznevskiy, R. Tsybukiv, K. Gumenetskiy, *React. Kinet. Catal. L.* **2000** 271.
3. E. H. Lee; *Catal. Rev.* **1973** 8 285.
4. A. B. Styles in *Applied Industrial Catalysis*, B. E. Leach, Ed.; Academic Press, New York, 137-153.
5. B. D. Herzog; H. F. Raso; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984** 23 187.
6. A. Mihajlova, A. Andreev, D. Shopov, R. Dimitrova, R., *Appl. Catal.* **1988** 40 247.
7. G. R. Meima, P. G. Menon, *Appl. Catal.* **2001** 61 4439.
8. O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, *Journal of Catalysis* **2004** 225 56-68.
9. A. C. Oliveira, M. C. Rangel, *Química Nova*, **2003** 26 170.
10. R. Neumann, Y. Sasson, *J. Mol. Catal.* **1986** 35 131.
11. L.F. Cótica, S.C. Zanatta, S.N. de Medeiros, I.A. dos Santos, A. Paesano Jr., J.B.M. da Cunha, *Solid State Ionics* **2004** 171 283-288.
12. L. R. Steele, W. H. Copper, *J. Catal.* **1966** 6 137.
13. L. Huerta, A. Meyer, E. Choren, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003** 57 219-227.
14. Gardos, Gy.; Mezo, I., *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszpren*, **1987** 15 497.
15. J. R. Bispo, A. C. Oliveira, M. L. Correa, S. G. Marchetti, J. L. G. Fierro, M. C. Rangel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002** 19 281.
16. B. K. Abdalla, S. S.E.H. Elnashaie, *Journal of Membrane Science* **1995** 101 31-42.
17. K. Racka, M. Gich, A. S. lawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (em impressão).
18. J. C. González, M. G. González, M. A. Laborde, N. Moreno, *Appl. Catal.* **1986** 20 3.

19. R. Derie, M. Ghdsi, C. Calvo-Roche, *J. Thermal Anal.*, **1976** 9 435.
20. H. Topsoe, J. A. Dumesic and M. Boudart, *J. Catal.*, **1978** 28 477.



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Influências do CuO sobre o Nb₂O₅ nos Catalisadores Contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

Valdeilson S. Braga, Fillipe A. Garcia, Ivoneide C. L. Barros, Sílvia C. L. Dias e José A. Dias*.

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970. E-mail: ldias@unb.br

Resumo-Abstract

Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ foram preparados em meio aquoso, pelo método de impregnação sequencial e simultânea na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅ (i.e. 0,5% de CuO e 5% de Nb₂O₅; 1,0% de CuO e 10,0% de Nb₂O₅; 1,5% de CuO e 15,0% de Nb₂O₅) e via impregnação simultânea, na razão em massa de 1:1 em CuO/Nb₂O₅ (i.e. 5,0% de CuO e 5,0% de Nb₂O₅; 10,0% de CuO e 10,0% de Nb₂O₅; 15,0% de CuO e 15,0% de Nb₂O₅), tratados em 100 °C/2h e calcinados em 800 °C/2h. As análises de DRX mostraram reflexões de fases do Nb₂O₅ nos sistemas impregnados na razão de 1:10 preparados sequencialmente e simultaneamente. Os sistemas na razão em massa de 1:1, evidenciaram reflexões do CuO e também do Nb₂O₅. As curvas de DTA mostraram a transição de fase para H-Nb₂O₅ ocorrendo somente nos sistemas na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅, exceto aquele com 1,5% CuO (sequencial) evidenciando interação do óxido de cobre com as espécies superficiais de Nb₂O₅. Os espectros Raman mostraram picos somente nos sistemas na razão em massa de 1:10 (simultâneo). Resultados de FTIR mostraram absorções do suporte e do Nb₂O₅ com possíveis contribuições do CuO, nos sistemas na razão em massa de 1:1.

Catalysts of CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ were prepared in aqueous solution by sequential and simultaneous impregnation method, with mass ratio of 1:10 of CuO/Nb₂O₅ (i.e. 0.5% of CuO and 5% of Nb₂O₅, 1.0% of CuO and 10.0% of Nb₂O₅, 1.5% of CuO and 15.0% of Nb₂O₅), and also by simultaneous impregnation, with mass ratio of 1:1 of CuO/Nb₂O₅ (i.e. 5.0% of CuO and 5% of Nb₂O₅, 10.0% of CuO and 10.0% of Nb₂O₅, 15.0% of CuO and 15.0% of Nb₂O₅). The solids were dried at 100 °C/2h and calcined at 800 °C/2h. The XRD analyses showed reflections of Nb₂O₅ phases in the systems (1:10) prepared either sequentially or simultaneously. The systems prepared with mass ratio of 1:1 evidenced reflections of CuO and also of Nb₂O₅. The DTA curves showed the transition phase for H-Nb₂O₅ occurred only for the systems with mass ratio 1:10 of CuO/Nb₂O₅, except for the sample with 1.5% of CuO (sequential) evidencing an interaction of the CuO with surface Nb₂O₅ species. The Raman spectra of the samples only display peaks for the systems with mass ratio 1:10 (simultaneous). FTIR results showed absorptions of the support and Nb₂O₅ with possible contributions of CuO, in the systems with mass ratio 1:1.

Introdução

Catalisadores contendo nióbio têm sido cada vez mais utilizados pela boa atividade catalítica em processos de oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, polimerização, etc. (1). A atividade catalítica dos sistemas contendo Nb₂O₅ suportado é decorrente das espécies de óxido de nióbio formadas na superfície do sólido (1). O Nb₂O₅ mássico e suportado em vários óxidos (e.g., Nb₂O₅/Al₂O₃, Nb₂O₅/SiO₂, Nb₂O₅/TiO₂) tem muitas propriedades de interesse, agindo como suporte ou também como fase promotora. As diferentes espécies estruturais geram novas propriedades dos

compostos de nióbio, exibindo atividade, seletividade e estabilidade diferenciada em diferentes reações (2).

Os sistemas contendo óxido de cobre suportado em alumina constituem um dos mais importantes catalisadores utilizados em várias reações (e.g., oxidação de CO, metano, metanol, etanol, fenol, acetaldéido, desidrogenação e desidrogenolise de éster) (3-5). A dopagem dos catalisadores de CuO-Al₂O₃ com ZnO, quando tratados em 400 e 600 °C, resulta na dispersão das espécies de CuO na superfície do suporte, aumentando consequentemente a atividade catalítica do sistema (6-7). Contudo, é observado um progressivo decréscimo na atividade catalítica com o aumento do teor

de ZnO para 12-13% em massa e com o aumento na temperatura de calcinação, acima de 600 °C (6-7).

Vários métodos podem modificar a atividade catalítica de materiais sólidos (e.g., tratamento com ácidos ou bases, pré-calcinação, exposição à radiação ionizante e dopagem com óxidos tais como: Li₂O, Na₂O, K₂O, ZnO, Co₃O₄, CuO, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃, CuO-ZnO), tendo uma mudança mensurável nas propriedades catalíticas do sistema (8).

Recentemente o sistema Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ foi estudado (9) mostrando resultados promissores em reações de esterificação de etanol com ácido acético em nosso laboratório. A introdução de CuO nesse sistema aumentou a atividade catalítica do mesmo (10).

Este trabalho teve como objetivo investigar os sistemas de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ utilizando as técnicas de DRX, TG-DTA, FT-IR e FT-Raman, buscando verificar as possíveis influências do CuO sobre as espécies superficiais de Nb₂O₅.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Na impregnação simultânea, os sistemas contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅ (contendo respectivamente, 0,5% de CuO e 5% de Nb₂O₅; 1,0% de CuO e 10,0% de Nb₂O₅; 1,5% de CuO e 15,0% de Nb₂O₅) e também, preparados na razão em massa de 1:1 em CuO/Nb₂O₅ (contendo respectivamente, 5,0% de CuO e 5,0% de Nb₂O₅; 10,0% de CuO e 10,0% de Nb₂O₅; 15,0% de CuO e 15,0% de Nb₂O₅), foram preparados via método da impregnação simultânea, adicionando-se a um balão de 125 mL, sílica-alumina calcinada a 550 °C/12h (Aldrich, 12% de Al₂O₃), complexo amoniacal de nióbio (CBMM) e nitrato de cobre trihidratado. Em seguida, adicionou-se 50 mL de água e o sistema foi mantido sob agitação, a 80 °C, até evaporação da água, e posteriormente tratado a 100 °C/2h e calcinado em 800 °C/2h.

Na impregnação seqüencial, os sistemas contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅ (contendo respectivamente, 0,5% de CuO e 5% de Nb₂O₅; 1,0% de CuO e 10,0% de Nb₂O₅; 1,5% de CuO e 15,0% de Nb₂O₅), foram preparados via impregnação inicial do sal de nióbio, seguido de calcinação do sólido a 600 °C. Então, o sal de cobre foi impregnado mantendo o sistema sob agitação a 80 °C, até secar a água. Posteriormente, o sólido final foi tratado a 100 °C/2h e calcinado em 800 °C/2h.

Tratamento térmico

Os catalisadores foram tratados a 100 °C/2h, utilizando um forno a vácuo (National Appliance Company), com taxa de aquecimento de aproximadamente 5 °C por minuto. Depois, os catalisadores foram calcinados em 800 °C/2h, utilizando

um forno mufla (Thermolyne) com atmosfera estática de ar e rampa de 14 °C/min

Técnicas utilizadas na caracterização

DRX: as amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ calcinadas a 800 °C, foram analisadas em um difratômetro de raios-X, Rigaku D/Max-2A/C, com radiação Cu Kα = 1,5418 Å, ângulo 2θ variando de 2 a 90° e varredura de 1,8°/min.

Análises térmicas (TG-DTA): as curvas de TG-DTA foram feitas sob atmosfera de ar sintético, em um termoanalisador simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments, com rampa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1400 °C. Antes das análises, as amostras foram tratadas a 100 °C/2h.

FT-IR: os espectros das amostras calcinadas a 800 °C, foram obtidos com 256 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, sendo preparadas em pastilhas de KBr contendo 1% em massa das amostras. As análises foram feitas em condições ambientes utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

FT-Raman: os espectros Raman das amostras calcinadas a 800 °C, foram obtidos nas condições ambientes, com 128 varreduras, resolução de 4cm⁻¹, comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 1064 nm e 126 mW, respectivamente, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

Resultados e Discussão

Dados de DRX dos catalisadores contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅, preparados pelo método de impregnação simultânea, calcinados a 800 °C/2h são mostrados em função do crescente teor de CuO (Figura 1b-d), onde se observam nas amostras de 1,0 e 1,5% em massa de CuO, os principais picos (2θ ≅ 23,3°, 24,5° e 28,3°) característicos das reflexões do Nb₂O₅, referentes às fases T e H-Nb₂O₅. Não foram observados picos relativos ao CuO.

Dados de DRX das amostras dos catalisadores contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ na razão em massa de 1:10 em CuO/Nb₂O₅, preparadas pelo método de impregnação seqüencial, e também calcinadas a 800 °C/2h, são mostrados na Figura 1 (e-g) em função do crescente teor de CuO. Os picos apresentados são característicos das reflexões do Nb₂O₅, referentes às fases T e H-Nb₂O₅ com possíveis influências do CuO (amostra de 1,5% com 2θ ≅ 23,9° e 25,0°, enquanto que as amostras de 0,5% e 1,0% em massa de CuO não mostraram cristalinidade).

Dados de DRX das amostras dos catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparadas na razão em massa de 1:1 em CuO/Nb₂O₅, via impregnação simultânea (Figura 1h-j) evidenciam reflexões características do Nb₂O₅ (e.g., 2θ ≅ 24,3°, 29,9° e 30,5°), provavelmente as reflexões em 29,9 e 30,5° estejam deslocadas e com alta

intensidade, em função de contribuições do CuO. Já as reflexões em 37 e 38°, são referentes às reflexões do CuO (Figura 1a) provavelmente com contribuições dos cristais de Nb₂O₅, que também possui reflexões em 2θ ≅ 37 e 38°, evidenciando possíveis interações entre o Nb₂O₅ e o CuO (vide resultados de TG-DTA).

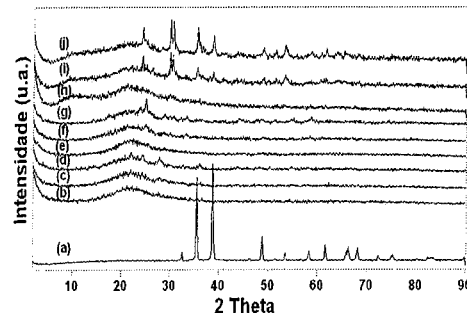


Figura 1. DRX de: (a) CuO; e, CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados na razão de 1:10: (b) 0,5%, (c) 1,0%, (d) 1,5% impregnação simultânea; (e) 0,5 %, (f) 1,0%, (g) 1,5% impregnação seqüencial; (h) 5%, (i) 10% e (j) 15%. Teores em massa de CuO.

As curvas de DTA das amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, impregnadas na razão de 1:10 e de 1:1 (CuO:Nb₂O₅), ambas sem calcinar, são mostradas na Figura 2 em função do crescente teor de CuO. Observam-se, nas amostras impregnadas simultaneamente (razão 1:10) um pico referente a uma provável transição de fase H-Nb₂O₅ (~1337°C), Figura 2A(a-c), conforme observado nos sistemas contendo Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (9). Nos catalisadores impregnados seqüencialmente, razão em massa de 1:10, foram notados picos somente nas amostras com teores de 0,5 e 1,0% em massa de CuO (~1295 °C), Figura 2A(d-f). Isto evidencia a maior estabilidade térmica nos sistemas simultâneos contendo 0,5 - 1,5% por apresentarem maior temperatura de transição de fases e no sistema seqüencial de 1,5% em massa de CuO, por não se observar pico de transição de fases. Com a prévia calcinação dos sólidos impregnados seqüencialmente (razão em massa de 1:10) não foram evidenciados picos associados à decomposição do material de partida, decomposição esta que ocorre completamente em torno de 316 °C. Nas amostras de razão 1:10, impregnadas simultaneamente, os picos entre ~80 °C a 304 °C, são associados à completa decomposição dos precursores e remoção de água de coordenação.

As curvas de DTA das amostras de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ (Figura 2B) contendo 5, 10 e 15% em massa de CuO (razão de 1:1 Nb₂O₅:CuO), respectivamente, não mostram a transição de fase H-Nb₂O₅, evidenciando a influência do teor de CuO sobre o Nb₂O₅, provavelmente gerando interações que inibem a transição de fase. Os picos exotérmicos com valor médio de ~316 °C, observados nas amostras de 5-15%, são referentes à completa decomposição dos precursores tanto de cobre

como de nióbio, além da remoção da água de coordenação.

Na Figura 3 são mostrados os espectros de FTIR dos catalisadores contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ calcinados a 800 °C/2h. Nos sistemas preparados na razão em massa de 1:10 (Figura 3A) as principais bandas apresentadas são referentes às fortes absorções do suportes com possíveis contribuições do CuO e mais provavelmente do Nb₂O₅ (9). Nos sistemas preparados na razão de 1:1 CuO/Nb₂O₅ (Figura 3B) surgem novas absorções em 877, 708 e 625 cm⁻¹, as quais são associadas a vibrações do Nb₂O₅ relativas às vibrações Nb-O (708 e 625 cm⁻¹) e Nb=O (877 cm⁻¹) (9). As absorções do CuO puro aparecem em torno de 575, 500 e 460 cm⁻¹ (5), e embora não se observem claramente estas absorções do CuO nos sistemas CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, não se pode descartar possíveis influências do CuO sobre o Nb₂O₅ no sistema de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃. Deve-se considerar que além de um fator de concentração de CuO existe uma contribuição tanto da nióbia quanto da sílica-alumina nesta região espectral. Foram observados que no sistema de Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ as absorções em torno de 877, 708 e 625 cm⁻¹, não foram bem nítidas em função da forte absorção da sílica-alumina (9).

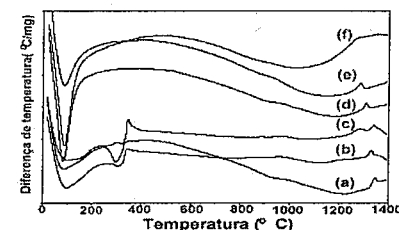


Figura 2A. Curvas de DTA do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados na razão de 1:10: (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 1,5% impregnação simultânea; (d) 0,5 %, (e) 1,0%, (f) 1,5% impregnação seqüencial. Teores em massa de CuO.

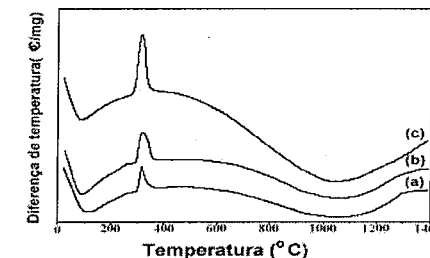


Figura 2B. Curvas de DTA do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ preparados na razão de 1:1: (a) 5%, (b) 10% e (d) 15% impregnação simultânea. Teores em massa de CuO.

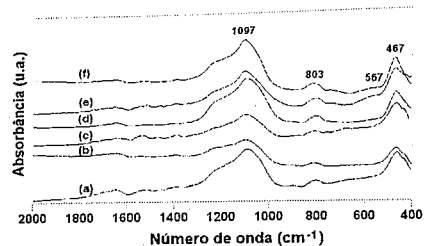


Figura 3A. Espectros de FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados na razão de 1:10: (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 1,5% impregnação simultânea; (d) 0,5 %, (e) 1,0%, (f) 1,5% impregnação sequencial. Teores em massa de CuO.

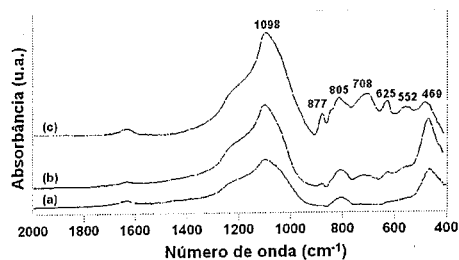


Figura 3B. Espectros de FTIR do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados na razão de 1:1: (a) 5, (b) 10% e (c) 15% impregnados simultaneamente. Teores em massa de CuO.

Na Figura 4 são mostrados os espectros Raman das amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na razão em massa de 1:10, preparados pelo método da impregnação simultânea e calcinadas a 800 °C, onde se observam bandas em torno de 976 cm^{-1} deslocando-se para ~992 cm^{-1} com o crescente teor de Nb_2O_5 (5-15%). Nas amostras com o teor de 5-15% em massa de Nb_2O_5 os picos em torno de 930 cm^{-1} e 600-700 cm^{-1} crescem com o aumento do teor de Nb_2O_5 impregnado. Os picos em torno de 930-992 cm^{-1} são associados às ligações Nb=O (octaedros altamente distorcidos) e os picos em ~600-700 cm^{-1} , referem-se à ligação Nb-O (octaedros levemente distorcidos), provenientes das espécies superficiais do óxido de nióbio suportado (9).

As amostras de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparadas na razão em massa de 1:10, pela impregnação sequencial e aquelas preparadas, na razão de 1:1, por impregnação simultânea, com teores de 5%, 10% e 15% em massa de CuO, calcinadas a 800 °C, não mostraram bandas de espalhamento Raman. Isto é em decorrência da grande influência do CuO sobre o Nb_2O_5 formado sobre a superfície do suporte. A provável cobertura de parte das espécies superficiais de pentóxido de nióbio pelo óxido de cobre nos sistemas impregnados em seqüência e na impregnação na razão em massa de 1:1 de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ leva a uma inibição das vibrações Raman pela interação

das duas espécies de óxidos. O CuO puro não mostrou absorções ativas no espectro Raman nas condições experimentais utilizadas.

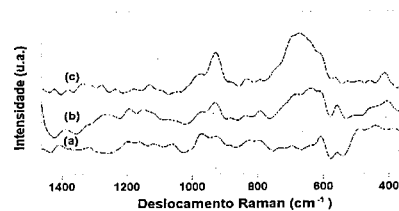


Figura 4. Espectros Raman do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados na razão de 1:10: (a) 0,5%, (b) 1,0% e (c) 1,5% impregnação sequencial. Teores em massa de CuO.

Conclusões

A interação das espécies superficiais de CuO com as de Nb_2O_5 foi evidenciada pelo desaparecimento da transição de fase do sistema $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (~1350 °C) nas curvas de DTA, nos sistemas preparados simultaneamente na razão de 1:1 ($\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$). Também o surgimento de novas reflexões de CuO nos padrões de raios-X dos materiais preparados indica a presença desta espécie juntamente com as fases de Nb_2O_5 . Nos sistemas preparados em razão de 1:10 foi observada uma menor influência do CuO sobre as espécies de Nb_2O_5 , mostrada pelo surgimento preponderante das fases do Nb_2O_5 (T e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$). Pôde-se observar absorções na região do infravermelho referentes a espécies de Nb_2O_5 , mais evidentes nos sistemas preparados na razão em massa de 1:1, e possíveis contribuições das espécies de CuO em todos os sistemas, embora a forte absorção da sílica-alumina dificulte uma interpretação conclusiva. A espectroscopia Raman demonstrou menor influência das espécies de CuO nos sistemas impregnados sequencialmente (razão em massa de 1:10). Nos sistemas preparados simultaneamente na razão de 1:1, a interação das espécies superficiais de Nb_2O_5 com CuO foram significativas a ponto de desaparecerem as absorções do pentóxido de nióbio observadas em amostras com mais altos teores.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de DRX-UnB/IG pelos difratogramas, a CBMM pelos reagentes de nióbio e UnB/IQ (FUMPE), CNPq, FINEP/CTPetro, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq pelos auxílios financeiros.

Referências Bibliográficas

1. J.L. Brurcham; J. Datka; I.E. Wachs *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 6015.

2. M. Paulis; M. Martín; D.B. Soria; A. Díaz; J.A. Odriozola; M. Montes *Appl. Catal. A* 1999, 180, 411.
 3. E. M. Cordi; P.J. O'Neill; J.L. Falconer *Appl. Catal. A* 1997, 14, 23.
 4. T. Miyahara; H. Kanzaki; R. Hamada; S. Kuroiwa *J. Mol. Catal.* 2001, 176, 141.
 5. Z. Wang; Q. Liu; J. Yu; T. Wu; G. Wang *Appl. Catal. A* 2003, 239, 87.
 6. W.M. Shaheen *Thermochimica Acta.* 2002, 385, 105.
 7. M. Ferradon; J. Carnö; S. Järäs; E. Bjornbom *Appl. Catal. A* 1999, 180, 335.
 8. M.M. Doheim; H.G. El-Shobaky *Colloids Surf.* 2002, 204, 169.
 9. V.S. Braga; J.A. Dias; S.C.L. Dias; J.L. Macedo *Chem. Mater.* 2005, 17, 690.
 10. M.M. Santos; V.S. Braga; F.A. Garcia; D.S.T. Barbalho; J.A. Dias; S.C.L. Dias in Anais do 5º Encontro Norte-Nordeste de Catálise, Recife, 2004, Vol. 1, 145.



O Na e as propriedades físico-químicas do sistema Mo/SnO₂

Isaque Cardoso da Silva¹, Silvana Braun¹, Lucia Gorenstin Appel^{2*}

¹ PUC-Rio, Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, Brasil

² Lacat/INT, Av. Venezuela, 82/518, 20081-312, Rio de Janeiro, Brasil,

appel@uol.com.br.

Resumo-Abstract

Sistemas Mo/SnO₂ foram obtidos a partir da precipitação, em solução aquosa, do SnO₂.xH₂O na presença de (NH₄)₂Mo₇O₂₄ em dois teores de Mo: 5,5 e 14,5 % em massa, os quais foram, posteriormente, impregnados com 1 % em massa de sódio. Esses materiais foram caracterizados através das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do IV, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis, termo-redução programada, difração de raios-X e fissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos indicaram que a adição de Na ao sistema Mo/SnO₂ promove significativas modificações na distribuição de sítios ácidos desses materiais e nas propriedades texturais, as quais são decorrentes da transformação de espécies tetraédricas isoladas em polimolibdatos.

Mo/SnO₂ systems were prepared by precipitation of SnO₂.xH₂O with ammoniumheptamolybdate aqueous solution. Two Mo amount were used: 5,5 e 14,5 % (wt). After, these samples were impregnated with 1 % Na (wt). These solids were characterized by IR absorption spectroscopy, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, temperature programmed reduction, X-ray diffraction and nitrogen adsorption. The results obtained have indicated that the Na addition to Mo/SnO₂ systems promotes significant modifications on the acid site distribution and textural properties of these solids, which are due to the transformation of tetrahedral isolated species into polymolybdates.

Introdução

Catalisadores do tipo Mo/SnO₂ têm-se destacado na área de oxidação seletiva por apresentarem elevada atividade. De um modo geral, a literatura referente a catalisadores de molibdênio suportados indica que as espécies mais frequentemente encontradas nesses sistemas são, basicamente, as tetraédricas isoladas, os polimolibdatos e o MoO₃ cristalino. Alguns trabalhos associam a destacada atividade do sistema Mo/SnO₂ às espécies de Mo isoladas (1, 2).

Niwa e col. (3), estudando a oxidação do metanol, obtiveram a seguinte seqüência de atividade para os

diversos catalisadores de Mo suportados: Mo/SnO₂> Mo/Fe₂O₃> Mo/ZrO₂> Mo/TiO₂> Mo/Al₂O₃. Recentemente, Liu e col. (4, 5) mostraram que o sistema Mo/SnO₂ é extremamente ativo na oxidação de éter dimetilico (DME). Vale destacar, também, que esses catalisadores são capazes de realizar a síntese direta do ácido acético a partir da oxidação do etanol, apresentando rendimentos elevados (1, 6). De um modo geral, nesses trabalhos, os autores têm observado a formação de subprodutos e os têm associado às propriedades ácido-básicas desses catalisadores. Por outro lado, as propriedades ácidas do sistema Mo/SnO₂ podem ser determinantes em algumas outras reações

como, por exemplo, a "oxi-hidratação" (7), onde olefinas são transformadas em álcoois e, posteriormente, oxidadas a aldeído.

Recentemente, Silva e col. (8) mostraram que a adição de Na a esses catalisadores altera de forma significativa as propriedades ácidas desses sistemas. De fato, foi observado que, para amostras de baixo teor de Mo, a adição de Na promove a eliminação dos sítios de Brønsted e de Lewis. Entretanto, em teores elevados de Mo, o efeito da adição desse elemento alcalino é, de certo modo, surpreendente, já que se observa um aumento do número de sítios ácidos, tanto de Brønsted quanto de Lewis.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é identificar as alterações nas propriedades físico-químicas geradas pela adição de Na ao sistema Mo/SnO₂ e correlacioná-las com as novas propriedades ácidas desses catalisadores.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Os sistemas Mo/SnO₂ foram obtidos a partir da precipitação, em solução aquosa, do SnO₂.xH₂O na presença de (NH₄)₂Mo₇O₂₄ (HMA). Essa precipitação foi resultado da adição lenta de soluções de NH₄OH e de SnCl₄ a soluções de HMA. Durante a precipitação, o pH do meio foi mantido constante e igual a 10. Os compostos obtidos foram submetidos a secagem em rotavapor a 70 °C, e, a seguir, em estufa a 110 °C por 48 horas, sendo, posteriormente, calcinados a 500 °C em mufla com passagem de ar por 16 horas. Foram preparadas amostras com 5,5 e 14,5 % em peso de Mo, denominadas L e H, respectivamente. Esses sólidos foram, depois, impregnados a seco com solução aquosa de NaNO₃, obtendo-se amostras contendo 1 % em massa de Na (denominadas, então, LNa e HNa), as quais foram secas durante uma noite e calcinadas a 500 °C por 4 horas.

Caracterização

Área superficial BET e distribuição de tamanho de poros

Essas medidas foram realizadas empregando-se um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2010 V5.02. As amostras foram previamente secas a 300 °C, a vácuo.

Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS). Foi utilizado um espectrômetro Varian Cary 500 Scan, com acessório de reflectância difusa "Harrick" de geometria Praying Mantis, empregando o BaSO₄ como referência. A contribuição do SnO₂ foi subtraída posteriormente. Energias da borda de absorção (eV) foram calculadas segundo procedimento proposto por Weber (9).

Difração de raios-X (DRX). Essa análise foi efetuada com um difratômetro Phillips X'Pert PRO, com goniômetro PW3050/60. Adotou-se um passo de 0,05 °, com tempo de contagem de 1 s por passo, e as análises foram realizadas no intervalo de 5 a 80 °.

Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR). Análises na região 1000-800 cm⁻¹ concernentes às vibrações Mo-O foram realizadas, sem tratamento prévio, empregando-se pastilhas de KBr com 1% em peso dos catalisadores. Já as medidas de acidez foram obtidas via adsorção de piridina, empregando-se célula de quartzo com janelas de KBr. Foram utilizadas pastilhas auto-suportadas (~ 20 mg), as quais foram submetidas ao seguinte pré-tratamento: aquecimento a 500 °C por 1 h sob alto-vácuo, seguido de exposição ao ar por 30 min, e, na seqüência, exposição a alto-vácuo por 30 min. A adsorção de piridina foi efetuada à temperatura ambiente, a 10 Torr por 1 h (fase vapor). A seguir, a amostra foi submetida a alto-vácuo, mantendo-se a temperatura em 25 °C. Na seqüência, elevou-se a temperatura a 150 °C, e o alto-vácuo foi mantido por mais 1 h, sendo, só então, o espectro registrado. O equipamento empregado foi um Magna 750-Nicolet. Os espectros referentes à adsorção de piridina apresentados neste trabalho foram normalizados com relação à massa das pastilhas e à área específica de cada amostra.

Redução à Temperatura Programada (TPR). A variação da concentração de H₂ na mistura gasosa proveniente do reator foi acompanhada através de um espectrômetro de massas quadrupolar Omnistar QMS-200 da Balzers Instruments. Foi utilizada uma vazão de 20 mL.min⁻¹ de uma mistura de 5 % de H₂ em He. A taxa de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ e a temperatura final foi igual a 850 °C. Antes da análise, as amostras foram submetidas a uma secagem a 150 °C por 30 min, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de He puro.

Análise química. O Mo e o Sn foram quantificados por gravimetria, enquanto o Na foi analisado via espectroscopia de emissão de chama.

Resultados e Discussão

Na Figura 1, podem ser observados os difratogramas das amostras preparadas. Esses difratogramas indicam a presença de espécies pouco cristalinas, evidenciando somente a presença de SnO₂. Esse resultado sugere também a ausência de fases cristalinas de Mo, e, em especial, de MoO₃. Na Tabela 1, é apresentada uma estimativa do tamanho de cristal do SnO₂ obtida a partir da equação de Debye-Scherrer considerando a reflexão basal em 26,5 ° (2θ). Verifica-se que a amostra com maior teor de Mo apresenta um menor tamanho de cristal de SnO₂. Essa observação é coerente com resultados já obtidos anteriormente (1) e é uma clara indicação de que o Mo perturba a cristalização do SnO₂. Considerando-se as amostras contendo o íon sódio, pode-se notar também que, em ambas, a adição de Na provoca um efeito contrário ao do Mo, ou seja, promove um aumento do tamanho do cristal de SnO₂.

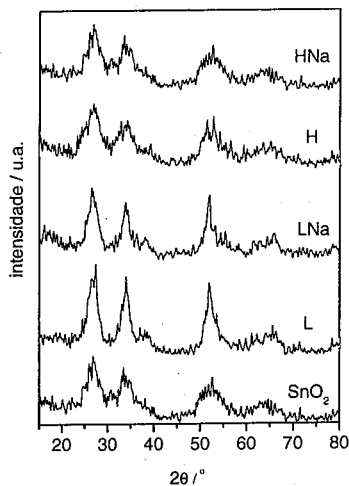


Figura 1- Difratomogramas das amostras sintetizadas.

Na Figura 2, são apresentadas as distribuições de tamanho de poros das amostras em questão, enquanto que, na Tabela 1, foram listados os valores de área específica das mesmas amostras.

Pode-se observar que as curvas referentes às amostras L e H evidenciam que essas apresentam uma distribuição de tamanho de poros na faixa de 20-100 Å, ou seja, na região de mesoporos, e também, poros grandes com tamanhos superiores a 100 Å. Entre 20-100 Å, verificam-se diferenças entre H e L, tais como a própria quantidade e o tamanho médio de poros. De fato, a amostra H apresenta uma quantidade de poros com menor tamanho que a amostra L, e, como consequência, uma maior área superficial (Tabela 1). Como essa estrutura porosa deve estar associada à própria morfologia do SnO₂ (10), de fato, as diferenças analisadas acima se referem às características do SnO₂. Os resultados que serão apresentados a seguir, com respeito à natureza das espécies Mo corroboram com essa assertiva. Com relação à origem dos poros de maior tamanho, pode-se afirmar que, uma vez que essa característica é mais significativa na amostra com menor teor de Mo (L), dificilmente ela se correlaciona a espécies de Mo segregadas da estrutura do SnO₂. Assim, pode-se sugerir que esses grandes poros tenham a sua origem nos interstícios que ocorrem entre as partículas da amostra (11).

Observando-se a Figura 2, verifica-se que a adição de Na elimina parte dos poros de tamanho pequeno da amostra H, propiciando consequentemente uma diminuição significativa da área específica da amostra em questão. Esse efeito deve estar associado,

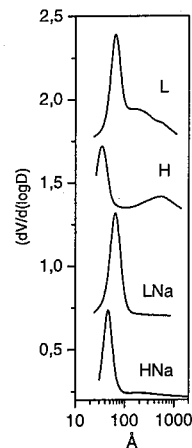


Figura 2- Curvas de distribuição de volume de poros

Na Tabela 1, são apresentados os valores de energias da borda de absorção (eV) para todas as amostras preparadas, bem como de alguns padrões. Conforme é possível se verificar, as amostras L e H apresentam espécies que podem ser associadas à ortomolibdatos, ou seja, espécies que apresentam coordenação tetraédrica, mais especificamente, espécies de Mo tetragonais isoladas. Esse resultado é coerente com dados anteriores

possivelmente, ao impedimento espacial gerado pelo sódio. Conforme pode ser observado também, a adição de Na em ambas amostras sintetizadas resulta na eliminação praticamente total dos poros de maior tamanho, ou seja, maiores que 100 Å. Se considerarmos que esses poros são derivados de interstícios entre as partículas, esse efeito pode ser associado à atração eletrostática ou a outros processos de agregação promovidos pela presença do Na. Observa-se que, para a amostra de baixa concentração de Mo, praticamente não houve alteração da área específica (Tabela 1), uma vez que poros grandes contribuem muito pouco nesse sentido. Assim, do ponto de vista textural, o Na causa significativas alterações no sistema Mo/SnO₂, uma vez que promove uma reorganização nos cristais de SnO₂, e modificações importantes na distribuição de tamanho de poros.

Na Figura 3, são apresentados os espectros de reflectância difusa na região do UV-vis das amostras sintetizadas. Como é possível se observar, as amostras H e L apresentam bandas em torno de 220 nm, enquanto as amostras LNa e HNa apresentam bandas em torno de 320 nm. Esses resultados sugerem que a presença de Na alterou profundamente as espécies de molibdênio presentes no sistema Mo-SnO₂.

obtidos com catalisadores preparados segundo o mesmo protocolo (1).

Já as espécies de Mo das amostras que contêm Na, conforme se pode notar na Tabela 1, podem ser assinaladas como hexacoordenadas, mais especificamente, polimolibdatos. Esse resultado mostra que a presença de Na promoveu uma importante condensação de espécies Mo, transformando espécies de Mo isoladas em espécies poliméricas.

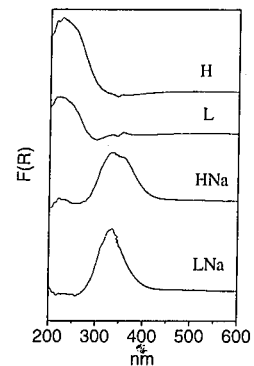


Figura 3. Espectros de refletância difusa na região do UV-Vis das amostras preparadas.

Na Figura 4 são apresentados os espectros de FTIR na região entre 1000-800 cm⁻¹ das amostras em estudo. Essa região é característica das vibrações das ligações Mo-O. Mais especificamente, absorções na região de 920-1010 cm⁻¹ estão associadas ao estiramento da ligação Mo=O. (12, 13, 14). Sabe-se, por exemplo, que bandas em torno de 990 cm⁻¹ caracterizam o MoO₃, enquanto que as espécies dispersas de Mo hidratadas e os polimolibdatos apresentam bandas em torno de 960 cm⁻¹. Apesar dessas espécies serem intrinsecamente diferentes, a natureza da ligação Mo=O é a mesma, o que resulta em frequências de vibração próximas. Além disso, a região em torno de 860 cm⁻¹ é associada a vibrações de ligações do tipo Mo-O-Mo e Mo-O-S, onde S é o cátion do respectivo suporte (2), sendo a primeira característica de polimolibdatos, e, a segunda, referente a espécies de Mo isoladas ou tetraédricas. Assim, de uma forma geral, em condições hidratadas, não é possível distinguir espécies dispersas de polimolibdatos. A partir dessas informações, e observando-se a Figura 4, pode-se inferir que o MoO₃ não se encontra presente nessas amostras, confirmando, dessa forma, os resultados do DRX.

Pela Figura 4, verifica-se também que as amostras H e HNa apresentam espectros com maior intensidade devido, naturalmente, à maior concentração de Mo. A figura em questão mostra também que os espectros referentes às amostras HNa e LNa são muito

semelhantes, uma vez que ambos apresentam bandas nas mesmas frequências (942 e 875cm⁻¹), o que sugere a presença das mesmas espécies. Essa observação é coerente com os espectros obtidos na região do UV, os quais também são muito semelhantes. Da mesma maneira, as amostras L e H também apresentam espectros parecidos, com bandas em 951 e 875 cm⁻¹, embora o espectro da amostra com maior concentração de Mo apresente também banda em torno de 906 cm⁻¹. Na realidade, conforme explicitado acima, não é possível diferenciar as espécies de Mo por essa técnica, mas, pode-se afirmar que, sem dúvida, a presença do Na alterou a ligação Mo=O. Trabalhos anteriores realizados com catalisadores com teores elevados de Mo evidenciam a presença da banda em torno de 905 cm⁻¹ (1), e sugeriram a presença de polimolibdatos tridimensionais (não suportados). Assim, pode-se supor que essas espécies estão presentes na amostra H, de forma coerente com os dados de monocamada de espécies tetraédricas citadas na Tabela 2. Vale destacar que esses polimolibdatos mássicos possivelmente não foram observados no espectro de reflectância difusa porque essa técnica é pouco sensível a espécies mássicas.

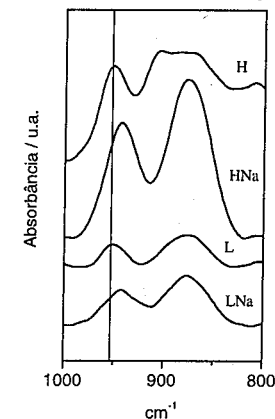


Figura 4-Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras sintetizadas.

Na Figura 5, são apresentados os perfis de redução à temperatura programada das amostras sintetizadas. Pode-se observar que todos apresentam um único pico de redução contendo dois ombros em temperatura mais baixa. Somente o perfil de redução da amostra H evidencia mais de uma região de redução em temperatura mais alta; assim, considerando-se a composição desses materiais, pode-se inferir que o pico seja referente à redução do SnO₂, enquanto que os dois ombros em temperatura mais baixa sejam relativos a espécies de Mo. Considerando-se o trabalho de Desikan e col. (12) pode-se sugerir que o primeiro ombro esteja associado a

reduções superficiais, enquanto que o segundo se relacione a espécies mais internas. Realizando-se uma decomposição desses perfis e calculando-se a razão entre as áreas desses dois ombros situados em temperatura mais baixa (Tabela 1), verifica-se que a quantidade de espécies superficiais diminui fortemente com a adição de Na. Esse resultado é coerente com as informações obtidas pelas demais técnicas. Por outro lado, com relação ao ombro situado na região de temperaturas mais altas, esse foi anteriormente observado, e sugere-se que seja consequência da presença de polimolibdatos tridimensionais (1), o que vem a ser concordante com os resultados de FTIR.

Considerando-se as energias da borda de absorção obtidas a partir dos espectros de DRS, e ainda os resultados de FTIR e TPR, pode-se sugerir que as amostras Mo/SnO₂ preparadas contêm basicamente espécies tetraédricas isoladas, e que a de maior concentração apresenta, possivelmente, também polimolibdatos tridimensionais, enquanto que a adição de Na a essas amostras resultou na condensação das espécies de Mo isoladas, com formação de polimolibdatos. A geração dessas espécies talvez seja responsável pela eliminação dos poros de tamanho grande por processos de polimerização do Mo entre partículas. Os resultados FTIR e TPR também sugerem que o Na promove a redispersão dos polimolibdatos tridimensionais.

Na Tabela 2 e na Figura 6, são apresentados alguns resultados da adsorção da piridina nos sólidos sintetizados. Deve-se salientar que maiores informações sobre as propriedades ácidas das amostras em estudo podem ser obtidas em Silva e col. (8), que investigaram detalhadamente essa questão. Conforme se verifica na Figura 4, as quatro amostras apresentam praticamente as mesmas bandas de absorção. No caso da amostra L, observam-se bandas em 1613 e 1449 cm⁻¹, características de sítios de Lewis, bandas em 1638 e 1538 cm⁻¹, referentes a sítios de Brønsted, e em 1488 cm⁻¹, associada a ambos os tipos de sítios. A absorção em 1613 cm⁻¹ pode ser associada à adsorção da piridina nos sítios de Lewis do SnO₂, ou seja, na superfície livre de Mo da amostra L. Essa designação está baseada em dados anteriores obtidos a partir de estudos de adsorção de piridina em SnO₂ (2). Esse resultado é coerente com as informações da Tabela 2, que mostram que esse sólido apresenta uma concentração de Mo inferior à monocamada das espécies tetracoordenadas.

No caso da amostra H, verificam-se, aproximadamente, as mesmas bandas, notando-se somente um deslocamento da banda referente ao sítio de Lewis (1609 cm⁻¹). Esse fato sugere que, nessa amostra, o SnO₂ estaria todo recoberto e que a natureza desses sítios seria outra. De fato, a concentração de Mo nesse caso é superior ao valor da monocamada das espécies tetraédricas, conforme pode ser observado na Tabela 2.

Esses sítios possivelmente teriam sido gerados a partir das próprias espécies de Mo.

Tabela 1. Valores de área específica (S), de energias da borda de absorção (E), da razão de consumo de H₂ entre espécies superficiais e internas obtida no TPR (R) e tamanho de partícula (D).

Amostras	S (m ² /g)	D (nm)	R	E (eV)
L	113	3,4	8,4	4,0
LNa	101	3,7	0,2	3,0
H	181	2,2	12,9	4,1
HNa	117	2,6	5,5	3,0
Heptamolibdato (9)				3,3
Ortomolibdato (9)				4,3

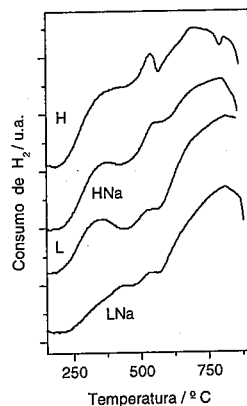


Figura 5- Perfis de TPR das amostras sintetizadas.

No caso da adição de Na, na amostra de baixa concentração de Mo verifica-se a eliminação total dos sítios de Brønsted e redução dos sítios de Lewis do SnO₂, naturalmente devido à ação desse elemento alcalino. Por outro lado, a adição de sódio à amostra de alta concentração de Mo resulta num aumento da concentração dos sítios de Lewis e de Brønsted. É interessante notar que, mesmo na presença de Na, o número de sítios de Brønsted e Lewis da amostra HNa é significativamente superior ao de H, sugerindo que as espécies polimolibdato geram mais sítios ácidos do que as espécies tetraédricas isoladas. Vale destacar que esse

resultado é coerente com dados apresentados previamente por Davydov (15), que indicaram que, quanto maior a concentração de Mo, maior a acidez dos catalisadores Mo/SnO₂. De fato, observando-se os dados da Tabela 2, pode-se verificar que a concentração das espécies polimolibdato por unidade de área é muito maior. Pode-se sugerir, a partir desses dados, que a acidez está diretamente associada não somente à concentração, mas principalmente ao tipo de espécie de Mo presente.

Sem dúvida, ao longo deste trabalho, foi possível observar as importantes alterações que o Na provoca no sistema Mo/SnO₂, destacando-se as alterações texturais, as das propriedades ácidas e das espécies de Mo presentes. Pode-se depreender que a origem dessas modificações esteja associada à interação do Na com o SnO₂. De fato, espécies dispersas de Mo são formadas pela reação desse com hidroxilas básicas e sítios de Lewis presentes na superfície do SnO₂ (2). O ataque do Na aos sítios ácidos deve limitar a existência destas espécies, promovendo a formação de polimolibdatos os quais provocariam as alterações observadas.

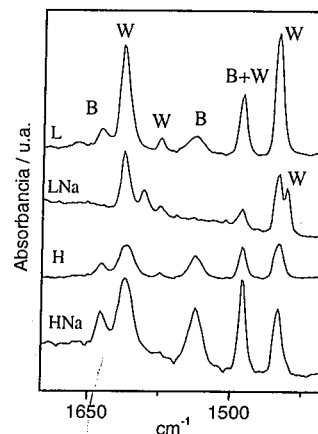


Figura 6- Espectros de absorção na região do IV das amostras sintetizadas. Os sítios de Brønsted e Lewis foram designados como B e W respectivamente.

Conclusões

A adição de Na ao sistema Mo/SnO₂ promove a transformação de espécies de Mo isoladas em polimolibdatos, os quais afetam a distribuição de sítios ácidos e as propriedades texturais desses materiais.

Agradecimentos

Agradecemos ao Dr Carlos Eduardo Brito Pereira (LABAI/INT) e química Nilza Oliveira Moutinho (LATEC/INT) pelas análises químicas e de difração de

raios-X, respectivamente. Agradecemos também aos técnicos do LACAT/INT pelo apoio experimental e ao NUCAT/COPPE, em especial ao Eng Ricardo Aderne, pelas análises de DRS.

Tabela 2. Valores das áreas relativas às bandas características de sítios de Lewis (1449 cm⁻¹) e de Brønsted (1540 cm⁻¹), e concentração de Mo.

Amostras	Sítios de Brønsted u.a.	Sítios de Lewis u.a.	Concentração de Mo μmol.m ⁻²
L	0,25	0,96	4,2
LNa	-	0,67	4,6
H	0,29	0,31	8,4
HNa	0,78	0,57	12,9
monocamada de espécies tetracoordenadas (16)			6,6
monocamada de espécies hexacoordenadas (16)			11,3

* Valores normalizados em termos de massa da pastilha e área específica da amostra.

Referências Bibliográficas

- 1- F. Gonçalves; P. R. S. Medeiros; J. G. Eon; L. G. Appel *Appl. Catal. A* **2000**, *193*, 195.
- 2- M. Daturi; L. G. Appel *J. Catal.* **2002**, *209*, 427.
- 3- M. Niwa; M. Sano; H. Yamada; Y. Murakami *J. Catal.* **1995**, *151*, 285.
- 4- H. Liu; E. Iglesia *J. Catal.* **2002**, *208*, 1.
- 5- H. Liu; P. Cheung; E. Iglesia *J. Catal.* **2003**, *217*, 222.
- 6- P. R. S. Medeiros; J. G. Eon; L. G. Appel *Catal. Lett.* **2000**, *69*, 79.
- 7- Y. Moro-oka *Applied Catalysis A: General* **1999**, *181*, 323.
- 8- I. C. da Silva; S. Braun; L.G. Appel in *Anais do XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Mérida, **2004**.
- 9- R. J. Weber *J. Catal.* **1995**, *151*, 470.
- 10- I.C. da Silva, Tese de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, **2004**.
- 11- S. Braun; L. G. Appel; M. Schmal *Catalysis Communications* **2005**, *6*, 7.
- 12- A. N. Desikan, L. Huang, S.T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, *88(22)*, 3357.
- 13- M. A. Bañares, I.E. Wachs *J. Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 359.
- 14- H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10897.
- 15- A. A. Davydov *React. Kinet. Catal. Lett.* **1982**, *19*, 377.
- 16- M. Niwa, H. Yamada, Y. Murakami, *J. Catal.* **1992**, *134*, 331.
- 17-



OXICARBETOS BIMETÁLICOS Mo-W COM ALTAS ÁREAS ESPECÍFICAS – AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO BENZENO.

Luiz C. A. Bastos^{1*}, Waldinei R. Monteiro², José Augusto J. Rodrigues² e Gilberto. M. da Cruz¹

1-Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) Pólo Urbo Industrial – CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil Telephone: (0-xx-12)3159-5065 – Fax: (0-xx-12)3153-3224 – Email: claudio@dequi.fcenquil.br

2-Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil Telephone: (0-xx-12)3186-9259 – Fax: (0-xx-12)3101-1992 – Email: jajr@lcp.inpe.br

Resumo-Abstract

Oxicarbeto bimetalico de molibdenio e tungstenio foram sintetizados por reacao a temperatura programada sob fluxo de mistura carburante composta de metano e hidrogenio. Foram utilizados como precursores os oxidos bimetalicos preparados pelos metodos Pechini e sol-gel. Os testes preliminares na reacao de hidrogenacao do benzeno evidenciaram que o tratamento com hidrogenio subsequente a sintese aumenta a atividade catalitica desses materiais pela remocao de carbono pirolitico presente na superficie. O catalisador recém preparado apresenta, desde o inicio do teste catalitico, um acelerado processo de desativacao, e essa atividade inicial não é recuperada, mesmo após tratamento sob fluxos de hélio ou hidrogenio. Foi determinado que recarburacoes de curta duracao, ao contrário dos tratamentos com H₂ ou He, não apenas regeneram os materiais como levam à conversão total do benzeno por períodos prolongados, indicando que esses materiais têm potencial aplicacao em processos industriais de elevado interesse econômico.

Molybdenum and tungsten bimetallic oxycarbides were synthesized by reaction at programmed temperature under a flow of carburizing mixture of hydrogen and methane. Bimetallic oxides prepared by Pechini and sol-gel methods were used as precursors. The preliminary evaluation in the reaction of the benzene hydrogenation showed that the treatment with hydrogen after the synthesis increase the catalytic activity of these materials by the removal of free carbon present on the surface. The fresh catalyst shows, since the beginning of the catalytic test, an accelerated deactivation process. This initial activity is not recovered, even after treatment under He or H₂ flows. An new short duration carburizing process, contrarily to the treatments with He or H₂, not only regenerated the materials, but also led to the total benzene conversion for longer periods. This indicate that these materials have potential application in industrial process with a high economic interest.

Introdução

Pesquisas sobre carbeto de metais de transição vêm ganhando destaque devido ao fato destes compostos apresentarem propriedades híbridas entre materiais covalentes, cristais iônicos e metais de transição. Como resultado, encontram uma variedade de aplicações em engenharia, tais como materiais cerâmicos para altas temperaturas, dissipadores de calor para a indústria eletrônica e condutores elétricos (1). Os carbeto de metais de transição também são considerados como alternativas viáveis aos metais nobres, tais como a

platina, em várias reações catalíticas, área na qual encontra destaque o trabalho pioneiro de Levy e Boudart (2). Entre as reações mais importantes, encontram-se as reações de hidrotreatamento (HDT), tais como hidrogenações, HDS, HDN, HDO e HDM (3,4).

A maior parcela das investigações, concentradas inicialmente nos carbeto monometálicos de molibdenio e tungstenio, obteve grande diversificação quando Oyama *et al.* (5) passaram a investigar a atividade catalítica de oxicarbeto bimetalicos em reações de hidrotreatamento.

No presente trabalho, óxidos bimetalicos de molibdenio e tungstenio, preparados pelos processos Pechini e sol-gel, foram utilizados como materiais de partida na síntese de oxicarbeto bimetalicos de molibdenio e tungstenio com razão atômica Mo/W ~ 0.9. A técnica empregada foi a de reação a temperatura programada (RTP) dos óxidos bimetalicos precursores, em presença de mistura carburante constituída de 20% (V/V) de metano em hidrogenio ou 10% (V/V) de etano em hidrogenio. Com a finalidade de avaliação catalítica, empregou-se a reação de hidrogenacao do benzeno. Entre os fatores importantes, ligados diretamente à atividade catalítica e investigados, estão o tratamento final sob fluxo de hidrogenio e o precursor utilizado na síntese do oxicarbeto. Foi efetuado um estudo de reativação destes materiais após os testes catalíticos, tendo em vista que a possibilidade de uma reativação abre melhores perspectivas de emprego industrial para os mesmos.

Experimental

Na preparação dos óxidos bimetalicos foram empregados dois processos: Pechini (6) e sol-gel (7). Estes processos são, de acordo com a literatura, alternativas viáveis no processo de reação no estado sólido, sendo este último consideravelmente mais complexo. Desta forma, pode-se comparar o efeito do óxido bimetalico de partida nas propriedades dos oxicarbeto sintetizados.

Processos poliméricos, como o Pechini, baseiam-se na distribuição de cátions metálicos (normalmente provenientes de sais) através da estrutura de um polímero, com conseqüente inibição de sua segregação e precipitação. Inicialmente, um agente quelante, tal como o ácido cítrico, atua nos cátions presentes em solução. Um segundo agente, tal como o etilenoglicol, ao ser adicionado sob condições adequadas, dá início a um processo de polimerização. Posterior calcinação deste material orgânico leva à obtenção de óxidos multicomponentes. /

O processo sol-gel é um método utilizado para a obtenção de materiais cerâmicos em geral (normalmente óxidos) em várias formas, incluindo pós, fibras, filmes superficiais, monolitos, compósitos e membranas porosas.

Preparação dos Óxidos Bimetalicos pelo Método Pechini

Para obtenção dos óxidos bimetalicos pelo processo Pechini, empregou-se um procedimento em 4 etapas. Na primeira, preparou-se uma solução 36,1% (p/p) de ácido cítrico (Merck) em etilenoglicol (Synth), utilizando na dissolução a temperatura de 60°C. Na segunda etapa, 11,1 g de molibdato de amônio (Mallinckrodt) e 16 g de tungstato de amônio (proporção de Mo:W de 1:1), marca Fluka, foram dissolvidos separadamente, sob agitação constante e 80°C, em 400 mL da solução de ácido cítrico.

Na terceira etapa, a solução obtida anteriormente foi mantida sob temperatura controlada de 140°C por 1 hora, resultando em um líquido escuro e viscoso. A quarta etapa consistiu da seguinte seqüência: polimerização em estufa a 150°C por 24 horas; calcinação a 400°C por 4 horas e calcinação a 700°C por 5 horas. As calcinações foram efetuadas sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹).

Preparação dos Óxidos Bimetalicos por sol-gel

Soluções precursoras foram preparadas contendo os metais molibdenio e tungstenio de forma a obter uma relação atômica 1:1 entre os elementos. Sob agitação, temperatura, concentração e pH controlados, as soluções reagentes foram misturadas, originando uma mistura branca e turva, sendo a agitação mantida por 10 minutos. O material resultante sofreu uma etapa de envelhecimento e, em seguida, submetido à filtração sob vácuo. O sólido obtido foi seco à temperatura ambiente até peso constante e a seguir calcinado a 700°C por 5 horas.

Síntese dos Carbeto

O método empregado foi o de reação a temperatura programada (RTP) dos óxidos bimetalicos, em reator dinâmico de quartzo, utilizando um fluxo de mistura carburante constituída por 20% de CH₄ em H₂ (V/V), com vazão total de 80 mL.min⁻¹ (à pressão atmosférica), estabelecida através de controlador mássico MKS, modelo 247. Com um forno tubular acoplado a um controlador de temperatura Presys, modelo DCY 2050, o reator foi aquecido até temperaturas finais de 700°C ou 750°C. A taxa média de aquecimento foi de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 330°C, 5 °C.min⁻¹ até 480°C e 1°C.min⁻¹ até a temperatura final de síntese. A reação foi monitorada através do consumo de CH₄ ou C₂H₆, pela passagem dos gases efluentes por um cromatógrafo a gás, marca Varian, modelo GC 3800, equipado com detector de condutividade térmica e coluna Chromosorb 102. Ao ser atingida a temperatura máxima de síntese, o processo de RTP foi finalizado com um dos procedimentos descritos a seguir:

- o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final e mais 15 minutos sob fluxo apenas de H₂, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- o reator foi mantido por 15 minutos sob fluxo apenas de H₂, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- o reator foi simplesmente resfriado até a temperatura ambiente assim que a temperatura final foi atingida.

Medidas de área específica

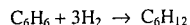
Os carbetos tiveram suas áreas específicas avaliadas via volumetria de nitrogênio, utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova-1000, operando em regime estático. Basicamente, esta técnica de adsorção de gases consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida. Utilizou-se para este fim a isoterma BET, desenvolvida em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller.

Caracterização por quimissorção de CO

A quimissorção de CO foi a técnica utilizada para avaliação da quantidade de sítios ativos de alguns oxocarbeto preparados. O equipamento utilizado para esta finalidade foi o CHEMBET 3000, marca Quantachrome, operando em regime dinâmico e recebendo pulsos de 2 mL de CO a intervalos de tempo regulares.

Testes catalíticos

A reação escolhida foi a hidrogenação do benzeno, insensível à estrutura do catalisador (8), obtendo-se como produto o ciclohexano:



O dispositivo experimental consistiu basicamente de banhos termostatazados, reguladores de vazão, saturador, condensador, reator dinâmico diferencial, cromatógrafo (Varian GC 3800) a gás e microcomputador. A mistura reacional ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), mantida à pressão atmosférica, foi composta de hidrogênio e benzeno, com a pressão parcial do benzeno (38 torr), sendo fixada em função da temperatura do condensador (7°C). Em todos os testes, utilizou-se aproximadamente 0,5 g do catalisador. O reator utilizado foi o mesmo do processo de síntese, sem que o catalisador fosse removido do seu interior, a fim de não expô-lo ao oxigênio do ar atmosférico.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta as condições empregadas na síntese dos oxocarbeto bimetalicos (RTP), onde se observam as condições experimentais: método de síntese do óxido precursor do oxocarbeto, temperatura máxima de síntese, presença ou não de patamar na temperatura de síntese, tratamento final sob fluxo de hidrogênio e mistura carburante. Também são apresentados os resultados das áreas específicas. Os oxocarbeto foram identificados da seguinte forma: as duas primeiras letras relativas ao processo de síntese do óxido precursor (CS para sol-gel, CP para Pechini e CR para reação no estado sólido) seguida da temperatura máxima de síntese e de

uma última letra correspondente ao hidrocarboneto presente na mistura carburante (M para metano e E para etano).

A Figura 1 mostra o comportamento dos oxocarbeto bimetalicos obtidos a partir do processo Pechini (CP750M e CP750ML) na hidrogenação do benzeno. É possível constatar que, sem tratamento sob H_2 , os catalisadores apresentam rápida e acentuada desativação e conversões de benzeno no regime estacionário de apenas aproximadamente 8%. Porém, após tratamento sob H_2 , os mesmos apresentam um patamar em conversão máxima por aproximadamente 1h e conversões de benzeno no regime estacionário da ordem de 23%.

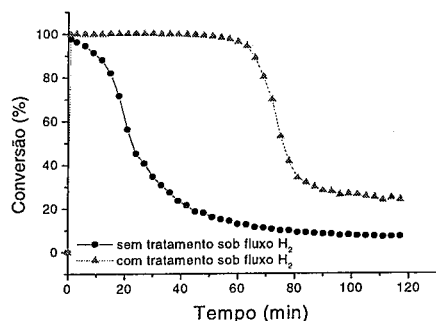


Figura 1 Influência do tratamento prévio dos oxocarbeto mistos sob hidrogênio na reação de hidrogenação do benzeno (oxocarbeto CP750M e CP750ML).

Outros testes, com e sem tratamento sob fluxo de H_2 , foram realizados com o oxocarbeto CS750ML, obtido a partir do processo sol-gel, obtendo-se resultados semelhantes àqueles dos materiais CP750M e CP750ML.

Um fato notório durante os testes catalíticos foi a grande diversidade apresentada nos resultados de atividade catalítica, tanto para os materiais oriundos do processo Pechini quanto para os oriundos do processo sol-gel. Em um dos testes, o material CS750ML se mostrou bem mais ativo, mantendo conversão máxima (100%) por 6h de reação, quando o teste catalítico foi interrompido. Não se observou, portanto, desativação neste período.

Fica evidenciado que o tratamento final sob hidrogênio é muito importante, já que o mesmo se destina a remover um provável excesso de carbono pirolítico (também conhecido como carbono livre, grafítico ou polimérico), depositado na superfície e proveniente da decomposição do hidrocarboneto presente durante a RTP. Este procedimento é bastante conhecido na literatura (9-11) e fundamental para o bom desempenho do catalisador. Uma avaliação mais acurada do tratamento sob H_2 será importante, pois a literatura

citada emprega condições bastante diferenciadas neste processo. Leclercq *et al.* (10) recomendam, para a remoção de carbono livre da superfície de carbetos sem descarbonização (retirada de carbono da estrutura do carbeto), um tratamento de cerca de 5 horas a 573K para W_2C , 5 horas a $973 - 1073\text{K}$ para WC e de 10 a 15 horas a 973K para Mo_2C . Estes tempos são justificados pelas condições de síntese, onde tempos da ordem de 10 horas (patamar) foram empregados. Iglesia *et al.* (9), sintetizando WC a partir da RTP de WO_3 com CH_4/H_2 ,

removeram o excesso de carbono superficial com tratamento sob H_2 a 973K por 0,8 hora. St. Clair *et al.* (12) prepararam Mo_2C e trataram a superfície do carbeto com H_2 a 723K por 2 horas antes de medidas de quimissorção de CO. Desta forma, experimentos mais detalhados estão sendo executados com a finalidade de encontrar as condições ideais de limpeza sob fluxo de H_2 compatíveis com os diferentes métodos de síntese dos oxocarbeto bimetalicos investigados neste trabalho.

Tabela 1 Condições de síntese e resultados de área específica.

Oxocarbeto	Origem do óxido	Temperatura final de síntese ($^\circ\text{C}$)	Patamar à $T_{\text{máx}}$ (h)	Tratamento sob H_2 (min)	Mistura carburante (%V/V)	Área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CP750M	Pechini	750	0	0	20% CH_4/H_2	80
CP750ML	Pechini	750	0	15	20% CH_4/H_2	76
CS750M	Sol-gel	750	0	0	20% CH_4/H_2	82
CS750ML	Sol-gel	750	0	15	20% CH_4/H_2	80
CS700M	Sol-gel	700	1	0	20% CH_4/H_2	89
CS700ML	Sol-gel	700	1	15	20% CH_4/H_2	80

Um estudo exploratório foi realizado com o objetivo de avaliar uma possível reativação dos oxocarbeto bimetalicos após os testes catalíticos. Definiu-se uma seqüência de testes com o oxocarbeto CS750ML, visando avaliar as condições de reativação deste material após reação de hidrogenação do benzeno. Tal seqüência envolveu sempre a reação de hidrogenação do benzeno, seguida de tratamentos térmicos sob fluxo de hélio ou hidrogênio. Esse oxocarbeto, empregado na reação de hidrogenação do benzeno, manteve uma conversão de 100% por aproximadamente 140 minutos (confirmando a diversidade de comportamento mencionada anteriormente), e os testes catalíticos foram interrompidos quando a conversão estava abaixo de 10%.

Inicialmente, foram tentados tratamentos de reativação do oxocarbeto sob fluxo de hélio a 250°C , 300°C ou 500°C por um período de uma hora, ou tratamentos sob fluxo de hidrogênio a 400°C ou 500°C por uma hora, a 400°C por 3 horas e a 650°C por 2 horas. Nenhum dos procedimentos de reativação descritos restaurou a condição inicial do teste catalítico, ou seja, conversão máxima que se mantém por algum tempo. Particularmente, o tratamento sob He não promoveu qualquer ativação significativa no catalisador. Com tratamento sob H_2 , observou-se que a conversão inicial chegou a 99%, mas a desativação foi contínua e imediata, sem presença de um patamar (Figura 2).

Brillo *et al.* (13) investigaram a interação de diferentes adsorbato, entre eles o benzeno, com o carbeto de tungstênio por espectroscopia eletrônica. Estes autores

observaram que o benzeno se adsorve fortemente sobre superfícies limpas do WC (sem presença de WO_x), levando à dissociação da molécula e formação de espécies do tipo CH_x . Sob aquecimento, os fragmentos perdem hidrogênio até que, por volta de 1000K , apenas permanece grafite recoberto a superfície. Eng Jr e Bent (14) relataram fato semelhante em superfícies limpas de carbeto de molibdênio.

Estes fatos sugerem que o benzeno deve ser o responsável pelo processo inicial de desativação no caso dos oxocarbeto bimetalicos e sua forte adsorção e a das espécies CH_x dele derivadas não permitem que simples tratamentos sob He ou H_2 , como os empregados neste trabalho, regenerem os sítios ativos iniciais.

Como alternativa, o carbeto foi submetido a um tratamento de recarbonização semelhante ao processo de síntese, porém bem mais rápido. A rampa de aquecimento foi de aproximadamente $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até a temperatura de 750°C , mantendo-se neste patamar por 1 hora. Na seqüência, tratamento sob fluxo de H_2 por 15 minutos a 750°C foi utilizado. O resultado foi positivo, observando-se conversão máxima por 90 minutos, quando a reação foi interrompida (Figura 2).

Uma recarbonização do oxocarbeto CS700ML também produziu bons resultados (Figura 3). A temperatura máxima de 700°C foi alcançada com rampa de aproximadamente $7,5^\circ\text{C}/\text{min}$, mantida neste patamar por 1 hora e tempo de tratamento sob H_2 a 700°C de 15 minutos. Observa-se na figura que uma conversão de 100% foi obtida durante 7 horas de reação, após o que o

teste foi interrompido. Alguns outros testes foram feitos e, independentemente das condições de preparação, a recarburização aumentou e estabilizou por longos períodos a atividade do catalisador quando comparada à do material recém-preparado.

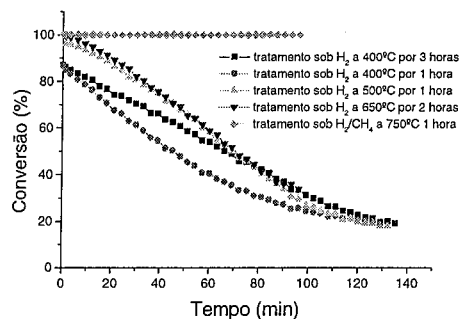


Figura 2 Evolução da atividade do oxicarbeto CS750ML após diferentes tratamentos de reativação sob H₂ ou após recarburização.

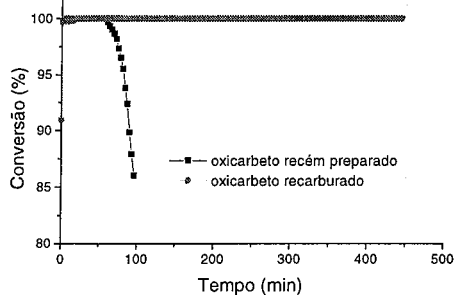


Figura 3 Influência do tratamento térmico de recarburização sobre a atividade catalítica do oxicarbeto misto CS700ML.

A Tabela 2 apresenta os resultados de quimissorção de CO para os materiais CS750ML e CS700ML, antes e após o processo de recarburização (R).

Tabela 2 Valores de quimissorção de CO para os materiais CS700ML e CS750ML antes e após o processo de recarburização.

Oxicarbeto	Q _{CO} (μmol.g ⁻¹)
CS700ML	428
CS700ML (R)	452
CS750ML	624
CS750ML (R)	712

(R) – Oxicarbeto recarburado.

Ribeiro *et al.* (15) relataram que a quimissorção de CO é de interesse para o estudo de carbetos porque parece refletir o número de sítios ativos para reações envolvendo hidrocarbonetos. Choi *et al.* (2000), na avaliação de carbeto de molibdênio (Mo₂C), também utilizaram a quimissorção de CO na avaliação da quantidade de sítios ativos.

Os valores constantes da Tabela 2 são superiores aos obtidos por Ribeiro *et al.* (1991) na caracterização de carbetos de tungstênio preparados com mistura carburante constituída por 80%CH₄/H₂ a 1100 K por 8 horas. Os valores de quimissorção de CO foram avaliados em função do grau de remoção do carbono pirolítico e o valor mais alto obtido por esses autores foi de 234 μmol.g⁻¹, correspondente a 60 minutos de tratamento sob fluxo de H₂ a 973 K.

Choi *et al.* (16) prepararam Mo₂C a partir de ácido molibdico em processo de RTP, utilizando como mistura carburante 20%CH₄/H₂ ou 10%CH₄/H₂ e temperaturas entre 923 e 1048 K, obtendo valores entre 32 e 573 μmol.g⁻¹.

A análise da Tabela 2 deixa claro que o pequeno aumento no número de sítios ativos após o processo de recarburização não pode explicar o grande aumento de atividade e estabilidade dos materiais CS700ML(R) e CS750ML(R) na reação de hidrogenação do benzeno. Este assunto precisa ser investigado melhor, já que muitos parâmetros estão envolvidos, tais como o método de preparação dos óxidos bimetalícos, as condições de carburação e recarburização, grau de remoção do carbono pirolítico etc. De qualquer forma, fica evidenciado que, nas condições utilizadas neste trabalho, se os tratamentos de reativação sob He ou H₂ se mostraram ineficientes, por outro lado uma reativação mediante recarburização rápida leva os materiais a apresentarem alta atividade, mantida por períodos prolongados, o que permite supor a viabilização do emprego dos mesmos em processos industriais de alto interesse econômico.

Conclusões

O tratamento de limpeza superficial sob fluxo de H₂, logo após síntese, é essencial para a remoção do excesso de carbono pirolítico que recobre a superfície ativa dos oxicarbeto. No entanto, é importante salientar a necessidade de otimizar tal tratamento, já que, se insuficiente, levará à manutenção de resíduos de carbono e, se excessivo, reduzirá parte da superfície do oxicarbeto.

Aparentemente, espécies químicas parcialmente hidrogenadas provocam a desativação dos oxicarbeto durante a reação de hidrogenação do benzeno.

Nas condições utilizadas neste trabalho, as reativações sob H₂ ou He se mostraram ineficientes. Por outro lado, reativação mediante recarburização rápida seguida de

tratamento sob H₂ conduziu a materiais, apresentando atividades elevadas e mantidas estáveis por períodos prolongados de reação na hidrogenação do benzeno, o que amplia as possibilidades de emprego destes oxicarbeto bimetalícos em processos industriais.

Referências Bibliográficas

1. T. H. Nguyen; E. M. T. Yue; Y. J. Lee; A. Khodakov; A. A. Adesina; M. P. Brungs *Catalysis Communications* 4, 2003, 353.
2. R. B. Levy; M. Boudart. *Science*, 1973, 181,547.
3. E. Furimsky *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240, 1.
4. J.A.J. Rodrigues; W. R. Monteiro; J. L. Zotin; V. T. L. Silva; C. A. Miglioli; M. A. Zacharias *4th International symposium on group V compounds "Bicentennial Meeting", Toledo*, 2002.
5. S. T. Oyama; C. C. Yu; S. Ramanathan *J. Catalysis*, 1999, 184, 535.
6. P. A. Lessing *Ceramic Bulletin*, 1989, 68, 1002.
7. C. J. Brinker; G.W. Scherer *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, London, Academic Press, 1990.
8. P. C. Aben; J. C. Platteeuw; B. Stothamer, *In: Proceeding of the 4th International Congress on Catalysis. Moscow*, 1968, 1, 395.
9. E. Iglesia; F. H. Ribeiro; M. Boudart; J. E. Baungartner *Catalysis Today*, 1992, 15, 307.
10. G. Leclercq; M. Kamal; J. F. Lamonier; L. Feigenbaum; P. Malfroy; L. Leclercq *Applied Catalysis A: General*, 1995, 121, 169.
11. S. T. Oyama *Catalysis today*, 1992, 15, 179.
12. T. P. St. Clair; B. Dhandapani; S. T. Oyama *Catalysis Letters* 1999, 58, 169.
13. J. Brillo, A. Hammoudeh; H. Kuhlenbeck; N. Panagiotides; S. Schwegmann; H. Over; H. J. Freund *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1998, 96, 53.
14. J. Eng Jr.; B. E. Bent *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(20), 4044.
15. F. H. Ribeiro; R. A. D. Betta; G. J. Guskey; M. Boudart *Chem. Mater.*, 1991, 3, 805.
16. J. S. Choi; G. Bugli; G. D. Mariadassou *J. Catalysis*, 2000, 193, 238.



OXICARBETOS BIMETÁLICOS Mo-W COM ALTAS ÁREAS ESPECÍFICAS – INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO ÓXIDO PRECURSOR E DO AGENTE CARBURANTE

Luiz C. A. Bastos^{1*}, Marisa A. Zacharias², Gilberto. M. da Cruz¹ e José Augusto J. Rodrigues²

1-Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) Pólo Urbo Industrial – CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil Telephone: (0-xx-12)3159-5065 – Fax: (0-xx-12)3153-3224 – Email: claudio@dequi.fauenquil.br

2-Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil Telephone: (0-xx-12)3186-9259 – Fax: (0-xx-12)3101-1992 – Email: jajr@lcp.inpe.br

Resumo-Abstract

Óxidos bimetalíticos de molibdênio e tungstênio, com razão atômica teórica Mo/W = 1, foram preparados por três rotas distintas: Pechini, sol-gel e reação no estado sólido (RES). As caracterizações desses materiais por picnometria a hélio, espectroscopia de emissão com plasma (ICP-OES) e difratometria de RX, mostraram que os mesmos são semelhantes, com massas específicas entre 5,8 e 6,4 g.cm⁻³, razões atômicas reais Mo/W entre 0,84 e 0,65 e provável mistura de fases cristalinas W_{0,53}Mo_{0,47}O₃ e W_{0,4}Mo_{0,6}O₃, com predominância da primeira. Operacionalmente, o método sol-gel mostrou ser cristalinas W_{0,53}Mo_{0,47}O₃ e W_{0,4}Mo_{0,6}O₃, com predominância da primeira. Operacionalmente, o método sol-gel mostrou ser o mais simples e rápido. Os óxidos bimetalíticos obtidos foram carburados a temperatura programada sob mistura CH₄/H₂, obtendo-se um aumento de quase 100% nos valores de área específica dos oxycarbeto, quando do emprego dos óxidos preparados pelos métodos Pechini (80 m².g⁻¹) e de sol-gel (82 m².g⁻¹) em relação ao método RES (45 m².g⁻¹). Foi constatado ainda que o emprego de C₂H₆/H₂ como mistura carburante conduz a áreas específicas ainda maiores, chegando a 108 m².g⁻¹, quando da carburação do óxido preparado por sol-gel.

Molybdenum and tungsten bimetallic oxides with theoretical atomic ratio Mo/W = 1 were prepared by three different routes: Pechini, sol-gel and solid state reaction. The characterization of these materials by helium picnometry, inductive coupled plasma spectroscopy (ICP-OES) and X-Ray diffractometry, showed that they are similar, with densities between 5.8 and 6.4 g.cm⁻³, real atomic ratios Mo/W between 0.84 and 0.65 and probable mixture of crystalline phases W_{0,53}Mo_{0,47}O₃ and W_{0,4}Mo_{0,6}O₃, with predominance of the first one. Operationally, the sol-gel method showed to be the most simple and fastest. The obtained bimetallic oxides were carburized at programmed temperature under CH₄/H₂ mixture. An increase of almost 100% in the values of oxycarbides specific areas was obtained when comparing the oxides prepared by Pechini (80 m².g⁻¹) and sol-gel (82 m².g⁻¹) methods in relation to the solid state reaction (45 m².g⁻¹). It was still verified that the use of C₂H₆/H₂ as fuel mixture led to higher specific areas (108 m².g⁻¹) when preparing the oxide by sol-gel.

Introdução

Carbetos e nitretos de metais de transição vêm sendo investigados como eventuais substitutos dos catalisadores de metais nobres suportados em diversas reações. Entre as reações mais importantes nas quais esses materiais podem ser empregados, encontram-se as reações de hidrotretamento (1). O termo hidrotretamento se refere às reações de hidrogenação catalítica com

remoção de enxofre (HDS), nitrogênio (HDN), oxigênio (HDO) e metais de diferentes frações de petróleo. As investigações se iniciaram na década de 70, quando foram observadas similaridades no comportamento catalítico entre catalisadores tradicionais do grupo da platina e carbeto de tungstênio (2). A partir da década de 80, a catálise, envolvendo carbetos e nitretos, obteve grande destaque com as descobertas de Volpe e Boudart

(3). Estes pesquisadores mostraram que é possível a obtenção de nitretos de tungstênio e de molibdênio, apresentando altas áreas específicas pela nitretação dos respectivos óxidos com amônia. Lee *et al.* (4) sintetizaram carbetos de molibdênio com altas áreas específicas, carburando o óxido metálico com metano. Estes materiais foram testados em várias reações, tais como isomerização, hidrogenólise, HDS e HDN.

Mais recentemente, as investigações neste campo aumentaram consideravelmente, com vários trabalhos abrangendo síntese, caracterização e investigação de propriedades catalíticas desses novos materiais (5-7).

O estudo de catalisadores com propriedades semelhantes às dos metais nobres suportados é essencial, devido à grande aplicação destes materiais em vários processos industriais importantes e ao fato de que suas reservas naturais estão concentradas em poucos países e são cada vez mais escassas (8).

Na literatura, a maioria dos trabalhos em síntese de carbetos parte de óxidos metálicos comerciais (9). No caso dos carbetos bimetalíticos, tem sido utilizada a reação no estado sólido (RES) para a obtenção dos respectivos óxidos bimetalíticos de partida (10,11). Em tal processo, uma mistura física dos óxidos monometalíticos é submetida a tratamentos a elevadas pressões e temperaturas por longos períodos. Geralmente, a mistura inicial dos óxidos apresenta partículas com tamanho entre 1 e 10 mm, sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade dessa mistura. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida por problemas difusoriais em função dos óxidos apresentarem distribuições do tamanho de partículas diferentes e da formação de intermediários indesejáveis (12).

Métodos alternativos à reação no estado sólido, utilizados na preparação de óxidos bimetalíticos, envolvem a presença dos precursores em solução. Alguns destes métodos envolvem fenômenos complexos de precipitação dos metais (13), o processo Pechini (14) e o processo sol-gel (15,16). Também são citados na literatura processos menos comuns, os quais empregam o citrato, PVA (álcool polivinílico), gelatinas especiais e microemulsão inversa (17-19). Em geral, o emprego destes métodos alternativos é justificado na literatura pela obtenção de produtos de composição mais homogênea e condições reacionais mais brandas.

O objetivo central do presente trabalho é a preparação de óxidos bimetalíticos Mo-W através de metodologias alternativas (Pechini e sol-gel), visando a obtenção de oxycarbeto homogêneo em condições mais brandas e, se possível, com valores mais elevados de área específica. A metodologia utilizada para a síntese dos oxycarbeto foi a da redução a temperatura programada (RTP) dos óxidos obtidos na presença de um mistura carburante, normalmente constituída por hidrocarboneto/H₂.

Experimental

Os trabalhos experimentais foram divididos basicamente em três etapas distintas:

- preparação dos óxidos bimetalíticos Mo-W;
- preparação dos oxycarbeto;
- caracterização dos óxidos bimetalíticos e oxycarbeto.

Na preparação dos óxidos bimetalíticos (Mo-W) foram empregados três processos: Pechini, sol-gel e reação no estado sólido. Os dois primeiros são, de acordo com a literatura, alternativas viáveis ao complexo processo de reação no estado sólido. Desta forma, pode-se comparar o efeito do precursor do óxido bimetalítico de partida nas propriedades dos oxycarbeto sintetizados.

Processos poliméricos, como o Pechini, baseiam-se na distribuição de cátions metálicos (normalmente provenientes de sais) através da estrutura de um polímero, com conseqüente inibição de sua segregação e precipitação. Inicialmente um agente quelante, tal como o ácido cítrico, atua nos cátions presentes em solução. O segundo agente, a ser adicionado sob condições adequadas é o etilenoglicol, iniciando então, o processo de polimerização. Posterior calcinação deste material orgânico leva à obtenção de óxidos multicomponentes.

O processo sol-gel é um método utilizado para a obtenção de materiais cerâmicos em geral (normalmente óxidos) em várias formas, incluindo pós, fibras, filmes superficiais, monolitos, compósitos e membranas porosas.

Preparação dos Óxidos Bimetalíticos pelo Método Pechini

Para obtenção dos óxidos bimetalíticos pelo processo Pechini, empregou-se um procedimento envolvendo 4 etapas. Na primeira, preparou-se uma solução 36,1% (p/p) de ácido cítrico (Merck) em etilenoglicol (Synth) utilizando na dissolução temperatura de 60°C. Na segunda etapa, 11,1 gramas de molibdato de amônio (Mallinckrodt) e 16 gramas de tungstato de amônio (proporção de Mo:W de 1:1), marca Fluka, foram dissolvidos separadamente, sob agitação constante e 80°C, em 400 mL da solução de ácido cítrico. Na terceira etapa a solução obtida anteriormente foi mantida sob temperatura controlada de 140°C por 1 hora, resultando em um líquido escuro e viscoso. A quarta etapa consistiu da seguinte seqüência: polimerização em estufa a 150°C por 24 horas, calcinação a 400°C por 4 horas e calcinação a 700°C por 5 horas, sendo que apenas a última calcinação foi efetuada sob fluxo de ar (60 mL.min⁻¹).

Preparação dos Óxidos Bimetalíticos por sol-gel

Soluções precursoras foram preparadas contendo os metais molibdênio e tungstênio de forma a obter uma relação atômica 1:1 entre os elementos. Sob agitação, temperatura, concentração e pH controlados, as soluções

reagentes foram misturadas, originando uma mistura branca e turva, sendo a agitação mantida por 10 minutos. O material resultante sofreu uma etapa de envelhecimento e, em seguida, submetido à filtração sob vácuo. O sólido obtido foi seco à temperatura ambiente até peso constante e a seguir calcinado a 700°C por 5 horas.

Preparação dos Óxidos Bimetálicos por reação no estado sólido (RES)

Óxido de molibdênio (MoO_3) foi preparado pela calcinação direta do molibdato de amônio (Mallinckrodt) a 450°C por 5 horas sob fluxo de ar (60 mL min^{-1}). Quantidades adequadas de MoO_3 e WO_3 (Vetec) de forma a obter relação $\text{Mo/W} = 1$ foram misturadas mecanicamente por cerca de 30 minutos em grau e pistilo. Etanol foi utilizado para auxiliar na homogeneização. A seguir, aproximadamente 7 gramas da mistura foram prensadas a 54,5 MPa por 3 minutos. A pastilha resultante foi submetida então a tratamento térmico em forno a 785°C por 6 horas, com a finalidade de promover o processo de difusão dos metais na rede cristalina dos óxidos e consequente formação de um material bimetalico. Esta metodologia de preparação de óxidos bimetalicos está relatada no trabalho de Oyama *et al.* (10).

Síntese dos Carbetos

Reação de carburização à temperatura programada (RTP) foi o método aplicado na obtenção dos óxidos bimetalicos, a qual foi realizada em um reator dinâmico de quartzo, empregando-se um fluxo de mistura carburante constituída por 20% de CH_4 em H_2 (V/V) ou 10% de C_2H_6 em H_2 (V/V), com vazão total de 80 mL.min^{-1} (à pressão atmosférica), estabelecida através de controlador mássico, marca MKS e modelo 247. Com um forno tubular acoplado a um controlador de temperatura Presys, modelo DCY 2050, o reator foi aquecido até temperaturas finais de 700°C ou 750°C. A taxa média de aquecimento foi de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ da temperatura ambiente até 330°C; 5°C.min^{-1} até 480°C e 1°C.min^{-1} até a temperatura final de síntese. A reação foi monitorada através do consumo de CH_4 ou C_2H_6 , pela passagem dos gases efluentes por um cromatógrafo a gás, marca Varian, modelo GC 3800, equipado com detector de condutividade térmica e coluna Chromosorb 102. Ao ser atingida a temperatura máxima de síntese, o processo de RTP foi finalizado com um dos procedimentos descritos a seguir:

- o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- o reator foi simplesmente resfriado até a temperatura ambiente assim que a temperatura final foi atingida.

Medidas de massa específica

As massas específicas dos óxidos bimetalicos foram determinadas em picnômetro a hélio, marca Micromeritics e modelo 1305.

Medidas da razão atômica Mo/W

As razões atômicas (Mo/W) dos óxidos bimetalicos foram obtidas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Difratometria de raios-X

Os óxidos precursores e oxicarbetos bimetalicos foram caracterizados por difratometria de raios-X, mediante emprego de difratômetro da marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas com o banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Antes da análise por DRX, os oxicarbetos foram passivados com mistura de 1% (p/p) de O_2 em He. Este tratamento gera a formação lenta de uma camada de óxido superficial protetora, a qual evita uma reação violenta do oxicarbeto com O_2 quando da sua exposição direta à atmosfera.

Medidas de área específica

Os carbetos tiveram suas áreas específicas avaliadas por volumetria de nitrogênio, utilizando um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova-1000, operando em regime estático.

Basicamente, esta técnica de adsorção de gases consiste na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida. Utilizou-se para este fim a isoterma BET, desenvolvida em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller.

Resultados e Discussão

A tabela 1 mostra as massas específicas e a composição química dos óxidos bimetalicos obtidos pelo processo Pechini, sol-gel e RES. Os valores obtidos de massa específica são intermediários entre aqueles obtidos na literatura para os óxidos monometalicos de molibdênio e tungstênio (20).

Análises por ICP-OES dos óxidos bimetalicos mostraram que há uma pequena diferença em relação à razão atômica proposta inicialmente ($\text{Mo/W}=1$).

Em todos os processos foram observadas perdas. No caso do processo Pechini, após polimerização, parte da resina adere-se fortemente ao recipiente, não podendo ser aproveitada nos tratamentos térmicos subsequentes. Já no sol-gel, as perdas se concentram no produto retido no papel de filtro e no filtrado, esta última confirmada por espectrometria ICP-OES, cujos resultados revelaram teores de molibdênio da ordem de $1,80 \text{ g.L}^{-1}$ e de tungstênio de $1,70 \text{ g.L}^{-1}$. O fato de íons metálicos permanecerem em solução diminui o rendimento do

processo. No processo RES, as perdas acontecem durante o processo de mistura dos óxidos e prensagem.

Operacionalmente, não restam dúvidas de que o processo sol-gel, nas condições empregadas neste trabalho, é mais simples e rápido que os demais.

Tabela 1 Massas específicas e composição química dos óxidos bimetalicos obtidos pelo processo Pechini, sol-gel e RES.

Óxido Bimetalico	Massa específica (g.cm^{-3})	Razão Mo/W (ICP-OES)
Pechini	6,1	0,88
Sol-gel	5,8	0,84
RES	6,4	0,65

A Figura 1 compara os difratogramas de raios-X dos óxidos bimetalicos obtidos, empregando-se os três processos, onde é observada uma grande semelhança entre os mesmos.

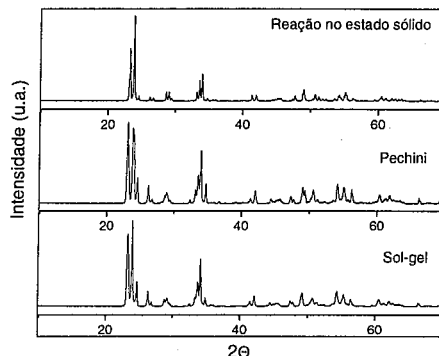


Figura 1 Difratogramas de raios-x dos óxidos bimetalicos preparados neste trabalho.

Com a finalidade de identificação, os difratogramas foram comparados ao banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data). A Figura 2 mostra o difratograma do óxido bimetalico obtido pelo processo RES e os ângulos nos quais ocorre o fenômeno de difração para a fase $\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47}\text{O}_3$. Pode-se observar que as raia da referida fase têm boa correspondência com o difratograma do óxido bimetalico obtido. A maior probabilidade é de que o produto obtido seja uma mistura das fases $\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47}\text{O}_3$ e $\text{W}_{0,4}\text{Mo}_{0,6}\text{O}_3$ com predominância da primeira. Esta hipótese está apoiada no fato de que os picos mais intensos se referem a esta fase, e que a razão atômica entre Mo e W é 0,89, em boa concordância com a análise química. Fato semelhante ocorre com os óxidos bimetalicos obtidos pelos demais processos.

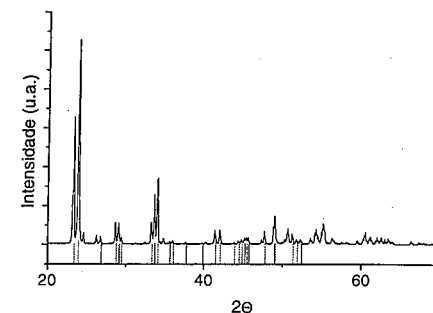


Figura 2 Comparação dos difratogramas de raios-x do óxido bimetalico obtido por RES e as raia correspondentes ao material $\text{W}_{0,53}\text{Mo}_{0,47}\text{O}_3$.

Oyama *et al.* (10) sintetizaram vários óxidos bimetalicos de metais de transição por reação no estado sólido, dentre os quais podemos citar os de molibdênio e tungstênio. Apesar de os autores não reportarem sobre a possível fórmula do óxido bimetalico (Mo-W), nota-se uma semelhança com os difratogramas obtidos no presente trabalho.

A Tabela 2 apresenta as condições experimentais empregadas na síntese dos oxicarbetos bimetalicos (RTP), na qual se observa: temperatura máxima de síntese, presença ou não de patamar na temperatura de síntese, mistura carburante e método utilizado na síntese do óxido precursor. Também são apresentados os resultados das áreas específicas. Não foi objetivo deste trabalho até o momento encontrar condições ótimas de síntese dos oxicarbetos e sim obter uma avaliação da influência destas variáveis no processo de carburização. Os oxicarbetos foram identificados na Tabela 2 da seguinte forma: as duas primeiras letras relativas ao processo de síntese do óxido precursor (CS para sol-gel, CP para Pechini e CR para reação no estado sólido) seguida da temperatura máxima de síntese e de uma última letra correspondente ao hidrocarbeto presente na mistura carburante (M para metano e E para etano).

Foi observado durante a RTP que as curvas de consumo de metano para os oxicarbetos CP750M, CS750M e CR750M são bastante semelhantes. O máximo de consumo de metano ocorre por volta de 710°C, e ao final da rampa de aquecimento (750°C) como não mais se observa o consumo, o processo foi interrompido visando minimizar o acúmulo de carbono pirolítico. As curvas de consumo de metano observadas são semelhantes à obtida por Decker *et al.* (21). A Tabela 2 deixa evidente que os óxidos oriundos dos processos Pechini e sol-gel levaram a oxicarbetos com áreas específicas idênticas e cerca de 80% superiores àquelas obtidas pelo processo RES. O resultado de área específica para o oxicarbeto CR750M é muito próximo

ao oxycarbeto bimetalico preparado por Oyama *et al.* (10) pelo processo RES (48 m².g⁻¹).

Tabela 2 Condições de síntese e resultados de área específica.

Material	Origem do óxido	Temperatura final de síntese (°C)	Patamar à T _{mix} (h)	Mistura carburante (%V/V)	Área específica (m ² .g ⁻¹)
CP750M	Pechini	750	0	20%CH ₄ /H ₂	80
CS750M	Sol-gel	750	0	20%CH ₄ /H ₂	82
CS700M	Sol-gel	700	1	20%CH ₄ /H ₂	89
CS750E	Sol-gel	750	0	10%C ₂ H ₆ /H ₂	108
CR750M	RES	750	0	20%CH ₄ /H ₂	45

Pode-se supor que um dos fatores que influenciam as áreas específicas desses oxycarbeto bimetalicos seja a massa específica dos óxidos precursores, uma vez que aquele preparado por reação no estado sólido mostrou ser o mais denso.

A mistura CH₄/H₂ é geralmente usada como mistura carburante, embora alguns autores reportem a obtenção de carbeto com maiores áreas específicas, utilizando-se de outras fontes de carbono. Decker *et al.* (21) sintetizaram WC utilizando C₂H₆/H₂ ou C₂H₄/H₂, variando o teor do hidrocarboneto, obtendo áreas em torno de 25m².g⁻¹, enquanto que com a mistura CH₄/H₂ apenas 10m².g⁻¹. Xiao *et al.* (11,22-23), em uma série de três artigos sobre preparação de carbeto de molibidênio, utilizaram como mistura carburante C₂H₂(10%)/H₂, C₂H₄(10%)/H₂ e C₄H₁₀(5%)/H₂. As áreas dos carbeto foram superiores àquela obtida com CH₄(20%)/H₂. No caso do presente artigo, comparando-se os resultados de área específica dos oxycarbeto CS750M e CS750E, observa-se que a mistura carburante 10%C₂H₆/H₂ proporcionou um incremento de área específica da ordem de 30%.

O oxycarbeto CS700M foi sintetizado a 700°C e permaneceu por 60 minutos em um patamar a esta temperatura para o término do processo de carburação. A área obtida (89 m².g⁻¹) foi ligeiramente superior às dos materiais CS750M e CP750M.

Até o momento, quando se analisam somente os resultados de área específica, os oxycarbeto bimetalicos sintetizados pelos processos Pechini e sol-gel têm se mostrados promissores. A Tabela 3 destaca os valores de área específica de vários carbeto encontrados na literatura, todos obtidos por RTP dos respectivos óxidos.

Alguns dos oxycarbeto preparados foram caracterizados por difração de raios-X. Os difratogramas são bastante semelhantes ao encontrado no trabalho de Oyama *et al.* (10). Na Figura 3 é apresentado o difratograma para o oxycarbeto CP750M.

Tabela 3 Áreas específicas de vários carbeto encontradas na literatura.

Catalisador	Área(m ² .g ⁻¹)	Mistura carburante
W ₂ C (9)	21	20%CH ₄ /H ₂
WC (24)	42	20%CH ₄ /H ₂
Mo ₂ C (25)	39	20%CH ₄ /H ₂
Mo-W-O-C (10)	48	20%CH ₄ /H ₂
W _{0,4} Mo _{0,6} C _x (11)	72	10%C ₂ H ₆ /H ₂
Mo ₂ C (26)	40 a 91	10-20%CH ₄ /H ₂
Mo ₂ C (23)	18,6 a 36,2	10%C ₂ H ₆ /H ₂

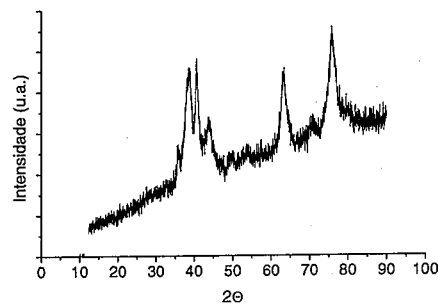


Figura 3 Difratograma para o oxycarbeto CP750M preparado pelo processo Pechini a 750°C sob fluxo de mistura carburante CH₄/H₂.

Conclusões

Os processos Pechini e sol-gel se mostraram equivalentes e com bom potencial para substituir com vantagens o processo de reação no estado sólido na obtenção de óxido bimetalicos Mo-W, com composição próxima à desejada. Particularmente, o processo sol-gel é o mais indicado por envolver condições brandas de síntese e tempos inferiores aos exigidos no processo Pechini. Além disso, ambos os processos conduzem a materiais apresentando áreas específicas significativamente maiores àquela obtida por reação no estado sólido.

No caso da preparação pelo processo sol-gel, a utilização de mistura carburante composta por hidrocarboneto de cadeia superior ao metano se mostrou benéfica, principalmente nas aplicações catalíticas em que esta propriedade deve ser maximizada.

Referências Bibliográficas

- E. Furimsky *Applied Catalysis A: General*, **2003**, *240*, 1.
- R. B. Levy; M. Boudart. *Science*, **1973**, *181*, 547.
- L. Volpe; M. Boudart *J. Solid State Chem.*, **1985**, *59*, 332.
- J. S. Lee; S. T. Oyama; M. Boudart. *J. Catalysis*, **1987**, *106*, 125.
- V. L. S. Teixeira da Silva; M. Schmal; S. T. Oyama *Journal of Solid State Chemistry*, **1996**, *123*, 168.
- R. Prins *Advances in Catalysis*, **2001**, *46*, 399.
- J. A. J. Rodrigues; W. R. Monteiro; J. L. Zotin; V. T. L. Silva; C. A. Miglioli; M. A. Zacharias *4th International symposium on group V compounds "Bicentennial Meeting"*, Toledo, **2002**.
- D. F. Shriver, R. W. Atkins; D. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- G. Leclercq; M. Kamal; J. F. Lamonier; L. Feigenbaum; P. Malfoy; L. Leclercq *Applied Catalysis A: General*, **1995**, *121*, 169.
- S. T. Oyama; C. C. Yu; S. Ramanathan *J. Catalysis*, **1999**, *184*, 535.
- T. Xiao; A. P. E. York; H. Al-Megren, J. B. Claridge; H. Wang; M. L. H. Green *Surface chemistry and catalysis* **2000**, 451.
- P. T. Lima; C. A. Bertran; G. P. Thim *Química Nova*, **1998**, *21(5)*, 608.
- F. Schuth; K. Unger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; *Vol.1*, 72-85.
- P. A. Lessing *Ceramic Bulletin*, **1989**, *68*, 1002.
- W. Kuang; Y. Fan; Y. Chen *Catalysis Letters*, **1998**, *50*, 31.
- C. J. Brinker; G. W. Scherer *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, London, Academic Press, **1990**.
- S. W. Kwon; S. B. Park; G. Seo; S. T. Hwang *J. Nuclear Materials*, **1998**, *257*, 172.
- Y. Chen; Z. Chie; J. Yang; Y. Huang *The European Ceramic Society* **1999**, *19*, 271.
- E. Novakova; J. C. Védrine; E. G. Derouane *J. Catalysis* **2002**, *211*, 226.
- J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, **1999**.
- S. Decker; A. Lofberg; J. M. Bastin; A. Frennet *Catalysis Letters*, **1997**, *44*, 229.
- T. Xiao; A. P. E. York; V. Williams-Cliff; H. Al-Megren; A. Hanif; X. Zhou; M. L. H. Green *Chem. Mater*, **2000**, *12*, 3896.
- T. Xiao; H. Wang; J. Da; K. S. Coleman; M. L. H. Green *J. Catalysis*, **2002**, *211*, 183.
- S. Ramanathan; S. T. Oyama *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 16365.
- T. P. St. Clair; B. Dhandapani; S. T. Oyama *Catalysis Letters* **1999**, *58*, 169.
- J. S. Choi; G. Bugli; G. D. Mariadassou *J. Catalysis*, **2000**, *193*, 238.



Preparação de catalisadores WO_x/ZrO_2 por espalhamento térmico na presença de vapor d'água

Angela M. Lavogade Esteves, Marco A. Fraga e Lucia G. Appel*

Laboratório de Catálise – Instituto Nacional de Tecnologia/MCT, Av. Venezuela 82/218, Centro, 21081-312, Rio de Janeiro/RJ, appel@uol.com.br

Resumo-Abstract

Neste trabalho foram avaliados os efeitos causados pelo tempo de tratamento e do teor de água no espalhamento térmico do óxido de tungstênio sobre zircônia. As análises de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis confirmaram a ocorrência do espalhamento e revelaram a formação de espécies dispersas de tungstênio do tipo politungstato. Nem o tempo de tratamento, nem o teor de água afetaram a natureza das espécies formadas. Análises no infravermelho de piridina adsorvida mostraram que as espécies poliméricas levam à formação de sítios ácidos de Brønsted. Sítios de Lewis, mais fortes que aqueles originalmente presentes no suporte, foram também detectados, além de sítios mais fracos, que foram associados à fase WO_3 remanescente nos catalisadores como evidenciado por difração de raios-X. As variáveis de preparação estudadas afetaram significativamente a quantidade de sítios de Brønsted gerada com relação aos sítios de Lewis, bem como a sua força ácida. Longos tempos de tratamento e elevados teores de água levaram a sítios mais fortemente ácidos.

The effects brought about by the time of thermal treatment as well as the water content in the gas phase during the thermal spreading of WO_3 on zirconia were investigated. Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy evidenced the thermal spreading phenomenon and revealed the formation of polymeric tungsten dispersed species. Neither the thermal treatment time nor the water content showed to influence the nature of the dispersed species. Infrared spectroscopy analysis of adsorbed pyridine evidenced that the polytungstate species lead to the generation of Brønsted acid sites. Lewis acid sites stronger than those naturally present on zirconia could also be detected in addition to weaker Lewis sites, which were associated to the WO_3 still present in the catalysts as showed by X-ray diffraction. Not only the studied preparation conditions affect the amount of the generated Brønsted acid sites but also their acid strength. Long thermal treatment and high water concentration led to stronger acid sites.

Introdução

O fenômeno conhecido como espalhamento térmico é caracterizado pela dispersão de uma fase óxida sobre a superfície de um outro óxido. Estudos termodinâmicos sugerem que a ocorrência do espalhamento está ligada à diferença de energia livre superficial da fase ativa e do óxido usado como suporte (1). Além disso, pode-se esperar ainda que óxidos com baixas temperaturas de Tammann sejam potenciais fases ativas, uma vez que essa propriedade leva à alta mobilidade. Com efeito, tal fenômeno tem sido correntemente observado para óxidos como V_2O_5 , MoO_3 sobre sílica, alumina, titânia (1, 2).

Alguns trabalhos encontrados na literatura (1, 3) relatam também o espalhamento térmico do WO_3 , uma vez que as condições termodinâmicas são favoráveis,

apesar da alta temperatura de Tammann (600 °C contra 209 e 261 °C para V_2O_5 e MoO_3 , respectivamente). Esses primeiros trabalhos concentram-se essencialmente no uso de alumina e titânia como suportes.

Recentemente, Siqueira e colaboradores (4) mostraram a ocorrência do espalhamento do WO_3 também sobre a zircônia. Esse relato, além de trazer mais informações sobre o fenômeno em si, possibilita a preparação de catalisadores WO_3/ZrO_2 por um método alternativo, caracterizado pela simplicidade e rapidez. Vale lembrar que tais catalisadores podem ser utilizados em reações de isomerização e alquilação para a obtenção de compostos usados em detergentes, lubrificantes e até mesmo combustíveis. Neste trabalho, os autores concluíram que a temperatura do tratamento térmico estabelece o tipo de

espécie de tungstênio formada, sendo que temperaturas altas favorecem a formação de espécies poliméricas.

Deve-se chamar atenção, entretanto, que esse trabalho foi realizado na ausência de umidade. A literatura referente aos estudos com molibdênio revela que agentes como a água facilitam o espalhamento da fase ativa (1).

Assim, este trabalho tem como objetivo verificar o espalhamento do WO_3 sobre a zircônia avaliando a influência da presença de água durante o tratamento térmico. Foram estudados, essencialmente, os efeitos do tempo de tratamento e do teor de água presente na corrente gasosa utilizada durante o tratamento.

Experimental

Os catalisadores foram preparados a partir de amostras comerciais de WO_3 (Riedel and Hás) e ZrO_2 (Mel Chemicals). As concentrações de tungstênio foram estabelecidas com base no teor necessário para formação de uma monocamada teórica sobre a superfície da zircônia comercial (10 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$, cerca de 19,3% p/p) e aquele relatado como sendo responsável pela maior densidade de sítios ácidos nesses sistemas (16 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$) (5). Misturas físicas WO_3+ZrO_2 , nas proporções adequadas, foram pulverizadas em almofariz por dez minutos, e, então, calcinadas a 700 °C por 12 ou 24 h sob fluxo de ar 30 mL/min contendo 7 ou 20% de água. As amostras foram nomeadas de acordo com as variáveis de preparação: 10WZr24-7, 10WZr24-20, 10WZr12-20 e 16WZr24-20; assim, 10WZr24-20 representa um catalisador contendo 10 $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ e calcinado por 24 h com 20% de água na corrente gasosa.

A área específica das amostras obtidas foi determinada pelo método de BET empregando-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010, após serem previamente tratadas a 150 °C sob vácuo por 30 min.

Análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro X'Pert com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), e monocromador de grafite, operando a 30 kV e 40 mA com velocidade de varredura de 0,02° por passo e 2,5 s de contagem por passo, entre 20 e 80°. As amostras foram analisadas pelo método do pó sem nenhum tratamento prévio.

As espécies de tungstênio presentes nas amostras foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS). Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 5, com acessório de reflectância difusa, varrendo-se a região entre 200 e 800 nm, e utilizando-se a zircônia como referência. As amostras foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

As amostras foram analisadas ainda por espectroscopia de absorção na região do infravermelho usando piridina como molécula-sonda. Os experimentos foram realizados com os catalisadores na forma de pastilha auto-suportadas. Inicialmente, o material foi tratado a 500 °C por 1 h em alto vácuo. Posteriormente,

10 Torr da molécula-sonda (piridina) foram admitidos na célula à temperatura ambiente e mantido em contato com o catalisador por 1 h, sendo posteriormente purgado. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente em um espectrofotômetro Nicolet Magna 560. A termodessorção de piridina foi também acompanhada por infravermelho. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente após a desorção a 25, 150, 250 e 350 °C sob vácuo por 1 h. Os dados apresentados foram devidamente normalizados pela área específica e massa usada nos ensaios e foram considerados os coeficientes de extinção lineares da vibração 19b ($\epsilon_L/\epsilon_B = 0,91$) (6).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 traz a composição química e a área específica das amostras estudadas. Pode-se verificar que o teor de tungstênio é coerente com aquele utilizado na formulação, indicando que não há perdas durante o tratamento térmico a 700°C.

Tabela 1. Composição química e área específica (S_{BET}) dos catalisadores.

Catalisador	% WO_3	S_{BET} (m^2/g)
10WZr12-20	20,04	45
10WZr24-20	20,12	47
10WZr24-7	19,61	40
16WZr24-20	29,02	39
ZrO_2 comercial	-	108
ZrO_2 calcinada 700 °C	-	33

Os valores de área específica dos catalisadores são muito próximos, em torno de 39 – 47 m^2/g , sendo bastante inferiores àquele apresentado pela zircônia comercial. Entretanto, a exposição somente do suporte comercial à temperatura utilizada na preparação das amostras revelou também uma queda no valor de área específica, indo de 108 para 33 m^2/g . Esses dados mostram, portanto, que as áreas determinadas para as amostras são consequência do tratamento térmico e sugerem, ainda, algum efeito estabilizador por parte do tungstênio.

Os difratogramas dos catalisadores preparados são apresentados na Figura 1. Pode-se observar que todas as amostras apresentam um padrão de difração semelhante, tendo reflexões basais referentes tanto ao suporte utilizado quanto ao óxido de tungstênio. Aquelas correspondentes à zircônia, indicadas por linhas tracejadas na Figura 1, revelam uma estrutura cristalina de sistema monoclinico. As outras raías, referentes à fase

WO₃, revelam que parte desse material permanece em sua fase óxida inicial.

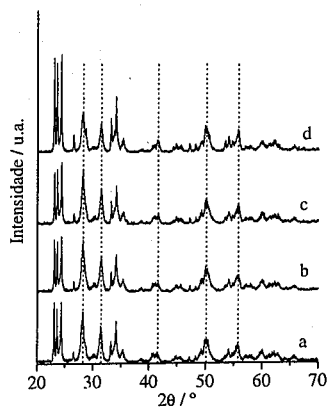


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores: (a) 10WZr12-20, (b) 10WZr24-20, (c) 10WZr24-7, (d) 16WZr24-20.

Os espectros de DRS dos catalisadores estudados são mostrados na Figura 2. De uma forma geral, pode-se observar uma banda de absorção na região de alta energia, em torno de 4,5 – 5,0 eV, e um ombro em energias mais baixas (3,5 – 4,0 eV).

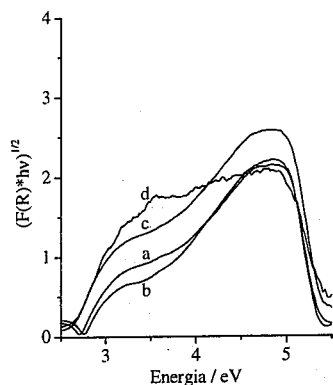


Figura 2. Espectros de DRS das amostras: (a) 10WZr12-20, (b) 10WZr24-20, (c) 10WZr24-7, (d) 16WZr24-20.

Esses espectros evidenciam a ocorrência de diferentes espécies de tungstênio nas amostras, sendo a absorção em baixa energia referente à transferência de carga ligante metal (LMCT) O2p → W5d → O2p, e aquela em

alta energia relacionada à espécies dispersas do tipo WO_x (7).

Os resultados indicam a ocorrência do espalhamento térmico na presença de água sob as condições utilizadas neste trabalho. As energias da borda de absorção foram calculadas de acordo com o método proposto por Weber (7) e Barton e colaboradores (5), e estão listadas na Tabela 2 juntamente com os valores de materiais de referência. Segundo essa metodologia, o valor da energia é determinado pela extrapolação da reta tangente ao ponto de inflexão da região de menor energia da curva derivada daquela obtida experimentalmente.

Os valores de energia determinados para os catalisadores permitem identificar a presença de cristais de WO₃, de forma consistente com os resultados obtidos por DRX. Além disso, pode-se verificar que, sob as condições de preparação utilizadas, são formadas preferencialmente espécies dispersas do tipo politungstato, onde as unidades octaédricas são ligadas pelos vértices e arestas. É interessante notar que o teor de água utilizado na corrente gasosa durante a preparação parece não afetar o tipo de espécie formada. Muito provavelmente, a geração de espécies poliméricas está relacionada à elevada temperatura de tratamento, como sugerido em estudos anteriores (4).

Tabela 2. Valores das energias da borda de absorção para as amostras e alguns compostos de referência* (7).

Catalisador	Energia da borda de absorção (eV)	
10WZr12-20	2,7	3,1
10WZr24-20	2,6	3,2
10WZr24-7	2,6	3,0
16WZr24-20	2,6	n.d.
WO ₃	2,6	
(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ *	3,2	
espécies octaédricas isoladas *	3,5	

n.d. – não determinado.

Um comportamento diferenciado pode ser observado na amostra contendo maior teor de tungstênio (16WZr24-20). Um larga banda de absorção é verificada em toda a faixa de energia, impossibilitando a determinação da energia da borda de absorção na região das espécies dispersas. Isso pode ser consequência de uma diferente distribuição das espécies que, nesse caso, seria indicativo de uma menor proporção de espécies dispersas e uma contribuição maior da fase WO₃.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho na região de 1700 a 1300 cm⁻¹ obtidos após adsorção de piridina, à temperatura ambiente, sobre a zircônia e os catalisadores preparados. Em todas as amostras, observam-se vibrações características de sítios ácidos de Lewis em torno de 1447, 1489, 1579 e 1610 cm⁻¹. Já no caso dos catalisadores (Figura 3b-e), verifica-se também bandas de absorção referentes a sítios ácidos de Brønsted em 1489, 1545 e 1640 cm⁻¹ (8). Tendo em vista a identificação por DRS das espécies dispersas de tungstênio como sendo essencialmente do tipo polimérica, pode-se concluir que a acidez de Brønsted dos catalisadores está ligada a tais espécies. Esses resultados estão de acordo com a literatura acerca de catalisadores similares preparados por impregnação (5, 9).

A análise dos espectros dos catalisadores, comparativamente àquele obtido com o suporte, revela, ainda, que sítios de Lewis são também formados pelas espécies dispersas da fase ativa.

O deslocamento da banda correspondente à vibração v_{8a} de 1583 cm⁻¹ da piridina líquida para 1604 cm⁻¹ na zircônia ($\Delta\nu = 21 \text{ cm}^{-1}$) é uma indicação da presença de sítios de Lewis relativamente fortes no suporte (Figura 3a). O deslocamento ainda maior registrado para os catalisadores (v_{8a} = 1610 cm⁻¹, $\Delta\nu = 27 \text{ cm}^{-1}$) evidencia que os sítios de Lewis formados nestas amostras são ainda mais fortes.

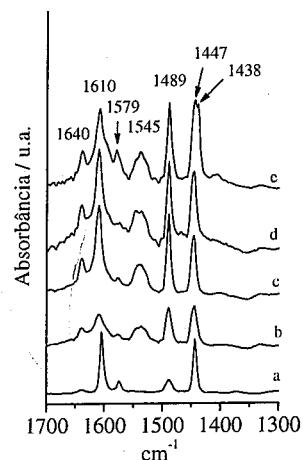


Figura 3. Espectros no infravermelho de piridina adsorvida: (a) ZrO₂, (b) 10WZr12-20, (c) 10WZr24-20, (d) 10WZr24-7, (e) 16WZr24-20.

Deve-se notar ainda a presença de uma banda em torno de 1438 cm⁻¹, bem como um ombro em cerca de 1597 cm⁻¹. Essas bandas podem estar relacionadas à

piridina ligada a grupos hidroxila fracamente ácidos via ligação de hidrogênio (6,8), às espécies dispersas ou mesmo à fase óxida de tungstênio remanescente na amostra como revelado pelas análises de DRX e DRS. Entretanto, tendo em vista as condições experimentais utilizadas, principalmente a temperatura de tratamento da amostra (500 °C) e a consequente desidroxilação das fases óxidas, tais vibrações são, muito provavelmente, associadas à existência de sítios de Lewis mais fracos provenientes do WO₃ existente nas amostras. De fato, tais vibrações são mais evidentes na amostra contendo maior teor de tungstênio (Figura 3e). Nos outros catalisadores, por sua vez, apesar das vibrações não serem tão claras, pode-se perceber a assimetria da banda em 1447 cm⁻¹ quando comparada àquela observada com o suporte puro (Figura 3a). Há um ligeiro prolongamento da banda para menores números de onda. Essas mesmas características podem ser verificadas ao analisar a banda em 1610 cm⁻¹ relativa à vibração 8a da piridina adsorvida nos sítios de Lewis.

A existência desse sítio é também evidenciada no monitoramento da termodessorção da piridina. Observa-se uma redução progressiva das bandas referentes tanto aos sítios de Lewis quanto aos de Brønsted, principalmente em temperaturas acima de 150 °C. No caso particular dos sítios de Lewis, a banda em 1447 cm⁻¹ é deslocada para números de onda mais elevados, que correspondem à piridina que se mantém adsorvida sobre os sítios mais fortes, ao passo que a vibração em torno de 1545 cm⁻¹ desaparece rapidamente.

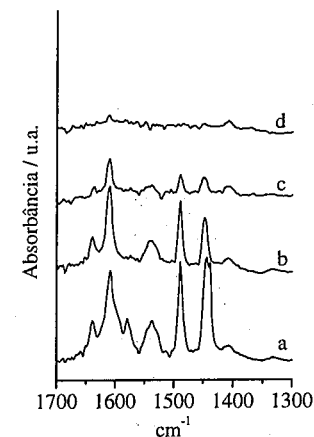


Figura 4. Espectros no infravermelho da termodessorção da piridina adsorvida em 16WZr24-20: (a) 25 °C, (b) 150 °C, (c) 250 °C, (d) 350 °C.

A Figura 4 mostra os espectros de piridina da amostra com teor mais elevado de tungstênio após dessorção a

diferentes temperaturas. Ressalta-se que o comportamento de todas as amostras é bastante parecido, sendo apresentado somente o do catalisador 16WZr24-20 de forma representativa.

A Figura 5 apresenta a evolução da razão entre os sítios ácidos de Brønsted e os sítios ácidos de Lewis (B/L) em função da temperatura de dessorção. Para os cálculos, foram consideradas as bandas em 1545 e 1447 cm^{-1} referentes ao mesmo modo vibracional 19b da piridina adsorvida sobre sítios de Brønsted e Lewis, respectivamente (8).

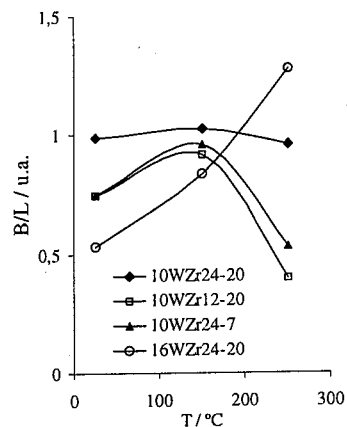


Figura 5. Evolução da razão entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis (B/L) em função da temperatura de dessorção.

Os resultados referentes à temperatura ambiente sugerem que a quantidade de sítios de Brønsted gerada pelo espalhamento do tungstênio, com relação aos sítios de Lewis igualmente formados, é influenciada tanto pelo tempo do tratamento térmico quanto pelo teor de água utilizado. Apesar da criação de sítios de Lewis, maiores tempos de tratamento e teores de água levam à formação preferencial de sítios de Brønsted (10WZr24-20). Além disso, pode-se verificar que para uma distribuição equivalente de sítios, teores de água mais baixos devem ser compensados por tempos de tratamento mais longos e vice-versa (10WZr24-7 e 10WZr12-20). Teores elevados de tungstênio (16WZr24-20) levam, por sua vez, a um aumento mais significativo dos sítios de Lewis.

Esse resultado é coerente com a observação da presença de um outro tipo de sítio ácido de Lewis em números de onda mais baixos como descrito inicialmente (Figura 3). Sendo assim, tais sítios devem estar, de fato, associados à presença do WO_3 . A diferença nos tipos de sítios de Lewis nas diferentes amostras, muito provavelmente, é também responsável pelas variações

verificadas na evolução da razão B/L para os catalisadores estudados.

As tendências mostradas na Figura 5 permitem ainda notar que baixos teores de água e tempo de tratamento levam a sítios mais fracamente ácidos.

O monitoramento da dessorção dos sítios de Brønsted (Figura 6) revela que a acidez desses sítios é, de fato, diferenciada, sendo maior nos casos onde as amostras são obtidas em longos tempos de tratamento e elevados teores de água (10WZr24-20 e 16WZr24-20).

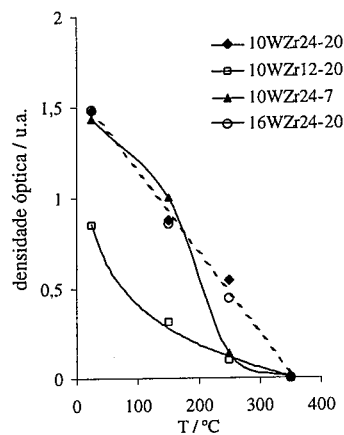


Figura 6. Densidade óptica relativa aos sítios ácidos de Brønsted (ν_{19b} , 1545 cm^{-1}) em função da temperatura de dessorção.

A Figura 6 fornece também informações acerca da densidade dos sítios de Brønsted. Os dados referentes à temperatura ambiente revelam, curiosamente, que a quantidade absoluta desses sítios nas amostras 10WZr24-20, 10WZr24-7 e 16WZr24-20 são idênticas, sendo bastante inferior para o catalisador 10WZr12-20. Uma vez que a formação desses sítios está associada às espécies poliméricas de tungstênio (5, 9), pode-se concluir que o tempo de tratamento tem um efeito significativo na geração de tais espécies, ao passo que a água pouco influencia. Além disso, os resultados indicam que a criação dessas espécies é limitada; maiores teores de WO_3 não conduzem, necessariamente, a uma maior concentração desses sítios. Essa limitação deve estar associada à área de zircônia disponível para o espalhamento.

Conclusões

Os resultados apresentados permitem concluir que, no caso da preparação por espalhamento térmico, a natureza

das espécies de tungstênio formadas nos catalisadores é independente do tempo de tratamento e do teor de água utilizado. Entretanto, essas variáveis afetam significativamente a quantidade de sítios de Brønsted gerada com relação aos sítios de Lewis, bem como a sua força ácida. Longos tempos de tratamento e elevados teores de água levam a sítios mais fortemente ácidos.

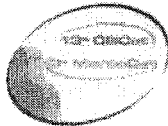
Agradecimentos

Os autores agradecem ao Eng. Ivan Magalhães e à técnica Magali Almeida Farias do Laboratório de Catálise/INT pela realização das análises de área específica e infravermelho. Aos Engs. Nilza Oliveira Moutinho e Sérgio Lobianco de Almeida do Laboratório de Caracterização de Pós/INT pela realização das análises de DRX.

A Norpro pelo fornecimento da zircônia utilizada neste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. H. Knözinger, E. Taglauer in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds.; VCH-Wiley, Weinheim, 1997; Vol. 1, 216-231.
2. S. Braun, L.G. Appel, V.L. Camorim, M. Schmal, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 6584.
3. F.C. Jentoft, H. Schmelz, H. Knözinger, *Appl. Catal. A* 1997, 161, 167.
4. J. C. Siqueira, M. X. Sobrinho e Silva, S. Braun, M. A. Fraga, L. G. Appel in *Anais do 13th International Congress on Catalysis*, Paris, 2004, cd-rom.
5. D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 630.
6. H. Knözinger in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Eds.; VCH-Wiley, Weinheim, 1997; Vol. 2, 707-732.
7. R.J. Weber, *J. Catal.* 1995, 151, 470.
8. G. Busca, *Catal. Today* 1998, 41, 191.
9. J. Macht, C. D. Baertsch, M. May-Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia *J. Catal.* 2004, 227, 479.



Preparação de Magnetita, Ativa na Reação de HTS, a partir de Precursores Impregnados com Acetato de Cobre.

Juliana da Silva Lima Fonseca (IC)¹, Rodrigo Veiga Tenório de Albuquerque (PG)² e Marluce Oliveira da Guarda Souza¹ (PQ).

1. Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia (UNEB), Rua Silveira Martins, s/n CEP 41195001, Cabula, Salvador-BA.

2. GECCAT: Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, 40170-280, S/N, campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, Brasil.

* rodrigo@ufba.br

Resumo-Abstract

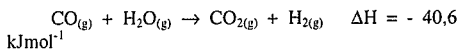
As propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro impregnados com acetato de cobre foram investigadas e o material foi avaliado na reação de conversão de monóxido de carbono em presença de vapor d'água a altas temperaturas (HTS). Todas as amostras foram ativas na reação, sendo que, as impregnadas por 4 e 16 horas mostraram maior atividade catalítica, área superficial específica e relação Fe(II)/Fe(III) em relação àquela impregnada por 1 hora. Estas diferenças na atividade catalítica e nas propriedades devem estar relacionadas à quantidade de acetato nos precursores. Pode-se concluir que para obter magnetitas dopadas com cobre com propriedades adequadas e desempenho satisfatório na reação de HTS próximo ao apresentado pelo catalisador comercial são necessárias 4 horas de impregnação.

The textural and catalytic properties of iron oxides impregnated with copper acetate were investigated towards the high temperature shift (HTS) reaction. All samples had been active in the reaction; the ones impregnated for 4 and 16 hours had shown greater catalytic activity, specific surface area and Fe (II)/Fe (III) molar ratio in relation to that one impregnated for 1 hour. Those differences in the catalytic activity and the properties must be related to the amount of acetate in the precursors. It can be concluded that in order to get copper-doped magnetite with adequate properties and satisfactory performance in the HTS reaction, close to that presented by the commercial catalyst, 4 hours of impregnation are necessary.

Introdução

A produção de hidrogênio com alto grau de pureza mostra-se muito importante para diversas aplicações industriais tais como: síntese de amônia, reações de hidrogenação, liquefação do carvão e também mais recentemente como combustível veicular (1,2).

A reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono na presença de vapor d'água é uma das vias mais importantes para a produção de hidrogênio com elevado grau de pureza:



Esta reação é favorecida a baixas temperaturas e excesso de vapor. No entanto, conversões viáveis do

ponto de vista econômico são obtidas a altas temperaturas. Como consequência, o processo é realizado em duas etapas. A primeira ocorre na faixa de 350 – 420 °C, sob regime cinético e é conhecida como reação de HTS (High Temperature Shift), enquanto a segunda etapa é realizada na faixa de temperatura de 200 – 250 °C, sob regime termodinâmico, e é conhecida como LTS (Low Temperature Shift) (1-4).

Comercialmente, os catalisadores destinados à reação de HTS estão disponíveis na forma de hematita (α -Fe₂O₃) e são reduzidos *in situ*, com a utilização do próprio gás de processo, para dar origem à magnetita (Fe₃O₄), fase ativa da reação (4,5). Nesses sistemas, o óxido de ferro é associado a outros metais como cobre e cromo. Inicialmente, óxidos de cromo (CrO ou Cr₂O₃) foram incorporados ao sólido para promover um aumento

da área superficial específica e evitar a sinterização do material, tanto durante a redução do catalisador, processo altamente exotérmico, ou ao longo da própria utilização no processo (1,3). Posteriormente o cobre foi incluído na formulação do material, produzindo catalisadores mais ativos e seletivos (1,6,7).

Uma das formas de incorporação do cobre ao sistema, na forma de íons Cu²⁺, é a impregnação do gel (hidróxido de ferro) (previamente lavado com solução de acetato de amônio 5%), durante 24h, com solução de nitrato de cobre de forma a obter óxido com razão Fe/Cu=10 (8).

Com o objetivo de contribuir com a preparação de catalisadores à base de óxidos de ferro dopados com cobre II, aplicados na reação de HTS, neste trabalho foram propostas alterações no método de impregnação do hidróxido de ferro com íons Cu²⁺: A solução de acetato de amônio foi substituída por água na lavagem prévia do gel; A solução de nitrato de cobre foi substituída por uma solução de acetato de cobre; a impregnação foi realizada durante 1, 4 e 16 horas. Avaliou-se influência destas alterações nas propriedades texturais e catalíticas do óxido obtido. A finalidade foi diminuir o tempo de impregnação e eliminar um reagente (acetato de amônio) o que resulta em economia (9).

Experimental

Os catalisadores foram preparados a partir da precipitação de hidróxido de ferro (III) com solução de hidróxido de amônio concentrado e nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) 1 mol.L⁻¹. O gel formado foi mantido sob agitação por 1 hora, em pH 10 e posteriormente lavado com água a 60 °C. O material lavado foi posto em contato com solução de acetato de cobre 0,1 mol.L⁻¹ em tempos de impregnação de 1, 4 e 16 horas, gerando as amostras M1, M4 e M16. O material impregnado foi seco em estufa por 12 horas a 120 °C e calcinado sob fluxo de nitrogênio (100 ml.min⁻¹) a 500 °C por 2 horas, a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

As amostras foram caracterizadas por análise química das soluções após impregnação e dos óxidos, no último caso para determinação dos teores de cobre e ferro determinando a razão molar Fe/Cu: as amostras foram solubilizadas em 15 ml de ácido clorídrico concentrado e 15 ml de água, sob refluxo, por 30 min, e depois aquecidas η até quase secura. Em seguida, foram retomadas em solução de ácido clorídrico 1%, transferidas para balões volumétricos de 100 ml, com a mesma solução. As soluções resultantes foram analisadas em um espectrômetro de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado sequencial, marca ARL, modelo 3410, com minitocha, potência incidente de 650W, potência refletida inferior a 5W e nebulizador concêntrico Meinhard. As análises de Fe (II) foram feitas por dissolução das amostras em ácido clorídrico, sob

atmosfera de dióxido de carbono e titulação com solução de dicromato de potássio (1); Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), de 4000 a 400cm⁻¹ utilizando um aparelho Spectrum One da Perkin-Elmer; análise térmica, sob fluxo de nitrogênio de 50 ml.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 600°C, o aparelho utilizado foi Mettler-Toledo 851; medida de área superficial específica pelo método BET, ponto simples, utilizando uma mistura nitrogênio/hélio 30%, e um aparelho TPR/TPD 2400; difração de raios X (2 θ variando de 20 a 80 graus, radiação CuK α e alvo de níquel) utilizando um instrumento XRD 6000 da Shimadzu. As amostras geradas foram avaliadas na reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono na presença de vapor d'água em um teste microcatalítico, num reator de leito fixo, operando a 370 °C e pressão atmosférica, usando uma razão vapor d'água/gás de processo = 0,6. Os catalisadores, 0,15g de cada amostra, foram aquecidos sob fluxo de nitrogênio (50 ml. min⁻¹) até a temperatura da reação. Utilizou-se uma mistura gasosa composta CO₂ (9,70%), CO (9,82%), H₂ (60,0%) e N₂ (20,48%), o fluxo da mistura reacional foi mantida em 200 ml.min⁻¹ durante a reação. Esta mistura gasosa passa por um saturador a 78 °C e arrasta o vapor d'água (relação 0,6) para o reator catalítico. A reação foi acompanhada por cromatografia a gás, com um instrumento CG-35 acoplado em linha. Para o cálculo da atividade catalítica foi considerada a diferença na quantidade de monóxido de carbono na entrada do reator catalítico e na saída do mesmo. Deste modo, para o cálculo da conversão a dióxido de carbono e atividade dos catalisadores temos;

$$C = \frac{[\text{CO}]_e - [\text{CO}]_s}{[\text{CO}]_e} \quad \text{e} \quad a = \frac{\eta \cdot C}{m_{(\text{catalisador})} \cdot 100}$$

Onde η é a quantidade, em mol.h⁻¹, de monóxido de carbono, proveniente do gás de processo na entrada do reator no teste microcatalítico.

Resultados e Discussão

Os resultados de análises das soluções, após impregnação, mostraram uma adsorção superior a 98%, independente do tempo de impregnação; os valores da razão Fe/Cu obtidos mostraram-se próximos à relação nominal de partida (Tabela 1), em todas as amostras. Esses resultados indicam que uma hora de impregnação é suficiente para que ocorra adsorção quantitativa do Cu²⁺ e não há perda significativa do ferro por peptização do gel.

As amostras impregnadas por 4 e 16 horas apresentaram relação molar Fe(II)/Fe(III) mais próximo do valor estequiométrico da magnetita, 0,5, indicando

uma maior formação da fase quando o tempo de impregnação é igual ou superior a 4 horas.

Tabela 1. Resultados de análise química: relação molar ferro/cobre e ferro (II)/ferro (III).

Amostra	Fe/Cu	Fe(II)/Fe(III)
M1	12	0,37
M4	11	0,42
M16	12	0,43

Fe/Cu nominal = 10

Os espectros de infravermelho dos precursores, Figura 1, confirmaram a sorção dos íons acetato, como pode ser observado pela presença das bandas em 1550 e 1420 cm^{-1} (estiramento simétrico e assimétrico do grupo acetato). Podem ser observadas também as bandas em 3370 cm^{-1} (grupos hidroxilas) e as vibrações Fe – O abaixo de 800 cm^{-1} (11).

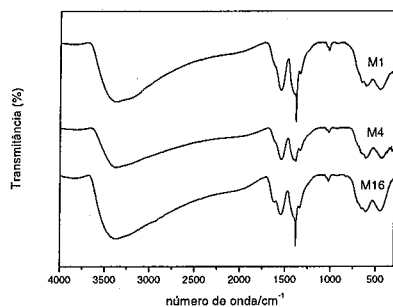


Figura 1. Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier.

Os resultados de análise termogravimétrica mostraram perda de massa até a temperatura de aproximadamente 320 °C (Figura 2). Esta perda de massa está relacionada à água sorvida e decomposição dos materiais provenientes do acetato (8,11). Comparando os resultados das amostras obtidas em diferentes tempos de impregnação, observa-se que o valor da perda de massa da amostra obtida por 4h é próximo àquele da amostra obtida por 16h, aproximadamente 30 e 31% respectivamente e superior ao do precursor obtido por 1h (25%). Esse efeito

está associado, provavelmente, a uma menor quantidade de acetato na amostra M1.

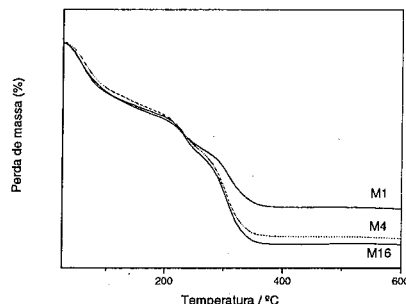


Figura 2. Curvas de Análise Termogravimétrica.

Uma vez que se observou uma adsorção do Cu^{2+} superior a 98%, independente do tempo de impregnação, as diferenças nos resultados de perda de massa, associada principalmente a dessorção e decomposição do acetato, indicam um processo de sorção mais lento do íon acetato em relação ao Cu^{2+} , o que pode ser explicado pela diferença na migração entre os dois íons do seio da solução até a superfície do gel.

Os resultados de análise térmica diferencial (ATD), Figura 03, mostraram a presença de evento endotérmico até aproximadamente 200 °C como consequência da eliminação de água sorvida e produtos provenientes da decomposição do acetato.

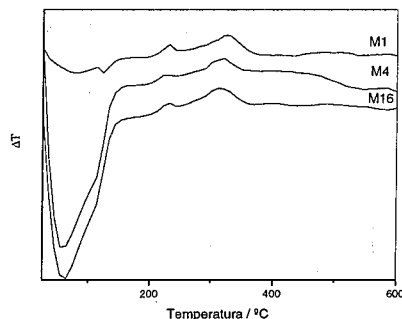


Figura 03. Curvas de Análise Térmica Diferencial

Dois eventos exotérmicos foram observados nos termogramas das três amostras. O primeiro, aproximadamente a 250 °C, se deve à formação de um óxido de ferro não-cristalino, aos raios X, e é acompanhado de perda de massa como consequência do processo de decomposição do precursor. O outro pico

exotérmico, a 320 °C, está relacionado à formação da magnetita (8,13).

Os resultados de difração de raios X confirmaram a formação da fase cristalina da magnetita em todas as amostras, figura 4.

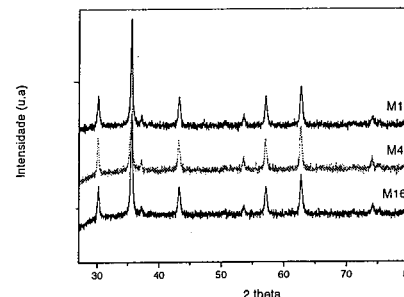


Figura 4: Difratogramas de raios X.

A tabela 02 mostra os valores das áreas superficiais específicas dos catalisadores e os resultados de atividade catalítica na reação de conversão do monóxido de carbono na presença de vapor d'água.

As impregnações realizadas por 4 e 16 horas levaram à materiais com áreas superficiais específicas mais elevadas do que o outro, impregnado por 1 hora. Este efeito pode ser relacionado à quantidade de acetato sorvido nesta amostra, a partir do acetato de cobre, inferior em relação às demais em concordância com os resultados de análise termogravimétrica.

Tabela 2. Resultados de Área Superficial Específica e Atividade catalítica.

Amostra	Sg ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Atividade. $10^3 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$
M1	11	15
M4	25	34
M16	23	36

As diferenças entre os valores das áreas superficiais específicas e das razões Fe(II)/Fe(III) entre a amostra M1 e as demais, podem ser explicadas considerando a decomposição térmica do precursor de óxido de ferro impregnado com acetato. Nesse processo ocorre a formação de monóxido de carbono e hidrogênio, ambos capazes de reduzir o Fe (III) para formar magnetita (12,13). Na decomposição do precursor da amostra impregnada por 1h (M1), que apresenta uma menor quantidade de acetato, a saída de moléculas de monóxido e dióxido de carbono, assim como de moléculas orgânicas de baixo peso molecular, pode não ser

suficiente para a geração de volume gerando com isso um menor volume livre, conduzindo a uma área específica mais baixa e a um menor valor da razão Fe(II)/Fe(III) uma vez que o volume livre gerado permite o movimento das espécies no sólido fazendo com que todas as regiões tenham acesso ao agente redutor. Não houve alteração significativa nas áreas dos catalisadores impregnados por 4 (M4) e 16 h (M16).

Todas as amostras mostraram atividade catalítica na reação de HTS. Comparando-se a atividade dos catalisadores em base mássica, as amostras impregnadas por 4 e 16 horas apresentaram desempenho levemente superior ao do catalisador comercial testado nas mesmas condições ($31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). A amostra impregnada por 1 hora mostrou desempenho bastante inferior. Este resultado pode ser explicado pelo menor valor de área específica. Uma outra explicação possível para as diferenças no desempenho catalítico é a distribuição do cobre na magnetita, relacionado à difusão das espécies durante os processos de impregnação e calcinação. É conhecido da literatura que como consequência da difusão, associada às características do Cu^{2+} a distribuição desse cátion em óxidos de ferro é não uniforme (1).

Conclusões

Óxidos de ferro obtidos a partir da decomposição térmica de precursores preparados por impregnação de hidróxido férrico com acetato de cobre, apresentam propriedades texturais e catalíticas adequadas ao emprego desse material como catalisador na reação de HTS. Uma hora de impregnação é suficiente para que ocorra adsorção quantitativa de Cu^{2+} . Entretanto, melhores propriedades e desempenho foram observados com um tempo de impregnação igual ou superior a quatro horas.

Agradecimentos

R.V.T.A agradece ao CNPq pela bolsa de Mestrado concedida. Os autores agradecem ao PET-SESU, à Professora Maria do Carmo Rangel GECCAT- UFBA e ao Professor Madson Godói- UNEB.

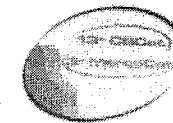
Referências Bibliográficas

- M.O.G. Souza; E.B. Quadro; M.C. Rangel *Quim Nova* **1998**, 21(4), 428.
- G.C. Araújo; M.C. Rangel *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 1601.
- M.C. Rangel; R.M. Sasaki; F. Galembek *Catal. Letters* **1995**, 33, 237.
- H. Bohlbro, *An Investigation on the Kinetics of the Conversions of Carbon Monoxide with Water Vapor Over Iron Oxide Based Catalysts*, The Haldor Topsoe Reserch Laboratory, Gjellerup. Copenhagen. **1969**, 2nd ed., 9.

5. E. Newsome; S. David *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1980**, 21(2), 275.
6. G.C. Araújo; M.C. Rangel *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, 130, 1601.
7. A.O. Souza; T.S.M. Santos; M.C. Rangel in XV Simpósio Iberoamericano de Catálise, 1996.
8. G.C. Araújo; A.O. de Souza; M.C. Rangel *Quim. Nova* **2002**, 25 (2), 181.
9. Y. Tanaka; R.K. Utaka; K. Sasaki *Appl. Catal.* **2003**, 242, 287.
10. G. C. Araújo; M. C. Rangel in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Corma, F. V. Melo; S. Mendioroz; J. L. G. Fierro, Eds., Elsevier, Amsterdam, **2000**, 130, 1601-6.
11. E.B. Quadro; M.L.R. Dias; A.M.M. Amorim; M.C. Rangel *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10(1), 51.
12. H. Naono; R. Fujiwara *J. Colloid Interf. Sci.* **1980**, 2, 73.
13. M.C. Rangel; F. Galembeck *J. Catal.* **1994**, 145, 364



13^o Congresso Brasileiro de Catálise
3^o Congresso de Catálise do Mercosul



Preparação e Caracterização de Catalisadores VO_x/Mg_yAlO_x: Influência da Composição Química na Reação de Decomposição do Isopropanol.

Débora M. Meira¹, Gilberto G. Cortez¹, Helcio J. Izario Filho¹, Waldinei R. Monteiro², Marisa A. Zacharias² e José A. J. Rodrigues².

1 Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Campus I, Rod. Itajubá/Lorena, Km 74,5 - CEP 12600-000, Lorena, SP, Brasil, cortez@dequi.fuenquil.br

2 Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Rod. Presidente Dutra, Km 40 - CEP 12630-000, Cachoeira Paulista, SP, Brasil, jujr@lcp.inpe.br

Resumo-Abstract

Óxidos mistos de Mg-Al como precursores do tipo hidrotalcitas foram sintetizados com diferentes composições químicas por reações de coprecipitação a partir dos nitratos metálicos (Mg e Al) empregando K₂CO₃ como agente precipitante. O tratamento térmico a 450°C dos precursores sintetizados resultou na formação do óxido misto Mg_yAlO_x. Uma série de catalisadores VO_x/Mg_yAlO_x foram preparados e caracterizados por espectroscopia de absorção atômica, difração de raios-X, área de superficial específica, redução à temperatura programada (RTP) e por reação de decomposição do isopropanol, uma molécula sonda comumente empregada na avaliação das propriedades ácidas e básicas do catalisador. Os resultados de RTP mostraram que a redutibilidade do V⁺⁵ diminui com o aumento da concentração de magnésio no catalisador. Os perfis de difração de raios-X dos precursores hidrotalcita ricos em Al mostraram a presença de uma fase cristalina de brucita e gibbsita. A velocidade de formação dos produtos na reação de decomposição do isopropanol foi fortemente influenciada pela relação de Mg/Al e da composição de vanádio no catalisador.

Mixed oxides of Al-Mg with precursors type hydrotalcites were synthesized with different chemical compositions by coprecipitation of nitrates of the respective cations and K₂CO₃. The thermal treatment of these hydrotalcite precursors at 450°C resulted in the formation of the Mg_yAlO_x mixed oxide. A series of VO_x/Mg_yAlO_x catalysts were prepared and characterized by atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, specific surface area, temperature-programmed reduction (TPR) and by isopropanol decomposition, a probe molecule for evaluate the acid and basic properties of the catalyst. The results of TPR showed that the reducibility of V⁺⁵ decreases with the increase of magnesium loading in catalysts. The X-ray diffraction patterns of Al-rich hydrotalcite precursors showed the presence of crystalline phases of brucite and gibbsite. The formation rate of the products in the reaction of isopropanol decomposition depended strongly on the Mg/Al ratio and of the vanadium composition in the catalyst.

Introdução

Na década passada, tem sido observado um aumento crescente na aplicação de compostos do tipo hidrotalcita como catalisadores (1,2). A hidrotalcita pode apresentar-se sob duas formas, isto é: como Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O quando encontrada na natureza

(3,4), e quando sintetizada a hidrotalcita consiste de camadas de brucita carregada positivamente e neutralizada por uma camada aniônica. Sua fórmula geral é [M²⁺_(1-x)M³⁺_x(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/n}.m H₂O, onde: M²⁺ e M³⁺ são cátions bi e tri valentes; x varia de 0,17 a 0,33 e Aⁿ⁻ é o ânion da intercâmara (5,6). Estes óxidos mistos

são potencialmente utilizados como catalisadores por apresentarem uma elevada área específica, estabilidade térmica e uma distribuição homogênea dos cátions inseridos na estrutura. A atividade catalítica dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita é muito influenciada pelo tratamento térmico aplicado (7). As propriedades ácidas e básicas dos óxidos Mg-Al dependem da composição química das espécies ativas e do método de preparação (8,9). A decomposição do isopropanol é uma reação modelo para caracterização de catalisadores quanto aos sítios ácidos e/ou básicos.

O objetivo deste estudo foi preparar diferentes óxidos mistos Mg_xAlO_x , catalisadores VO_x/Mg_xAlO_x e avaliar a influência da composição química do Mg, Al e V nos catalisadores através da reação de decomposição do isopropanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores.

Os precursores do tipo hidrotalcita foram preparados com diferentes relações atômicas de Mg/Al empregando-se o método de coprecipitação contínua sob condições de pH e temperatura constantes. Foram utilizadas soluções aquosas contendo 1,0 mol/L dos sais de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para preparar três precursores óxidos com diferentes relações atômicas ($y = Mg/Al$) com $y = 1,0$; 0,89 e 0,5. Utilizou-se como agente precipitante uma solução de 1,5 mol/L de K_2CO_3 . As soluções contendo os íons metálicos (Mg e Al) e o agente precipitante foram pré-aquecidos em um banho termostático individualmente e adicionados continuamente, com auxílio de bombas dosadoras, a um reator (150 mL) de mistura sob forte agitação mecânica. Durante a etapa de coprecipitação o pH foi ajustado a $10 \pm 0,4$, por meio da adição de um fluxo controlado dos reagentes. A temperatura durante a reação foi constante em 55°C. Após o término da coprecipitação, o precipitado foi submetido a um processo de envelhecimento por 24 h a 40°C sob agitação mecânica. Transcorrido este tempo, o precipitado foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água destilada/deionizada até atingir um valor constante de pH. Os precipitados resultantes foram secos a 90°C por 24 h. Em seguida, preparou-se uma série de catalisadores por impregnação utilizando-se de uma solução aquosa de NH_4VO_3 e os precipitados secos. As impregnações foram realizadas a 70°C, sob vácuo com auxílio de um evaporador rotatório. A concentração nominal de vanádio nos diferentes óxidos foi de 17% (p/p) de V_2O_5 . Após as impregnações, os sólidos foram secos e calcinados a 450°C por 4 h sob ar sintético. As séries de catalisadores foram identificadas como V/Mg_xAl .

Análise Química.

A composição química de V, Mg e Al nas amostras foram determinadas por espectroscopia de absorção

atômica com atomização por chama em um equipamento Perkin Elmer modelo Analyst controlado por um software AA Winlab para ajustar e processar os dados experimentais. Nesta análise, as amostras foram digeridas previamente com uma mistura ácida de HNO_3 e HF. As diluições das amostras foram realizadas em função da linearidade de cada comprimento de onda.

Área Superficial Específica.

As análises de área específicas (método BET) dos catalisadores foram realizadas por adsorção de N_2 a -196°C em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. Para esta análise as amostras foram previamente tratadas *in situ* a 200°C sob vácuo.

Difração de Raios-X (DRX).

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um equipamento da marca SEISERT, modelo Isodebyeflex 1001 com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). O tubo de raios-X foi operado a 40kV e 30 mA. Os difratogramas de raios-X foram obtidos aplicando-se um passo de $2\theta = 0,05^\circ$ (1 passo por segundo) de 5 a 80°.

Redução à Temperatura Programada (RTP).

Para a determinação do perfil de redução e das espécies redutíveis presentes no catalisador, as amostras (25 mg) foram submetidas a uma secagem sob fluxo de He a 200°C durante 1h e em seguida foram reduzidas à taxa de 10°C/min da temperatura de 30°C até 900°C sob fluxo (30ml/min) de uma mistura redutora contendo 10% H_2/N_2 . Esta análise foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica.

Decomposição do isopropanol.

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%, Merck) com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, à vazão de 0,05 cm^3/min e diluído em uma mistura de He e O_2 (razão molar de 3/1) na vazão de 74 cm^3/min . Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian 3350, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 170°C a 290°C, utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência (W/F_{Ad}) igual a 2,4 g.h/mol_{isop}. A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo que o total de carbono na saída do reator foi considerado sendo igual à quantidade de carbono do isopropanol alimentado no reator.

Resultados e Discussão

A composição química de Mg, Al e V_2O_5 em % (p/p) e área superficial específica (BET) dos catalisadores são apresentados pela Tabela 1.

Tabela 1. Composição química de Mg, Al e V_2O_5 em % (p/p) determinado por absorção atômica (AA) e área específica (Sg) dos catalisadores.

Amostras	Análise Química por AA					Sg
	R*	R*	Mg	Al	V_2O_5	
	(N)	(E)	% p/p	% p/p	% p/p	
$V/Mg_{1,0}Al$	0,50	0,43	15,6	11,7	18,1	99
$V/Mg_{0,89}Al$	0,53	0,54	11,8	13,8	15,6	105
$V/Mg_{0,50}Al$	0,67	0,66	8,2	15,6	16,3	128

(*R) = $Al/(Mg+Al)$; N: nominal; E: experimental

As análises elementares de Mg e Al nos catalisadores revelaram que as medidas das relações molares de $R = Al/(Mg+Al)$ experimentais foram muito semelhantes aos valores nominais. O teor de vanádio no catalisador determinado por AA foi próximo ao valor nominal de 17% (p/p) de V_2O_5 e a de potássio foi inferior a 0,1% (p/p). Este resultado confirma que o processo de lavagem das amostras eliminou praticamente quase todo o conteúdo em potássio dos precursores.

Os valores das áreas específicas das amostras mostram um aumento de área específica com o aumento relação molar (R) nos catalisadores.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os resultados de difração de raios-X (DRX) dos precursores secos a 90°C e calcinados a 450°C, com diferentes relações molares (R). Os resultados de DRX dos precursores, apresentados na Figura 1, indicam que os precursores Mg-Al apresentam uma fase cristalina tipo hidrotalcita em todas as amostras. Para os precursores com $R = 0,53$ e $R = 0,63$, foram identificadas as fases gibbsita ($Al(OH)_3$) e brucita ($Mg(OH)_2$). A intensidade destas fases aumenta com quantidade de alumínio no precursor. Os dados experimentais das intensidades dos picos foram comparados com os valores dos dados teóricos obtidos das fichas (JCPDS). A variação na intensidade dos picos da hidrotalcita está relacionado com o parâmetro de rede a que diminui linearmente (segundo a lei de Vegard's) com o aumento da concentração de alumínio nos precursores, ou seja, para $R = 0,5$ ($a = 3,08 \text{ \AA}$), $R = 0,53$ ($a = 3,06 \text{ \AA}$) e $R = 0,67$ ($a = 3,04 \text{ \AA}$). Esta variação do parâmetro de rede a foi atribuído à substituição isomórfica dos cátions Mg^{2+} pelos cátions Al^{3+} na estrutura da hidrotalcita. Corra *et al.* (10)

observaram a mesma mudança com valores de $R = 0,20$ a 0,33 nos precursores Mg-Al.

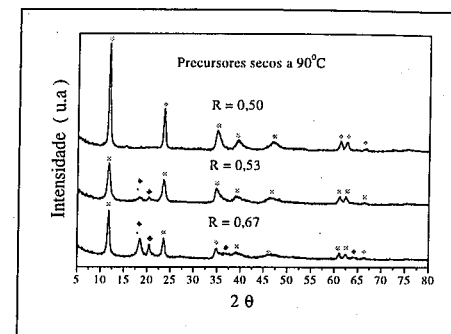


Figura 1. Difratogramas de DRX dos precursores. (◊) hidrotalcita Mg-Al, (◊) gibbsita e (▲) brucita.

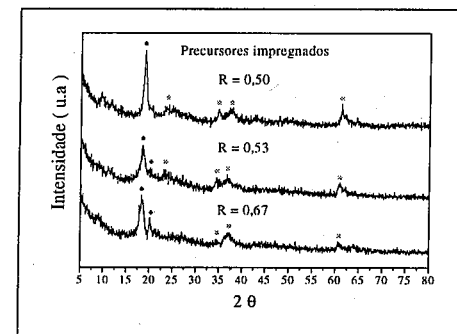


Figura 2. Difratogramas de DRX dos precursores impregnados com vanádio secados a 90°C. (◊) hidrotalcita Mg-Al, (◊) gibbsita e (●) fase não identificada.

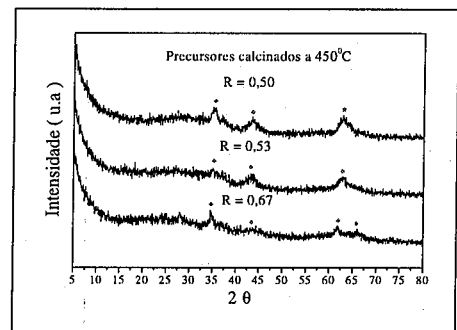


Figura 3. Difratogramas de DRX dos precursores V-Mg-Al calcinados a 450°C. (◊) MgO e (▼) $MgAl_2O_4$.

Em trabalhos mais recentes, Díez *et al.* (11) encontraram as mesmas fases e determinaram que o valor do parâmetro de rede a diminui quando a quantidade de Al no precursor aumenta desde $R = 0,10$ ($a = 3,132\text{\AA}$) a $R = 0,67$ ($a = 3,020\text{\AA}$). A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X dos precursores secados a 90°C que foram impregnados com o sal de vanádio. Observa-se um pico intenso nas três amostras em $2\theta = 18,32^\circ$ ($R = 0,50$), $2\theta = 18,47^\circ$ ($R = 0,53$) e $2\theta = 18,89^\circ$ ($R = 0,67$). Outros picos menos intensos correspondem às fases gibbsita ($2\theta \approx 20^\circ$) e hidrotalcita Mg-Al ($2\theta \approx 24^\circ, 35^\circ, 39^\circ$ e 61°), respectivamente. Bhattacharyya *et al.* (12) prepararam precursores com estruturas tipo hidrotalcita contendo espécies oligovanadatos entre as camadas tipo brucita. O sólido obtido com pH entre 7 a 8,5 apresentou por DRX uma estrutura tipo hidrotalcita com um pico mais intenso em $2\theta \approx 18,5^\circ$. Eles atribuíram que as espécies oligovanadatos do precursor consistiam de ânions $V_4O_{12}^{4-}$ intercalados na fase hidrotalcita. Dinka *et al.* (13) consideraram que o valor do espaçamento d_{001} da espécie decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$) intercalado na estrutura da hidrotalcita foi $9,9\text{\AA}$. Outros autores (14), introduziram ânions decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$) na intercama da do precursor Mg-Al com estrutura tipo hidrotalcita. Eles encontraram um pico correspondente à fase $\alpha\text{-Mg}_2V_2O_7$ em $2\theta \approx 18^\circ$ (ASTM 39-816) na amostra calcinada a 550°C . Neste trabalho, segundo resultados de DRX, o pico nas amostras em $2\theta \approx 18,3, 18,5$ e $18,9^\circ$ na Figura 2 provavelmente corresponde ao ânion $V_4O_{12}^{4-}$ presente na intercama da da fase hidrotalcita $Mg_xAl_2(OH)_{12}(V_4O_{12})_{0,5}$ (12). A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X dos precursores impregnados com vanádio calcinados a 450°C . Observa-se nas três amostras a presença de picos em $2\theta \approx 35, 43$ e 63° que correspondem à fase MgO e um pequeno pico a $2\theta \approx 65^\circ$ atribuído à fase $MgAl_2O_4$ para o catalisador com $R = 0,67$. Nenhum pico referente à fase cristalina V_2O_5 foi encontrado nestes catalisadores.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) do V_2O_5 mássico e dos catalisadores calcinados são apresentados na Figura 4. O V_2O_5 mássico apresenta três temperaturas máximas de redução a 663°C , 696°C e 836°C , que correspondem às espécies V^{4+} , V^{5+} e V^{3+} de vanádio reduzido. Este perfil de RTP está coerente com o perfil obtido por Bosch *et al.* (15) para o V_2O_5 mássico. As Figuras 4-b a 4-d apresentam os perfis de RTP dos catalisadores V/Mg_xAl. A presença de um único pico de redução nos catalisadores V/Mg_yAl se deve à redução de espécies V^{5+} a V^{4+} . Observa-se que a temperatura máxima de redução do vanádio aumenta com a quantidade de magnésio no catalisador, ou seja, $R = 0,67$ (568°C), $R = 0,53$ (608°C) e $R = 0,50$ (614°C). Este aumento na temperatura máxima de redução pode ser atribuído à formação de uma maior quantidade da fase MgO no catalisador, a qual provoca uma diminuição a redutibilidade do vanádio.

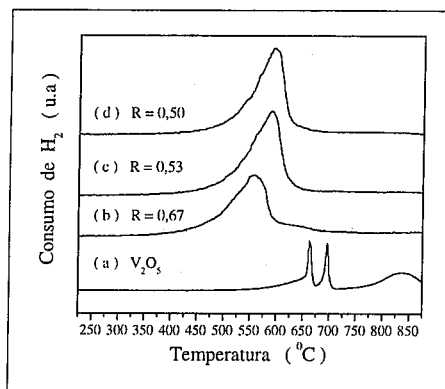


Figura 4. Perfil de RTP de (a) V_2O_5 mássico, (b) $V/Mg_{0,5}Al$, (c) $V/Mg_{0,89}Al$ e (d) $V/Mg_{1,0}Al$.

Os resultados dos testes catalíticos utilizando a reação de decomposição de isopropanol nas temperaturas de 270°C , 280°C e 290°C são apresentados na Tabela 2. Os dados de atividade catalítica foram calculados, respectivamente, em termos da quantidade consumida de isopropanol por área, por tempo ($\text{mol. m}^{-2} \text{min}^{-1}$) e pela velocidade de formação dos produtos (VPF). O oxigênio foi utilizado na mistura reacional com a finalidade de evitar a redução do vanádio (V^{5+}), presente em todos os catalisadores. Observa-se que a atividade na formação de propileno aumenta com a temperatura de reação e é favorecida pela diminuição de magnésio no catalisador. Por outro lado, a formação de acetona diminui com o aumento da temperatura de reação e com o aumento da concentração de magnésio no catalisador. A formação de éter di-isopropílico foi negligenciável em todos os catalisadores.

Tabela 2. Velocidade de formação dos produtos (propileno e acetona) na reação de decomposição catalítica do isopropanol.

Catalisadores	VPF ($\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)					
	Propileno			Acetona		
	270°C	280°C	290°C	270°C	280°C	290°C
$V/Mg_{1,0}Al$	0,01	0,18	0,40	0,30	0,29	0,21
$V/Mg_{0,89}Al$	0,09	0,29	0,38	0,26	0,23	0,21
$V/Mg_{0,50}Al$	0,38	0,40	0,41	0,12	0,11	0,09

A Figura 5 apresenta o comportamento catalítico do catalisador $V/Mg_{0,5}Al$ na decomposição do isopropanol em função da temperatura de reação. A conversão do isopropanol aumenta com o aumento da temperatura de

reação e atinge um máximo na temperatura de 290°C . A formação do propileno a partir da temperatura de 240°C é favorecida, entretanto a formação de acetona foi significativamente influenciada pelo aumento da temperatura de reação. Em trabalhos mencionados anteriormente (16), o aumento da temperatura favorece a formação do propileno, proveniente da desidratação do isopropanol.

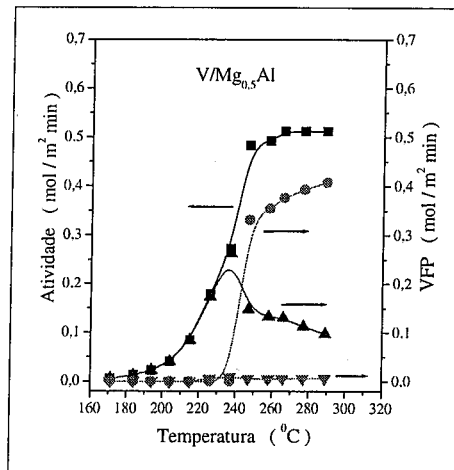


Figura 5. Atividade catalítica do catalisador $V/Mg_{0,5}Al$ na reação de decomposição do isopropanol. (!) Isopropanol; (.) Propileno; (7) Acetona e (B) Éter di-isopropílico.

A transformação do isopropanol tem sido frequentemente usada como uma reação modelo para a caracterização das propriedades ácidas e básicas de sólidos (11,17). A reação de decomposição do isopropanol pode ocorrer segundo dois processos paralelos em presença do catalisador ácido-básico: desidratação para propeno e desidrogenação para acetona. Assim, a velocidade inicial de desidratação e desidrogenação tem sido correlacionada por muitos autores com a acidez e basicidade, respectivamente, do sólido empregado (18), porém, outros autores (19) têm encontrado correlações interessantes entre a relação de ambas velocidades e a basicidade global do catalisador empregado. Por outro lado, a partir da reação de decomposição do isopropanol não é possível estabelecer a diferença entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted. A presença de espécies redox, tais como o vanádio nos catalisadores sintetizados neste trabalho, podem ser importantes na atividade desidratante e desidrogenante na reação de decomposição de isopropanol. Busca *et al.* (20) encontrou acidez Lewis e Brønsted sobre V_2O_5 . O aumento das espécies de óxido de vanádio sobre óxidos metálicos suportados promove um aumento na acidez de

Brønsted e uma diminuição na acidez de Lewis (21). A diminuição na acidez Lewis parece estar associada com a coordenação das espécies VO_x sobre o suporte e o aumento na acidez Brønsted se deve aos grupos V-OH das espécies VOH_4^{2+} e $V_2O_7H_2^{2+}$ sobre o suporte (22). Em trabalhos anteriores, Aramendia *et al.* (23) concluíram que a atividade desidratante na reação de decomposição do isopropanol sobre MgO está relacionada com a acidez Brønsted. Outros autores (11) concluíram que os óxidos mistos Mg-Al ricos em alumínio ($R > 5$) transformam principalmente o isopropanol em propileno através de um mecanismo E_2 (Figura 6) ocorrendo sobre sítios duplos $Al^{3+}\text{-O}^{2-}$. Estas amostras apresentaram uma fase separada quase amorfa de Al_2O_3 , sendo que a segregação da fase alumina acontece na amostra $Mg_{0,5}AlO_x$ ($R = 0,67$) e estabelece a formação de sítios duplos ativos ($Al^{3+}\text{-O}^{2-}$) os quais desidratam o isopropanol para produzir propileno e éter di-isopropílico por meio de um mecanismo E_2 . Neste trabalho, os resultados de DRX evidenciaram a presença da fase gibbsita nas amostras com $R = 0,53$ e $0,67$. Nas amostras calcinadas não foi possível identificar a fase Al_2O_3 , entretanto a fase MgO foi identificada em todas as amostras e um pequeno pico a $2\theta \approx 65^\circ$ foi atribuído à fase $MgAl_2O_4$ para o catalisador com $R = 0,67$. Em contrapartida, o aumento na concentração de Al no óxido misto promove uma maior formação de propileno devido à criação de novos sítios ácidos atribuído à substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} na matriz do óxido do precursor. Em todas as amostras a concentração de vanádio oscilou entre 16 a 18% (p/p) de V_2O_5 . A presença do vanádio sobre o óxido misto favorece a formação de sítios ácidos (Lewis e Brønsted) que estariam participando na formação do propileno em todas as amostras. Portanto, é importante enfatizar que a falta de informações sobre a interação do vanádio na estrutura da hidrotalcita dificultou uma melhor interpretação dos resultados obtidos neste estudo.

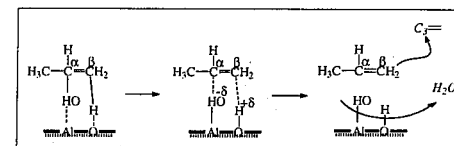


Figura 6. Formação de C_3 via mecanismo E_2 em catalisadores $MgAl_2O_4$ ricos em Al.

Conclusões

Neste trabalho, a síntese dos precursores com diferentes relações molares $R = Al/(Mg+Al)$, por reação de coprecipitação contínua, promoveu a formação de fases cristalinas tipo hidrotalcita. O aumento da concentração de alumínio no precursor na faixa $R = 0,53$ a $0,67$ proporcionou a formação de fases segregadas de gibbsita e brucita na estrutura da hidrotalcita. A adição

de vanádio sobre o precursor Mg-Al seco pode ter formado uma fase hidrotalcita com ânions $V_4O_{12}^{4-}$ intercalados. Os resultados de RTP indicaram que o aumento crescente da quantidade de Mg no catalisador promove um aumento na temperatura máxima de redução do vanádio. Este aumento na temperatura máxima de redução pode ser devido à formação de uma maior quantidade da fase MgO no catalisador, que diminui a redutibilidade do vanádio. Nos resultados obtidos pela reação de decomposição do isopropanol, o catalisador com maior concentração de magnésio produziu mais acetona. A maior atividade na formação de acetona no catalisador $V/Mg_{1,0}Al$ se deve ao maior número de sítios básicos devido à presença do magnésio. Em contrapartida, o catalisador com maior quantidade de alumínio ($V/Mg_{0,5}Al$) foi mais seletivo na formação do propileno por apresentar um maior número de sítios ácidos. A presença do vanádio nos catalisadores favorece a formação de novos sítios ácidos no catalisador e promove uma maior transformação do isopropanol em propileno.

Agradecimentos

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE/Cachoeira Paulista) pelo uso de sua infra-estrutura na caracterização dos catalisadores e também à FAPESP (Proc.: 04/02099-5) pela bolsa outorgada a Débora M. Meira. Os autores são extremamente gratos ao professor da FAENQUIL Dr. Paulo Suzuki pela análise de difração de raios-X.

Referências Bibliográficas

1. W.T. Reichle *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
2. F. Cavani; F. Trifiro; A. Vaccari *Catal Today* **1991**, *11*, 173.
3. R. Allman *Acta Crystallogr. B.* **1968**, *24*, 972.
4. S. Miyata *Clays. Clay Miner.* **1983**, *31(4)*, 305.
5. H.F.W. Taylor *Miner. Mag.* **1973**, *39*, 377.
6. D.L. Bish *Bull. Mineral.* **1980**, *103*, 170.
7. D. Tichit; F. Medina; B. Coq; R. Dutartre *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *159*, 241.
8. V.R.L. Constantino; T.J. Pinnavaia *Inorg. Chem.* **1995**, *34(4)*, 883.
9. F. Prinetto; G. Ghiotti; R. Durand; D. Tichit *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 11.
10. A. Corma; V. Fornés; F. Rey *J. Catal.* **1994**, *148*, 205.
11. V.K. Díez; C.R. Apesteguía; J.I. Di Cosimo *J. Catal.* **2003**, *215*, 220.
12. A. Bhattacharyya; D.B. Hall; T.J. Barnes *Appl. Catal. Sci.* **1995**, *10*, 57.
13. P. Dinka; K. Prandová; M. Hronec *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 467.

14. R. Dula; K. Weislo; J. Stoch; B. Grzybowska; E.M. Serwicka; F. Kooli; K. Bahrnowski; A. Gawel *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, *230*, 281.
15. H. Bosch; B.J. Kip; J.G. Van Ommen; P.J. Gellings *J. Chem. Soc.* **1984**, *1*, 2479.
16. J.A. Wang, X. Bokhimi; O. Novaro; T. Lopez; R. Gomez *J. Mol. Catal. A.* **1999**, *145(1)*, 291.
17. V.K. Díez; C.R. Apesteguía; J.I. Di Cosimo *Catal. Today* **2000**, *1*, 53.
18. D.C. Tomezak; J.L. Allen; K.R. Poepfelmeier *J. Catal.* **1994**, *146*, 155.
19. A. Gervasini; A. Auroux *J. Catal.* **1991**, *131*, 190.
20. G. Busca; G. Ramis; V. Lorenzelli *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 231.
21. J. Datka; A. Turek; M. Jehng; I.E. Waschs *J. Catal.* **1992**, *135*, 186.
22. M.L. Ferreira; M. Volpe *J. Mol. Catal.* **1999**, *149*, 32.
23. M.A. Aramendia; V. Borau; C. Jimenez; J.M. Marinas; A. Porras; F.J. Urbano *J. Catal.* **1996**, *161*, 829.



Produção de H₂ para Células a Combustível a partir da Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores Mo₂C/CeO₂.

Adriana Maria da Silva¹, Karine Alves Cortez², Rosana Marques Amorim², Aldemir Barbosa Marreiros Filho², Lisiane Veiga Mattos¹, Fábio Bellot Noronha¹, Victor Teixeira da Silva².

¹ Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, Brasil; tel:55 21 2123 1177; e-mail: fabiobel@int.gov.br

² Instituto Militar de Engenharia, Praça General Tibúrcio 80, Rio de Janeiro, 22290-270; e-mail: dasilva@ime.br

Resumo-Abstract

O desempenho de catalisadores de Mo₂C/CeO₂ foi avaliado na oxidação parcial do CH₄ e os resultados comparados com os obtidos para uma amostra de referência 1,5%Pt/CeO₂. A conversão obedeceu a seguinte ordem: 1,5%Pt/CeO₂ (55%) > 5%Mo₂C/CeO₂ (41%) > 10%Mo₂C/CeO₂ (32%). Apesar da menor conversão, os catalisadores de Mo exibiram estabilidade durante a reação que pode ser explicada devido à baixa formação de depósitos de carbono, conforme observado por análise termogravimétrica. Ao contrário da amostra 1,5%Pt/CeO₂, os catalisadores de Mo₂C/CeO₂ exibiram um aumento na formação de CO, acompanhado de um decréscimo na seletividade a CO₂ e da razão H₂/CO. A formação de CO e a estabilidade exibida pelos sistemas à base de Mo podem ser explicadas em termos da oxidação do carvão com a formação de oxidocarbeto de Mo ou do óxido de Mo. Assim, haveria um processo dinâmico no qual ocorreria a recarburização do oxidocarbeto ou do óxido de Mo formados durante a reação, evitando a desativação dos catalisadores.

The partial oxidation of CH₄ was investigated over Mo₂C/CeO₂ and compared with 1.5%Pt/CeO₂ results. The 1.5%Pt/CeO₂ catalyst exhibited conversion of 55% followed by 5%Mo₂C/CeO₂ (41%) and 10%Mo₂C/CeO₂ (32%). Besides the lower conversion, the Mo catalysts were stable during reaction in accordance with C quantification by TGA which revealed low C deposits. The distribution products profile showed an increase in the CO and decrease in the CO₂ amounts. Opposite behavior was demonstrated by 1.5%Pt/CeO₂ system. The CO production and the catalyst stability exhibited by Mo catalysts were explained by carbide oxidation to Mo oxycarbide or Mo oxide. Therefore, the catalyst stability is attributed to a dynamic process which Mo carbide or Mo oxide were recarburated during reaction conditions.

Introdução

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica (1).

O combustível das células é o hidrogênio ou um gás rico em hidrogênio (2). Diversas tecnologias, como a reforma com vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica são utilizadas para a geração do hidrogênio a partir de diferentes combustíveis (hidrocarbonetos como o metano e a gasolina, e álcoois como o metanol). A tecnologia e o combustível utilizados são função da aplicação desejada (3).

Em células a combustível para fontes estacionárias, gás natural é a matéria prima mais viável (3). Entretanto, visando minimizar os riscos de explosão e de incêndios, são adicionados compostos à base de enxofre ao gás natural para auxiliar na detecção de vazamentos. Os compostos normalmente usados são etil ou t-butil mercaptans, tetrahidrotiofeno (THT), COS ou H₂S (4). Estes compostos devem ser previamente removidos para evitar o envenenamento e a desativação dos catalisadores na etapa de conversão

do gás natural a hidrogênio (4). Portanto, para eliminar o envenenamento por enxofre dos catalisadores, a carga deve sofrer um processo de dessulfurização antes de entrar no sistema de processamento do combustível. A etapa de dessulfurização consiste ou na conversão dos compostos sulfurados em H₂S, utilizando catalisadores Co-Mo e Ni-W suportados, seguido pela absorção do H₂S, ou apenas envolvem a absorção dos compostos de enxofre em vários materiais. Diferentes adsorventes vêm sendo empregados dentre outros o carvão ativo e zeólitas dopadas com Cu, Zn ou Ni (4). O problema de adsorção compreende a relativamente baixa capacidade de adsorção de enxofre, o que obriga a substituição ou regeneração periódica destes materiais (5).

O desenvolvimento de catalisadores para a produção de hidrogênio tolerantes ao enxofre permitiria eliminar a etapa de dessulfurização, levando a uma redução dos custos de capital e de operação do processador de combustível e, também, a uma redução do seu tamanho. Na literatura, são encontrados alguns trabalhos envolvendo o desenvolvimento de

catalisadores para a reforma de diesel e gasolina em presença de baixos teores de enxofre (em torno de 3 – 5 ppm S) (6,7). Catalisadores a base de perovskitas (LaSrCrNiO) foram susceptíveis ao envenenamento por baixas concentrações de S (7) enquanto que catalisadores desenvolvidos pela ChevronPhillips (formulação não fornecida) (6) não sofreram desativação após 1100 h de teste. Estes resultados revelam a potencialidade desta metodologia desde que seja empregado o catalisador adequado.

Diversos resultados da literatura (8,9) mostram que os carbeto de metais de transição e, em particular, o carbeto de molibdênio, são compostos extremamente ativos nos hidrotreatamentos do petróleo e suas diversas frações. Em particular, o carbeto de molibdênio tanto na forma mássica quanto suportada apresenta atividade em reações de hidrodesulfurização superior à apresentada pelos catalisadores comerciais correntemente empregados na maioria das refinarias sem apresentar desativação por S com o tempo de campanha.

Estudos de hidrogenação de cargas contendo compostos aromáticos mostram que o β -Mo₂C apresenta atividade semelhante à de catalisadores Pt/Al₂O₃. Porém, enquanto que estes catalisadores rapidamente desativam quando teores mínimos de enxofre são adicionados à carga, os primeiros mantêm a sua atividade. Portanto, por ser tolerante ao enxofre, o β -Mo₂C se apresenta como uma alternativa viável à substituição de metais nobres em catalisadores utilizados para a produção de hidrogênio.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de catalisadores de Mo₂C/CeO₂ na reação de oxidação parcial do metano para produção de hidrogênio. A performance destes catalisadores foi comparada à de um catalisador Pt/CeO₂ que, segundo resultados anteriores, tem mostrado bom desempenho nesta reação (10).

Experimental

Preparo dos catalisadores

O suporte CeO₂ foi preparado a partir da calcinação a 1073 K, por 1h, de Ce(NO₃)₃·6H₂O.

As amostras de MoO₃/CeO₂ (5 e 10% p/p) foram preparadas pelo método de impregnação seca a partir de uma solução aquosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O. Após impregnação, cada amostra foi seca a 373 K (1 h) e, em seguida, calcinada a 773 K por 5h. A Pt foi adicionada ao suporte também pelo método de impregnação seca, usando uma solução aquosa de H₂PtCl₆. Após a impregnação com 1,5 % (em peso) de Pt, as amostras foram secas em estufa a 373 K e calcinadas sob fluxo de ar a 673 K (2 h).

Caracterização dos catalisadores

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre (CuK α com um filtro de níquel). Os difratogramas foram registrados em ângulos compreendidos entre 20° e 90°, com passos de 0,05° e

2 segundos de contagem por passo. Foram analisados tanto as amostras calcinadas como os catalisadores em sua forma reduzida/passivada. Após a carburacão as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e, em seguida, foi passada uma mistura contendo 0,5%(v/v) O₂/He durante 12h (vazão 50 mL/min).

De modo a determinar as condições ótimas de obtenção da fase β -Mo₂C, as amostras preparadas foram submetidas à carburacão até 1273K (10K/min) sob fluxo de uma mistura gasosa 20% (v/v) CH₄/H₂ em uma unidade multipropósito. Os gases efluentes do reator foram enviados a um espectrômetro de massa (MKS PPT) e os íons m/z=2 (H₂), m/z=16 (CH₄), m/z=18 (H₂O), m/z=28 (CO e/ou eteno) e m/z=44 (CO₂) foram monitorados continuamente, obtendo-se os perfis de redução/carburacão.

A quantidade de C depositada nos catalisadores Mo₂C/CeO₂ foi determinada por análise termogravimétrica. As análises foram realizadas num analisador TGA 2050 (TA INSTRUMENTS). As amostras foram submetidas a um aumento programado de temperatura de 298 a 1273K (10K/min) sob fluxo de ar sintético (10 mL/min).

Medidas de atividade catalítica

A reação de oxidação parcial do CH₄ foi realizada em um reator de quartzo a pressão atmosférica e 1073K. Para evitar a formação de gradientes de temperatura no leito catalítico, os catalisadores foram diluídos com SiC (razão catalisador/diluyente = 1/3). Nos testes com as amostras a base de Mo foram utilizados cerca de 330 mg de catalisador enquanto que o teste com a amostra Pt/CeO₂ usou 20 mg de catalisador. Dois procedimentos de ativação diferentes foram usados. Para os catalisadores MoO₃/CeO₂, inicialmente, foi realizada a carburacão com uma mistura 20%(v/v) CH₄/H₂ (100 mL/min) a 1073K (10K/min) por 1h. Após purga com N₂, por 30 min, a mistura reacional foi introduzida no reator. O catalisador Pt/CeO₂ foi reduzido sob H₂ a 773 K durante 1 h e, em seguida, foi submetido a um aquecimento até 1073 K sob N₂. A mistura reacional continha uma relação CH₄:O₂ de 2:1 e a vazão total usada foi de 100 mL/min. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo (Agilent 6890) equipado com um detetor de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010 (Supelco).

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios-X do óxido de cério (CeO₂), e das amostras 5% MoO₃/CeO₂ e 10% MoO₃/CeO₂ são apresentados na Figura 1.

Observa-se que em todas as amostras estudadas só são observadas as difrações características do suporte o que indica que as partículas de MoO₃ formadas após a etapa de calcinação encontram-se em tamanho inferior ao limite de detecção do equipamento empregado, i.e., d_p < 20 nm.

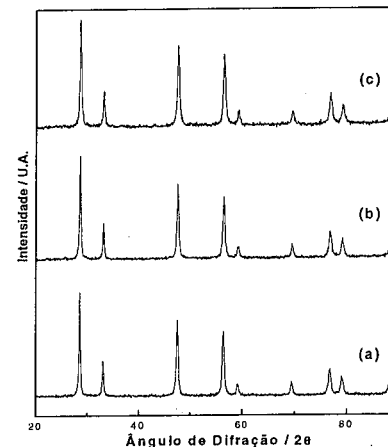
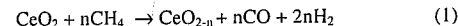


Figura 1. Difratogramas de Raios-X de CeO₂ (a), 5% MoO₃/CeO₂ (b) e 10% MoO₃/CeO₂ (c).

A Figura 2 apresenta os perfis de carburacão do CeO₂ e da amostra 5% MoO₃/CeO₂, ressaltando-se que os perfis de carburacão da amostra 10% MoO₃/CeO₂ foram idênticos aos da amostra 5% MoO₃/CeO₂.

A análise da Figura 2 mostra que durante a carburacão do CeO₂ há um pico de formação de H₂O com máximo localizado a 983 K. Além disso, há um pico de formação de CO com máximo a 1259 K. A formação de CO pode estar associada a um processo de carburacão do CeO₂ ou à oxidação parcial do CH₄ presente na mistura carburante 20% (v/v) CH₄ / H₂. Como será visto a seguir, as análises de DRX revelaram que não houve carburacão do óxido de cério. Na realidade, Otsuka et al (11) mostraram que o óxido de cério pode oxidar o CH₄ a gás de síntese, embora a sua atividade seja várias ordens de grandeza menor do que a dos metais nobres. Esses autores propuseram um mecanismo redox baseado na alta capacidade do CeO₂ de armazenar/liberar oxigênio da rede descrito pelas seguintes equações:



Durante o TPC da amostra 5% MoO₃/CeO₂ há a formação de dois picos de H₂O com máximos em 792 e 991 K. Pode-se supor que o primeiro esteja associado à redução do Mo de +6 a +4 (MoO₃ → MoO₂) e que o segundo esteja relacionado à redução/carburacão do MoO₂ (MoO₂ → β -Mo₂C), já que é acompanhado de formação de CO, um indicativo da ocorrência de carburacão. Finalmente, chama a atenção o fato de que durante o TPC da amostra 5% MoO₃/CeO₂ há três picos de formação de CO. O primeiro com máximo a 1033 K pode estar associado à reação de carburacão do MoO₂ e, os outros dois, com máximos a 1085 e 1151 K podem estar relacionados à oxidação parcial do CH₄, conforme discutido anteriormente.

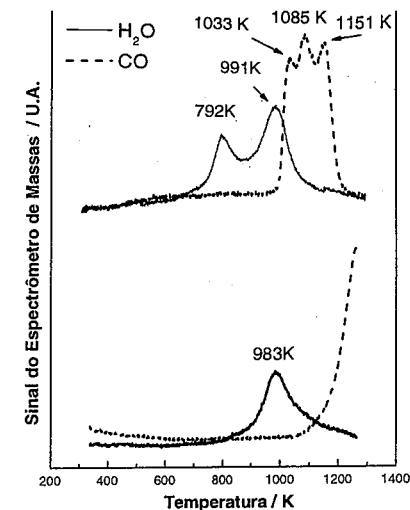


Figura 2: Perfis de formação de H₂O e CO durante a Carburacão com Programação de Temperatura de CeO₂ (a) e 5% MoO₃/CeO₂ (b).

A partir dos perfis de carburacão determinou-se a seguinte condição de carburacão, a ser empregada na síntese das amostras a serem submetidas à avaliação catalítica: aquecimento até 1073 K (10 K/min) sob fluxo da mistura 20%(v/v) CH₄/H₂ e manutenção da temperatura final por 1 hora.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras CeO₂ e 5% de MoO₃/CeO₂ carburada e passivada. O difratograma da amostra CeO₂ mostrou somente as difrações características de CeO₂. Já na amostra 5% de MoO₃/CeO₂ carburada e passivada, constata-se a presença de difrações em 39,85° e 52,88° que correspondem ao β -Mo₂C. A difração pouca intensa existente em 2 θ = 30° está associada a MoO₂, formado durante a etapa de passivação.

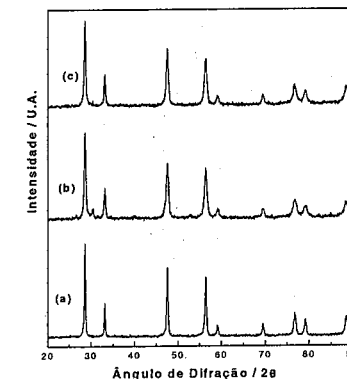


Figura 3. Difratogramas de raios-X das amostras submetidas à carburacão a 923 K/1 hora e passivadas de CeO₂ (a), 5% MoO₃/CeO₂ (b) e 10% MoO₃/CeO₂ (c).

A Figura 4 mostra os resultados de ATG do catalisador 5% Mo₂C/CeO₂ após reação. As curvas de perda de massa do catalisador 10% Mo₂C/CeO₂ foram semelhantes as do catalisador 5% Mo₂C/CeO₂ e por isto não são apresentadas. Nota-se a presença de duas regiões de consumo de oxigênio: uma a baixa temperatura (673 – 923K) e outra acima de 973K.

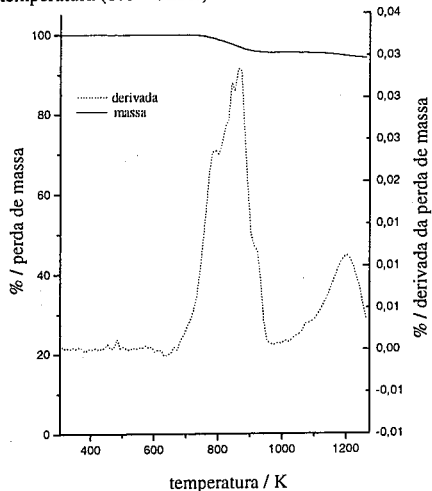


Figura 4. Curvas de perda de massa e derivada do catalisador 5% Mo₂C/CeO₂.

Noronha *et al.* (12) realizaram análises de TPO de catalisadores de Pt suportados em Al₂O₃, ZrO₂, Ce_xZr_{1-x}O₂ após a reação de reforma do CH₄ com CO₂. Todos os perfis de TPO apresentaram dois picos, um a baixa temperatura (623 – 723K) e outro numa região de mais alta temperatura (873 – 973K). Estes diferentes picos observados nos perfis de TPO foram atribuídos ao C depositado em diferentes locais na superfície do catalisador. Os depósitos de C localizados próximos às partículas metálicas eram oxidados a temperaturas mais baixas enquanto que o pico a temperatura mais alta correspondia ao C depositado no suporte. Nos catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂, a maior parte do C foi oxidado na região de baixa temperatura. Isto foi atribuído a alta capacidade de armazenamento de oxigênio do suporte que promoveria a oxidação durante o TPO. Portanto, nestes catalisadores, a interface metal-suporte seria mantida livre de depósitos de carbono e assegurando a estabilidade ao catalisador.

Na Tabela 1 são listadas as quantidades de C depositadas nos catalisadores Mo₂C/CeO₂ após serem testados na oxidação parcial do CH₄.

Tabela 1. % de C formado nos catalisadores após serem testados na POX do CH₄ (24 horas de reação).

Catalisador	% de C (em peso)
5%MoO ₃ /CeO ₂	6
10%MoO ₃ /CeO ₂	16

De acordo com tais resultados verifica-se que a formação de coque foi baixa em ambos os catalisadores de Mo, sendo relativamente maior no sistema com maior teor metálico. Todavia, como pode ser visto pela Figura 4, o pico de consumo de oxigênio mais significativo ocorre em menor temperatura (870K), o qual é associado a depósitos de C próximo ou na superfície do metal, os quais são facilmente reoxidados não prejudicando, assim, a atividade do catalisador.

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de conversão versus tempo de reação.

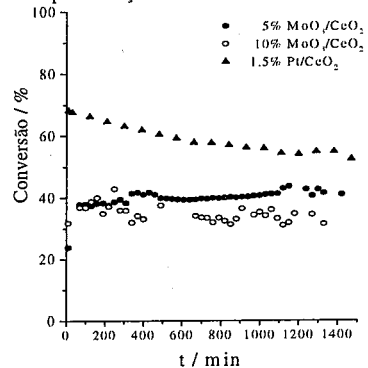


Figura 5. Conversão CH₄ em função do tempo para a reação de oxidação parcial do CH₄ (1073K).

O catalisador 5% Mo₂C/CeO₂ apresentou uma conversão inicial de 23%, que subiu ao longo da reação até atingir um patamar em torno de 41%. O mesmo comportamento foi observado no catalisador contendo maior teor de Mo porém, neste caso, os valores de conversão do CH₄ foram menores. A conversão inicial foi de 32% e estabilizando em torno desse patamar. Já o catalisador de referência apresentou atividade bem maior do que os catalisadores a base de Mo, mostrando uma conversão de 55% após 24h de reação.

Os resultados de seletividade para formação de CO e CO₂ são apresentados nas Figuras 6 e 7. Nos catalisadores 5% e 10% Mo₂C/CeO₂, a seletividade para CO aumenta enquanto que a produção de CO₂ diminui ao longo da reação. Já no catalisador a base de Pt, a seletividade para CO diminui ligeiramente enquanto um aumento da formação de CO₂ é observado durante a reação.

A Figura 8 mostra as curvas da razão H₂/CO ao longo da reação para os três catalisadores. A razão H₂/CO sofreu uma forte queda nos catalisadores 5% e 10% Mo₂C/CeO₂ enquanto que no catalisador Pt/CeO₂ ficou praticamente estável.

Desde o trabalho pioneiro de Boudart (13), que mostrou que carbetos de metais de transição apresentam atividade semelhante a de catalisadores a base de outros metais nobres, vem sendo observado um grande interesse na utilização dos carbetos em diferentes reações (14,15).

Em particular, na reação de oxidação parcial do metano, a literatura tem mostrado que diversos metais de transição como Pt, Rh, Ru e Ni (16,17) e mesmo carbetos de metais de transição (18) são ativos nesta reação.

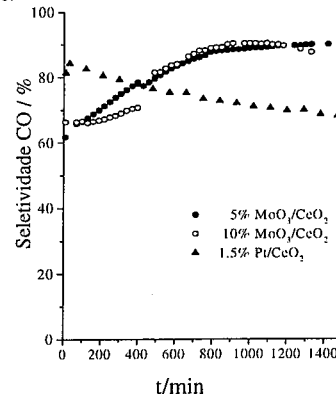


Figura 6. Seletividade a CO em função do tempo da reação de oxidação parcial do CH₄ (1073K).

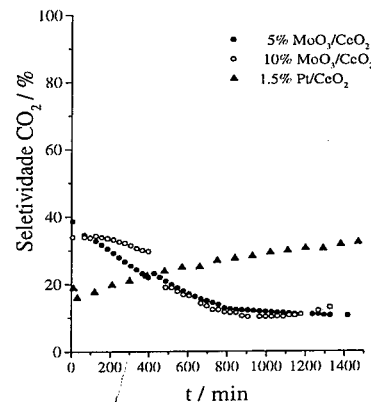


Figura 7. Seletividade a CO₂ em função do tempo da reação de oxidação parcial do CH₄ (1073K).

Uma grande quantidade de estudos foi realizada pelo nosso grupo sobre a oxidação parcial do metano em catalisadores a base de Pt sobre diferentes suportes (10, 19-22).

Mattos *et al.* (19) realizaram a reação de oxidação parcial do CH₄ a duas temperaturas (673 e 1073K) em um catalisador Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Nos testes a baixa temperatura CO₂ e H₂O foram formados em grande quantidade enquanto que H₂ e CO foram os produtos principais a 1073K. As análises de TPSR confirmaram que a oxidação parcial do CH₄ em catalisadores de Pt suportados procede através do mecanismo em duas etapas. De acordo com esse mecanismo, a primeira etapa envolve a combustão do metano, gerando CO₂ e H₂O. Em seguida, H₂ e CO são produzidos através da reforma do metano não reagido com CO₂ e H₂O.

Estes trabalhos revelaram, também, que o suporte desempenha um papel fundamental no mecanismo da reação de oxidação parcial do CH₄ (19-22). Por exemplo, em catalisadores de Pt suportados em Al₂O₃ ou ZrO₂, nota-se uma forte desativação ao longo da reação. Simultaneamente, ocorre uma queda na formação de CO e um aumento da seletividade para CO₂. Por outro lado, catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ mostraram-se bastante estáveis, não sendo observada variação significativa nas seletividades para CO e CO₂. O aumento da produção de CO₂ observado para os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/ZrO₂ durante a reação indicou que a segunda etapa do mecanismo foi inibida. Este efeito foi menos significativo para os catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂.

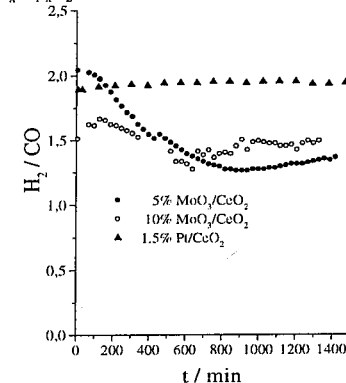


Figura 8. Razão H₂/CO em função do tempo da reação de oxidação parcial do CH₄ (1073K).

De acordo com a literatura (23), o mecanismo da reação da reforma do CH₄ com CO₂ envolve a adsorção dissociativa do CO₂ no suporte, formando CO e O₂, que ocupa as vacâncias do suporte. A decomposição do CH₄ ocorre na partícula metálica. O suporte forneceria o oxigênio para a superfície metálica, promovendo a remoção do C depositado no metal, evitando, assim, a desativação do catalisador. Suportes com elevada capacidade de armazenamento de oxigênio como o Ce_xZr_{1-x}O₂ promovem este mecanismo de limpeza. No caso de suportes como a Al₂O₃ ou ZrO₂, que não possuem propriedades redox, C depositado na superfície do metal leva a desativação dos catalisadores.

Neste trabalho, no catalisador Pt/CeO₂, a pequena queda da conversão do CH₄ e da formação de CO indicam que o mecanismo de limpeza estaria presente. Na realidade, o CeO₂ possui uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio devido a presença do par redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ (10).

Os catalisadores Mo₂C/CeO₂ mantiveram-se relativamente estáveis ao longo da reação, o que está de acordo com as análises de ATG. Entretanto, ao contrário do que foi observado no catalisador a base de Pt, a seletividade para CO e CO₂ variou significativamente. A seletividade para CO aumentou

enquanto que a formação de CO₂ e a razão H₂/CO diminuiram. Estes resultados, portanto, não podem ser explicados pelo mecanismo redox observado no catalisador Pt/CeO₂.

Claridge *et al.* (18) estudaram a reação de oxidação parcial do CH₄ em catalisadores a base de carvão de Mo (β-Mo₂C, 5% β-Mo₂C/Al₂O₃). Os testes a pressão atmosférica mostraram uma baixa conversão do CH₄, em torno de 45%, e baixa seletividade para a formação de CO (40%) e razão H₂/CO (1,5). Os autores atribuíram esta baixa atividade a uma rápida desativação dos catalisadores devido à oxidação do Mo₂C a MoO₃. Entretanto, alta atividade para a reação de oxidação parcial do CH₄ foi obtida nos testes sob pressão de 4,0 e 8,7 bar. Segundo os autores, a taxa de oxidação é mais rápida do que a de carburação. Em pressões mais elevadas, a maior estabilidade seria devido ao maior tempo de contato, o que permitiria que a reação mais lenta de carburação atingisse o equilíbrio.

Os resultados de conversão do CH₄ obtidos neste trabalho são semelhantes aos de Claridge *et al.* (18). Portanto, a mais baixa conversão poderia ser atribuída a oxidação do carvão de Mo com a formação de oxicarvão de Mo ou de óxido de Mo. O aumento da formação de CO pode ser explicado através da alta reatividade dos carbões superficiais.

A dissociação do CH₄ em C e H₂ ocorre na superfície do carvão de Mo. De acordo com Claridge *et al.* (18), não somente estes átomos de C provenientes da ativação do CH₄ irão participar da reação mas, também, os átomos de C superficiais do carvão. Isto permitiria explicar a elevada produção de CO, já que o oxigênio da carga teria duas fontes de C. Entretanto, este processo levaria à desativação dos catalisadores, o que não foi observado. Porém, é preciso levar em consideração que a reação foi realizada a 1073K, mesma temperatura de carburação destes catalisadores. Portanto, teríamos um processo dinâmico onde ocorreria recarburização do oxicarvão de Mo ou do óxido de Mo formados durante a reação. Claridge *et al.* (18) descartaram a participação do carvão mássico já que a migração do C das camadas mais internas seria um processo muito lento.

Conclusões

Os catalisadores Mo₂C/CeO₂ exibiram menor atividade na conversão do CH₄ em comparação com o catalisador Pt/CeO₂ porém, apresentaram estabilidade sob as condições da reação. O aumento da seletividade para CO e a estabilidade da conversão sugerem um mecanismo cíclico em que o carvão é oxidado a oxicarvão ou óxido de Mo e simultaneamente ocorre recarburização durante a reação, evitando a desativação do catalisador. Estes resultados revelam que os catalisadores Mo₂C/CeO₂ podem ser considerados uma alternativa à produção de H₂ para células a combustível em presença de cargas contendo enxofre.

Agradecimentos

As autores agradecem ao CNPq/CTPETRO (462530/00-0), FNDCT/CTPETRO/PETROBRAS

Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercosul

(65.04.1600.13; 21.01.0257.00) pelo apoio financeiro e ao NUCAT/COPPE pelas análises de DRX.

Referências Bibliográficas

- J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, R.R. e M.G. Klett, Fuel Cell Handbook, 4th Edição, 1998.
- P.J. de Wild, M.J.F.M. Verhaak, *Catal.Today* **2000**, 60, 3.
- J.R. Rostrup-Nielsen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2001**, 3, 283.
- H. Wessel, M. Hoelzle, N. Wilden, D. Artrip, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, EUA, **2003**, p 656.
- J. Poshusta, E. Schneider, J. Martin, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, EUA, **2003**, p 571.
- Q. Ming, T. Dickman, A. Lee, R. Stephens, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, EUA, **2003**, p 586.
- J. Mawdsley, T. Krause, J. Kopasz, D.J. Liu, S. Ahmed, J. Ralph, L. Miller, H.K. Liao, *Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar*, Miami Beach, EUA, **2003**, p 918.
- S. T. Oyama, J. C. Schlatter, J. E. Metcalfe III, J. M. Lambert Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **77**, 1639, 1988
- Oyama, S. T., *Catal. Today*, **15**, 179, 1992
- F.B. Passos, E. R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Fuel Chemistry Division Preprints* **2003**, 48, 326.
- K. Otsuka, T. Ushiyama e I. Yamanaka, *Chem Lett*, 1993, 1517.
- F.B. Noronha, G. Fendley, R.R. Soares, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Chemical Engineering Journal*, **2001**, 82, 21.
- R.B. Levy, M. E. Boudart, *Science*, **1973**, 181, 547.
- F. H. Ribeiro, R. Dalla Betta, M. E. Boudart, E. Iglesia, *J. Catal.* **1991**, 130, 523.
- E.J.E. Markel, J.W. Zee, *J.Catal.*, **1990**, 126, 643.
- A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A. J. Murreil, P.D.F. Vernon, *Nature* **1990**, 344, 319.
- Y.H. Hu, E. Ruckenstein, *Journal of Catalysis*, **1996**, 158, 260.
- J.B. Claridge, *J. of Catalysis* **1998**, 180, 85.
- L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noronha e B. Passos, *Catal. Today* **2002**, 77, 245.
- L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, D.E. Resasco, F. B. Passos, F.B. Noronha, *Fuel Process. Tech.*, **2003**, 83, 147.
- F.B. Passos, E.R. de Oliveira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis – RJ, **2003**, vol 1, p 569.
- P.P. Silva, F.A. Silva, A.G. Lobo, H.P. de Souza, F.B. Passos, C.E. Hori, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **2004**, 147, 157.
- S. M. Stagg-Williams, F. Noronha, G. Fendley, e D. E. Resasco, *Journal of Catalysis* **2000**, 194, 240.



13º Congresso Brasileiro de Catálise
3º Congresso de Catálise do Mercosul



Síntese de metilaminas catalisada por óxidos mistos de Cu, Mg e Al derivados de hidrotalcitas

Nielson F. P. Ribeiro¹, Cristiane A. Henriques² e Martin Schmal^{1*}

¹NUCAT/PEQ/COPPE- Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco G, sala 128, CEP 21945-970, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

²DQA/Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

*E-mail: nielson@peq.coppe.ufrj.br

Resumo-Abstract

A reação de aminação do metanol catalisada por óxidos mistos derivados de compostos tipo hidrotalcita (HTLC) contendo cobre foi avaliada em relação à atividade, seletividade parcial e estabilidade catalítica. Metanol e amônia foram utilizados como fonte de carbono e de nitrogênio, respectivamente, verificando-se o efeito da temperatura e da razão N/C sobre os parâmetros de interesse. Os catalisadores apresentaram boa atividade catalítica, embora tenha havido a ocorrência de reações laterais diversas. A seletividade parcial mostrou que os mesmos foram 100% seletivos para a produção de monometilamina (MMA). O aumento da temperatura aumentou o rendimento em MMA, que foi diminuído pelo aumento da razão N/C. Os resultados obtidos permitiram sugerir que a reação ocorra por um mecanismo tipo Eley-Rideal. A desativação catalítica foi relacionada à deposição de coque na superfície do catalisador.

The reaction of methanol amination catalysed by Cu,Mg,Al-mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds was evaluated in relation to the catalytic activity, partial selectivity and stability. Methanol and ammonia were utilized as carbon and nitrogen sources, respectively. The influence of temperature and feed composition in the experimental parameters were evaluated. The catalytic data showed that the samples had good activity, despite the occurrence of side reactions. The partial selectivity showed that the samples were 100% selective to monomethylamine (MMA) production. The increase in the reaction temperature contribute to the MMA yield, but the increase of the N/C ratio favor its minimization. A Eley-Rideal-type mechanism could be suggested for the studied reaction. The deactivation process could be associated to the coke deposition on catalyst surface.

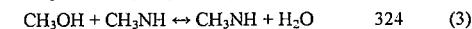
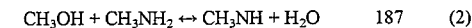
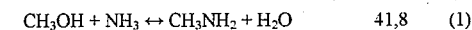
Introdução

A reação entre amônia e álcoois com a formação dos produtos N-alkilados tem sido foco de inúmeras pesquisas. Particularmente a síntese de aminas de baixo peso molecular (metilaminas), a partir de metanol e amônia, é um importante processo industrial, dado o amplo uso das metilaminas em processos diversos, tais como a produção de pesticidas, inseticidas, surfactantes, dispersantes, tintas, explosivos, fármacos, resinas de troca iônica, ração animal, etc (1).

Atualmente, o processo comercial de produção das metilaminas é a aminação do metanol (Eqs. 1-3) em fase gasosa, sobre catalisadores ácidos hidrogenantes ou desidrogenantes, geralmente uma sílica-alumina ou alumina. Os produtos obtidos nesta reação são uma mistura de monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA) e trimetilamina (TMA), na qual o equilíbrio termodinâmico tem a TMA como produto principal

(razão molar 17:21:62 MMA:DMA:TMA, 673K e N/C=1). Entretanto, os produtos de maior interesse comercial são a MMA e, principalmente, a DMA (2). Em resposta à demanda real do mercado e devido ao equilíbrio termodinâmico, os processos industriais utilizam, geralmente, dois reatores e reciclo de TMA. Contudo, o reciclo de TMA encarece o processo, devido à difícil separação deste produto, uma vez que a MMA, DMA e TMA formam, juntamente com a amônia, uma mistura azeotrópica (3).

ΔH (kJ/mol a 673 K)



Já que catalisadores tradicionais são incapazes de alcançar a seletividade desejada, estudos com materiais alternativos se apresentam como uma boa opção para o

desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos na reação de aminação do metanol. Pérez-Mendoza et al. (4) relataram que materiais carbonosos mostraram-se ativos para esta reação, sendo que suas características texturais e de acidez superficial foram os principais fatores que influenciaram a atividade e a seletividade aos produtos de interesse. Auer et al. (5) estudaram amostras de Cu-HTLC utilizando CO₂ e NH₃ como fonte de carbono e nitrogênio. A influência do teor de cobre, da temperatura e da razão N/C foi avaliada. A MMA foi o principal produto encontrado, sendo significativamente favorecida pelo aumento da temperatura e da razão N/C. Apenas traços de DMA e TMA foram detectados. Carja et al. (6) estudando HTLC modificados com metais de transição obtiveram bons resultados para a seletividade a MMA ou DMA, dependendo do metal utilizado.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar catalisadores preparados a partir de compostos tipo hidrotalcita (HTLC) contendo cobre, estudando o efeito da temperatura e da razão N/C na corrente de alimentação sobre a atividade, a seletividade e a estabilidade catalítica para a reação de aminação do metanol.

Experimental

Preparação dos Catalisadores

Duas amostras de compostos tipo hidrotalcita foram preparadas para serem utilizadas como precursores. A primeira, contendo magnésio e alumínio na sua estrutura (Mg-Al) e a segunda, contendo magnésio, alumínio e cobre (Cu-Mg-Al). Ambas foram sintetizadas por coprecipitação, segundo procedimento descrito em (7).

Na síntese da amostra Mg-Al, a solução A, preparada a partir dos nitratos de Mg e de Al (razão molar Al³⁺(Mg²⁺ + Al³⁺) = 0,25 e Al + Mg = 1,5M), foi adicionada a uma solução B, contendo NaCO₃ e NaOH (razão molar CO₃²⁻/Al³⁺ = 0,375 e concentração de OH⁻ em quantidade suficiente para manter o pH de envelhecimento em 10) à temperatura ambiente e sob agitação. No final desta etapa a solução foi envelhecida a 333K por 18h e, então, o sólido obtido foi filtrado, lavado e seco. O cobre foi introduzido pelo método padrão de impregnação úmida, utilizando o nitrato de cobre como sal precursor.

A segunda amostra (Cu-Mg-Al) foi sintetizada por procedimento similar, sendo a solução A preparada a partir dos nitratos de Cu, de Mg e de Al (razão molar Al³⁺(Mg²⁺ + Cu²⁺ + Al³⁺) = 0,25M e Cu²⁺/Mg²⁺ = 0,57; Mg²⁺ + Cu²⁺ + Al³⁺ = 1,5M).

As amostras preparadas foram calcinadas sob fluxo de ar (50 mL.min⁻¹) a 773K por 6 h, empregando-se uma taxa de aquecimento de 1 K.min⁻¹. Os catalisadores assim obtidos foram denominados 34-Cu-Mg-Al (precursor preparado por coprecipitação) e 7-Cu/Mg-Al (precursor preparado por coprecipitação e cobre introduzido por impregnação).

Caracterização Físico-Química dos Catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados por FRX, em espectrômetro Rigaku modelo RIX 3100, para determinação do teor de cobre incorporado, e por DRX para identificação das fases presentes, empregando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação CuK α (30 kV e 15 mA) no intervalo de 2 $^{\circ}$ < θ < 90 $^{\circ}$ com passo 0,05 $^{\circ}$. As suas características texturais foram estabelecidas por fisissorção de N₂ a 77K em um equipamento ASAP 2000 da Micromeritics.

A forma reduzida dos catalisadores, obtida por tratamento sob fluxo de H₂ (30 mL.min⁻¹), a 773 K, por 2 h, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹, foi caracterizada pelas seguintes técnicas:

- *Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃)*: A análise foi realizada utilizando espectrômetro de massas QMS-200 (BALZER). A adsorção da amônia realizada na temperatura de 473 K, e a dessorção realizada sob fluxo de He utilizando-se uma taxa de 10 Kmin⁻¹ de 473 até 803 K. A razão m/e = 15 foi utilizada para o acompanhamento da massa de amônia.

- *Dessorção à temperatura programada de metanol (TPD-CH₃OH)*: Os produtos foram analisados com o auxílio de espectrômetro de massas QMS-200. A adsorção do metanol realizada a temperatura ambiente e a dessorção sob fluxo de He (50 mL.min⁻¹), com taxa de 10 Kmin⁻¹ da temperatura ambiente até 803 K. A razão m/e = 31 foi utilizada para o acompanhamento da massa de metanol.

- *Infravermelho da reação in situ*: A análise foi realizada em espectrômetro Perkin-Elmer modelo System 2000FTIR com as amostras analisadas sob a forma de pastilhas auto-suportadas. O método experimental iniciou-se pela adsorção do metanol por 30 min (amostra a temperatura ambiente e MeOH a 273K), com posterior tratamento sob vácuo e obtenção do espectro. A seguir, a amônia foi introduzida no sistema (mistura 4% NH₃/He, 30 Torr, 30 min), que foi posteriormente evacuado. Um novo espectro foi obtido. A amostra foi, então, aquecida a 623 K, por 30 min, com a célula fechada, sendo registrado um novo espectro. Ao final, a amostra foi resfriada sob vácuo até a temperatura ambiente e obtido um último espectro.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em unidade de fluxo contínuo, confeccionada em aço e dotada de válvulas eletrônicas de controle de vazão. A reação foi estudada na faixa de temperatura 573-773 K, pressão atmosférica e razão molar nitrogênio/carbono (N/C) = 0,5; 1,0 e 2,0, utilizando-se 50 mg de catalisador e vazão total de 43 mL.min⁻¹. O metanol e amônia foram utilizados como reagentes, sendo que o metanol era admitido no sistema pelo uso de saturador a 303 K, usando N₂ como gás de arraste e amônia sob a forma de mistura 20% NH₃/N₂ (v/v). Os reagentes e produtos foram analisados em cromatógrafo Varian modelo 3300, empregando

detector de ionização de chama (FID), acoplado a um integrador HP 3396 series II. A coluna cp-Volamine foi utilizada para separação dos reagentes e produtos, com a análise realizada de forma isotérmica na temperatura de 343 K.

Antes do início da reação o catalisador era reduzido a 773 K, por 2 h, utilizando H₂ puro, na vazão de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 Kmin⁻¹.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X dos catalisadores 7-Cu/Mg-Al e 34-Cu-Mg-Al são apresentados nas Figuras 1A e 1B, respectivamente, juntamente com os dos precursores não calcinados correspondentes. Para os dois sólidos observa-se o desaparecimento da estrutura lamelar típica do composto tipo hidrotalcita precursor (desaparecimento dos picos a 11,5 $^{\circ}$, 22,9 $^{\circ}$, 34,5 $^{\circ}$, 45,7 $^{\circ}$, 60,4 $^{\circ}$ e 61,7 $^{\circ}$) e a segregação de uma fase MgO-periclásio com picos característicos a 43,4 $^{\circ}$ e 62,9 $^{\circ}$, na qual se encontra disperso o óxido de alumínio, e de uma fase CuO-tenorita (picos a 35,5 $^{\circ}$, 37,5 $^{\circ}$ e 39,5 $^{\circ}$). Os picos correspondentes a esta fase apresentam maior intensidade relativa na amostra 34-Cu-Mg-Al, refletindo não apenas o maior teor de cobre como, possivelmente, a presença do CuO sob a forma de partículas maiores.

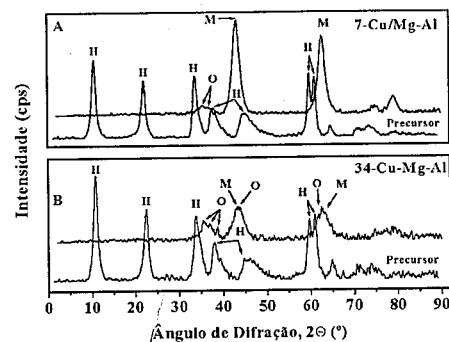


Figura 1. Difratogramas de raios X dos catalisadores 7-Cu/Mg-Al e 34-Cu-Mg-Al e seus precursores.

M → MgO; O → CuO; H → HTLC

A comparação dos resultados apresentados na Tabela 1 indica que os óxidos mistos gerados pelo tratamento térmico a 773K apresentaram área específica e volume de mesoporos maiores do que os dos HTLCs precursores, fato que é particularmente marcante no caso da amostra na qual o cobre foi introduzido por impregnação. O aumento da área específica e do volume de mesoporos estaria associado à eliminação dos íons carbonato, sob a forma de CO₂, que se iniciaria por volta de 550K, provocando destruição da estrutura lamelar e o surgimento de poros.

Tabela 1. Teor de cobre e características texturais das amostras.

Catalisador	(%) Cu*	S _{BET} (m ² /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Cu,Mg,Al-HTLC	34,4	98,5	0,469
34-Cu-Mg-Al	34,4	132	0,527
Mg,Al-HTLC	-	29,9	0,157
7-Cu/Mg-Al	7,20	226	0,494

* FRX

Caracterização das propriedades ácidas

O TPD-NH₃ e TPD-CH₃OH foram utilizados para a caracterização das propriedades ácidas superficiais (força, natureza e densidade de sítios) e, ainda, para a avaliação da capacidade de adsorção destes reagentes nas amostras. Analisando-se os resultados obtidos pelo TPD-NH₃ (Figura 2A), observou-se que ambos os catalisadores apresentaram um pico único de dessorção a 477 K (7Cu/Mg-Al) e 480 K (34-Cu-Mg-Al), caracterizando a presença de sítios com força ácida bastante semelhante. Em relação à acidez total, ligada à quantidade de amônia dessorvida, o aumento do teor metálico provocou a diminuição da quantidade de amônia dessorvida (7Cu/Mg-Al, 1,374x10⁻³ gmo_{NH3}/gcat e 34Cu-Mg-Al, 1,594x10⁻⁵ gmo_{NH3}/gcat). Este fato indicaria um maior recobrimento das espécies de alumínio (sítios ácidos) por partículas de CuO não reduzidas ou de cobre metálico, diminuindo a acessibilidade aos sítios ácidos e, conseqüentemente, a quantidade de amônia adsorvida.

Nunes et al. (1) utilizaram o TPD-CH₃OH para a caracterização das propriedades ácidas de zeólitas, podendo inferir sobre a força e natureza dos sítios ácidos contidos nos catalisadores. Os autores concluíram que a desidratação do metanol a DME e a produção de hidrocarbonetos estão relacionadas com o tipo e força dos sítios ácidos. O aparecimento destes subprodutos gerados pela reação entre as moléculas de metanol foi atribuído à presença de sítios ácidos de Brønsted moderados a fortes, com os sítios ácidos de Lewis sendo inertes nesta reação. Os perfis de dessorção obtidos por esta técnica para os dois catalisadores estudados estão apresentados na Figura 2B-C. Analisando-se os perfis de dessorção, observa-se que ambas as amostras apresentam um único pico associado ao DME, cuja quantidade dessorvida foi muito inferior à de metanol, demonstrando, assim, que os dois catalisadores possuem uma quantidade insignificante de sítios ácidos com força moderada a forte.

Segundo a literatura, o metanol pode se adsorver tanto em sítios ácidos como em sítios metálicos. Concluiu-se, então, que a amostra com maior teor de cobre deveria adsorver uma quantidade maior ou igual de metanol, devido à presença de duas espécies de sítios ativos para adsorção. Entretanto, o aumento do teor metálico provocou a diminuição da quantidade de metanol adsorvida (7Cu/Mg-Al, 10,89 mmol_{CH3OH}/gcat e 34Cu-

Mg-Al, 3,69 mmol_{CH₃OH}/gcat). A explicação mais provável é o bloqueio dos sítios ácidos pelas partículas de cobre metálico no catalisador com maior teor de cobre, como observado nos resultados de TPD-NH₃. O difratograma de raios-X do catalisador 34-Cu-Mg-Al calcinado indicou a presença de partículas de CuO mais volumosas, que deveriam originar cluster maiores de Cu metálico após a redução.

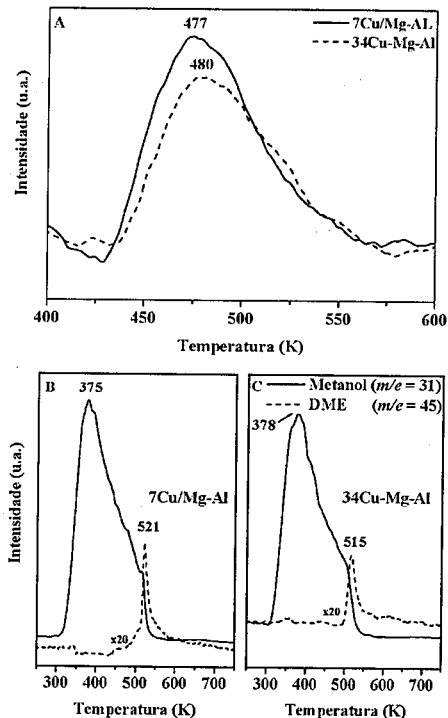


Figura 2. TPD-NH₃ (A) e TPD-CH₃OH (B) e (C) dos catalisadores em estudo.

Atividade Catalítica

A temperatura é um dos parâmetros mais importantes na síntese de metilaminas, influenciando diretamente na atividade, seletividade e estabilidade catalítica. Analisando-se os resultados obtidos para os diferentes catalisadores (Figura 3), verificou-se que o aumento da temperatura proporcionou um aumento na conversão do MeOH para todas as amostras. Entretanto, a influência da temperatura sobre a conversão é mais ou menos significativa dependendo das condições de carga empregada. No caso do catalisador 7Cu/Mg-Al, uma variação mais importante na conversão é observada para

a razão N/C = 2,0, enquanto que para o catalisador 34Cu-Mg-Al, este fato ocorre para as razões N/C = 1,0 e 2,0.

Outro fato importante observado com o aumento da temperatura é o aparecimento de subprodutos indesejáveis, tais como: metano, etano, eteno, propeno e dimetiléter. Para os dois catalisadores estudados, a máxima formação desses subprodutos foi observada a 773 K.

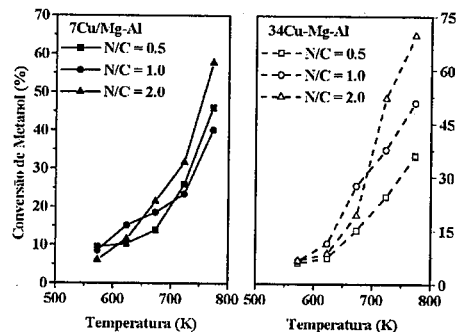


Figura 3. Atividade catalítica em função da temperatura.

Em relação ao efeito da razão N/C na atividade catalítica, observou-se que o aumento da concentração de nitrogênio no sistema resultou no aumento da conversão, o que pode ser justificado com base no mecanismo de formação das metilaminas. Os resultados de TPD-NH₃ e TPD-CH₃OH mostraram uma quantidade muito pequena e fracamente adsorvida de metanol em relação à de amônia, indicando a adsorção preferencial desta nos sítios cataliticamente ativos. Este fato, aliado aos resultados de espectrometria no IV, que não detectaram a adsorção do metanol nos catalisadores estudados, nos leva a sugerir que a reação de aminação do metanol ocorra entre uma molécula de amônia adsorvida num sítio ácido e uma molécula de metanol em fase gasosa, segundo um mecanismo do tipo Eley-Rideal. Assim, a maior concentração de amônia no meio reacional proporcionaria um maior grau de cobertura de sítios e, conseqüentemente, um maior contato entre os reagentes, o que levaria ao aumento da conversão.

Uma vez que a formação de MMA se dá pela reação entre a amônia adsorvida e o metanol em fase gasosa, a produção das outras aminas (DMA e TMA) ocorreria através de reações consecutivas (Equações (1) a (3)) que envolveriam a reação da amina inferior adsorvida com outra molécula de metanol na fase gasosa, segundo o esquema descrito na Figura 4.

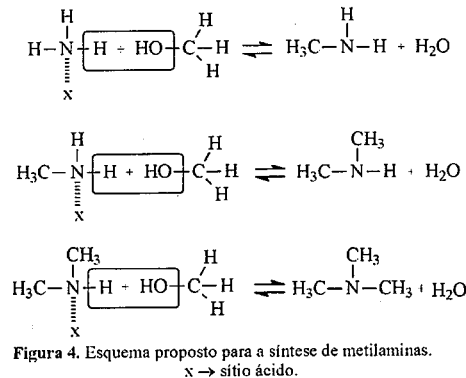


Figura 4. Esquema proposto para a síntese de metilaminas.

O esquema reacional proposto fundamenta-se nos resultados do estudo da reação *in situ* através da espectroscopia de absorção molecular no IV (Figura 5). Como indicado no espectro A, não ocorre adsorção do metanol (ausência de bandas características na faixa entre 600-4000cm⁻¹), enquanto o espectro B comprova a adsorção de amônia pela presença do pico em 1625 cm⁻¹, característico da adsorção sobre sítios ácidos de Lewis (3). Com o início da reação (espectro C), a formação de metilamina foi observada pelo pico 1602 cm⁻¹, característico de monometilamina ligada a sítios ácidos de Lewis (8).

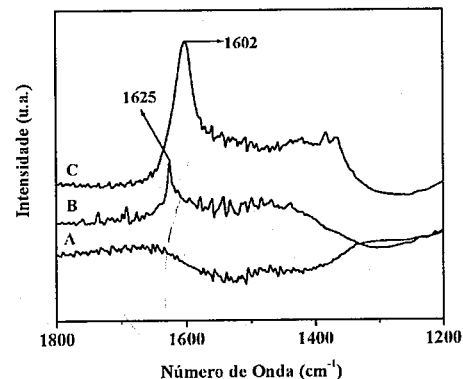


Figura 5. Infravermelho *in situ* da reação para o catalisador 7Cu/Mg-Al. (A) adsorção de metanol; (B) Adsorção de amônia e (C) reação *in situ* a 623 K.

Seletividade Parcial

A seletividade parcial entre as aminas foi definida como sendo a fração molar de cada amina pelo somatório das frações molares das aminas formadas. Para os dois

catalisadores estudados, os resultados obtidos nos testes catalíticos indicaram que a monometilamina (MMA) foi a única amina formada em todas as condições experimentais exploradas. Deste modo, a performance dos catalisadores foi comparada em função do rendimento em MMA.

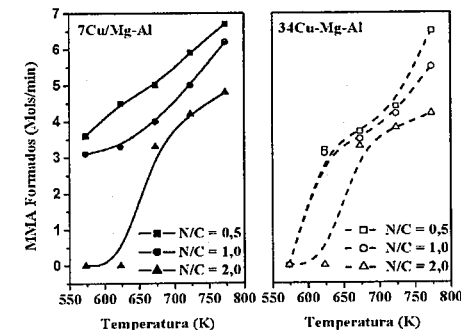


Figura 6. Rendimentos em MMA obtidos nos testes catalíticos nas diferentes condições estudadas.

A análise da Figura 6 indica que o aumento da temperatura de reação aumentou o rendimento em MMA. A formação preferencial da MMA, em relação à DMA e à TMA, foi associada à presença de sítios ativos com fraca força ácida, nos quais haveria uma rápida dessorção das moléculas MMA formadas, impedindo, com isso, a formação das outras metilaminas (DMA e TMA) por reações consecutivas, como proposto no esquema da Figura 4. Estes resultados concordam com os reportados por Carja et al. (6) no que diz respeito ao favorecimento à formação da MMA com o aumento da temperatura, mas divergem com relação à não formação de DMA e TMA, cuja presença foi reportada pelos autores ao estudarem catalisadores derivados de compostos tipo hidrotalcita modificados com Cu ou Fe.

O efeito da razão N/C na corrente de alimentação sobre o rendimento em MMA foi o oposto ao observado sobre a atividade catalítica nos dois catalisadores estudados. O excesso de amônia provocou o decréscimo no rendimento da MMA formada. Baseando-se no esquema reacional da síntese de metilaminas, o excesso de amônia (N/C = 2,0) na alimentação deveria favorecer o contato entre os reagentes, por aumentar a quantidade de amônia adsorvida. Assim, atribui-se o decréscimo do rendimento à formação de subprodutos nitrogenados. Muito embora limitações analíticas não tenham permitido a identificação dos mesmos, a sua formação pode ser proposta a partir da comparação dos tempos de retenção de padrões cromatográficos correspondentes a possíveis produtos da reação (parafinas, alcifinas, álcoois, éteres, ésteres e ácidos carboxílicos) com os dos picos não identificados.

Uma outra observação importante é que o aumento do teor metálico não influenciou significativamente o rendimento a altas temperaturas (673-773K).

Estabilidade catalítica

Os testes de estabilidade catalítica foram realizados por 24 h, com as seguintes condições experimentais: 773K, pressão atmosférica e N/C = 1. Os resultados encontrados estão mostrados na Figura 7. De acordo com a literatura, o processo de desativação de catalisadores a base de cobre pode acontecer de duas maneiras: formação de coque na superfície do catalisador ou formação de nitretos de cobre superficiais gerados pelo fenômeno de desproporcionamento das metilaminas. Nas condições experimentais utilizadas (773 K), pode-se descartar a segunda hipótese, já que Baiker et al. (9), estudando as reações de desproporcionamento das metilaminas, comprovaram que em temperaturas superiores a 600 K ocorre a decomposição dos nitretos de cobre em atmosfera de nitrogênio.

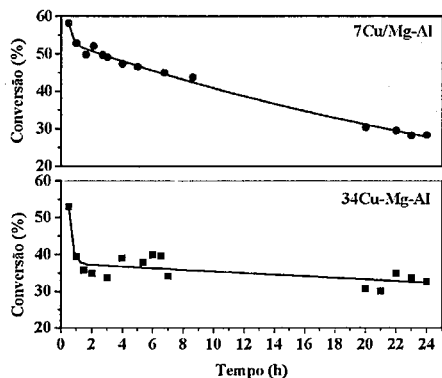


Figura 7. Estabilidade catalítica na reação de aminação do metanol para os catalisadores em estudo.

A análise das curvas de desativação indica, para o catalisador 7Cu/Mg-Al, uma desativação mais significativa na primeira hora, seguida por um decréscimo contínuo e constante no período subsequente. Após 24h, observa-se uma queda na atividade em torno de 50%. No caso do catalisador 34-Cu-Mg-Al, a maior parte da desativação observada ocorreu nas duas primeiras horas (cerca de 35%), sendo notado a partir daí um decréscimo suave na atividade catalítica. Após 24h, a atividade residual foi cerca de 55% da observada no início da reação. Esses resultados se mostraram contrários aos obtidos por Carja et al. (6), que não verificou perda da atividade durante oito horas de reação. A desativação ocorrida foi atribuída à formação de coque na superfície externa do catalisador, uma vez que se observou o aparecimento de hidrocarbonetos C3-C5 (etano, eteno,

propano, propeno, butano, pentano) que são possíveis precursores de coque.

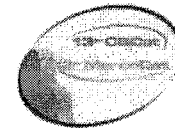
Em relação a maior estabilidade do sistema 34Cu-Mg-Al, esta pode ser relacionada à menor densidade de sítios ativos presentes, diminuindo a probabilidade para formação de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, a formação de coque.

Conclusões

A investigação das propriedades ácidas dos catalisadores estudados por TPD-NH₃ e TPD-CH₃OH, indicou que o aumento do teor de cobre levou à diminuição da densidade de sítios ácidos, que eram fundamentalmente do tipo Lewis. Ambas as amostras se mostraram ativas na reação de síntese de metilaminas a partir de metanol e amônia. Entretanto, foi observada a formação de subprodutos indesejáveis, cuja produção foi favorecida pelo aumento da temperatura e da razão N/C. O fato de MMA ter sido a única metilamina formada foi atribuído à fraca força ácida dos sítios ativos dos catalisadores. O rendimento em MMA foi maximizado pelo aumento da temperatura e pela redução da razão N/C. O teor metálico pouco interferiu na atividade e seletividade catalíticas. Entretanto, maiores teores de cobre proporcionaram uma tendência de estabilização catalítica após 2 h de reação. O processo de desativação foi relacionado à presença de coque na superfície catalítica.

Referências Bibliográficas

1. M. H. O. Nunes, V. T. Silva e M. Schmal, *Catal. Let.* **2004**, *97*, 1.
2. K. S. Hayes *Applied of Catalysis A: General* **2001**, *221*, 187.
3. M. C. Ilao, H. Yamamoto e K. Segawa *J. Catal.* **1996**, *161*, 20.
4. M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García e F. J. López-Garzón *Appl. Catal. A*, **2002**, *224*, 239.
5. S. M. Auer, S. V. Gredig, R. A. Köppel *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *141*, 193.
6. G. Carja, R. Nakamura H. e Niiyama *Appl. Catal. A* **2002**, *236*, 91.
7. A. C. C. Rodrigues, C. A. Henriques e J. L. F. Monteiro, in *Actas XVIII Simpósio Iberoamericano de Catálisis*, Porlamar, Venezuela, Setembro, 2002, p.2009.
8. E. Jobson e A. Baiker *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1131.
9. A. Baiker e M. Maciejewski *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, *80*, 2331.



Síntesis de precursores de catalizadores cobre-cerio usados en la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂.

Matías Jobbagy¹, Betina Schönbrod², Fernando Mariño², Graciela Baronetti², Miguel Laborde².

¹ INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón II, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina.

² Laboratorio de Procesos Catalíticos / Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires. Pabellón de Industrias, Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires, Argentina. baroneti@di.fen.uba.ar

Resumo-Abstract

En este trabajo se explora el método de la urea para la preparación de catalizadores de CuO-CeO₂. Las soluciones conteniendo 0.5 mol dm⁻³ de urea, Ce(NO₃)₃ y Cu(NO₃)₂ se envejecieron a 363 K durante 5 h para alcanzar una precipitación cuantitativa en la forma de micropartículas esféricas amorfas de carbonato básico de Ce (III)-conteniendo Cu(II), alcanzando un grado de sustitución cercano al 45% de iones Cu(II). Se reporta la naturaleza del sólido puro de Ce(III) y los límites de segregación de las fases puras de Cu(II). Luego de un tratamiento térmico moderado (T= 723 K) en atmósfera de aire de los sólidos sintetizados es posible obtener nano-CeO₂. Los precursores de los óxidos se caracterizaron mediante DRX, SEM y EDS.

The urea method is explored for the preparation of CuO-CeO₂ catalysts. Solutions containing 0.5 mol dm⁻³ urea, Ce(NO₃)₃ and Cu(NO₃)₂ where aged at 363 K for 5 h, to achieve a quantitative coprecipitation in the form of amorphous Cu(II)-containing Ce(III) basic carbonates spherical microparticles, achieving a degree of substitution close to 45% in Cu(II) ions. The nature of the pure Ce(III) solid and the limits of segregation of Cu(II) pure phases are also reported. Upon mild thermal treatment under air atmosphere, i.e., T = 723 K powders are readily converted into nano-CeO₂. The formed mixed precursors are characterized by powder XRD, SEM and EDS.

Introducción

Las pilas combustibles de membrana polimérica (PEMFC por su sigla en inglés) han sido ampliamente estudiadas durante las últimas 2 décadas, ya sea para su aplicación en fuentes móviles o estacionarias. El hidrógeno puro es el combustible ideal para las PEMFC, sin embargo no hay hasta el momento una tecnología de almacenamiento de hidrógeno que garantice una aceptable autonomía en el caso de los vehículos. Una alternativa razonable es la producción de H₂ a bordo, utilizando reformado, oxidación parcial o reformado autotérmico de hidrocarburos o alcoholes. En cualquier caso, la mezcla obtenida contiene cantidades significativas de CO que envenena el electrocatalizador de dichas pilas. La corriente de H₂ que se alimenta a las mismas no debe contener más de 30 ppm de CO. La oxidación selectiva o preferencial de CO (CO PROX) es el método más directo y menos costoso que se conoce en

la actualidad para obtener una corriente de H₂ de la pureza requerida. Dicha reacción ha sido ampliamente estudiada sobre catalizadores a base de metales nobles (1-3) aunque el alto costo de los metales preciosos ha impulsado la búsqueda de catalizadores alternativos. En particular, se ha encontrado que el sistema catalítico CuO-CeO₂ es muy activo y selectivo para la oxidación de CO en presencia de grandes cantidades de H₂ (4-7). Además, este sistema binario se ha estudiado para otros procesos como reducción de SO₂ (8) o NO_x (9).

Dos estrategias típicas se han desarrollado para la obtención de catalizadores de CuO-CeO₂. Una de ellas es la deposición de Cu(II) por impregnación en partículas preformadas de CeO₂. Otra es la coprecipitación de sales de Ce(III) y Cu(II) en condiciones básicas. La oxidación del Ce(III) puede alcanzarse durante la precipitación (10) o durante el tratamiento térmico de los precursores mixtos para obtener los correspondientes óxidos mixtos de CuO-CeO₂. La síntesis de hidróxidos mixtos de Cu(II)

y Ce(III) es comúnmente alcanzada por precipitación heterogénea con amoníaco (1) u otra base (11, 12), siendo la inhomogeneidad durante la formación de los sólidos, inherente a este tipo de procedimiento. Mas aún, un exceso de amoníaco, puede promover una severa disolución de Cu(II), afectando tanto el rendimiento de la precipitación así como la estequiometría deseada del sólido (13). A fin de evitar estas limitaciones, la precipitación homogénea con urea, ofrece un método alternativo y reproducible para la obtención de precursores mixtos (14). Si bien este método ha permitido la obtención de precursores Ce(III-IV)-Cu(II) (15), el propósito de este trabajo es evaluar las posibilidades y limitaciones de este método, realizando un detallado estudio de la (co)precipitación de los precursores mixtos Cu(II)-Ce(III) durante la hidrólisis térmica de la urea. Se realiza un estudio de las características texturales, químicas y estructurales de los precursores de los óxidos mixtos.

Experimental

Materiales.

Se preparan soluciones madres de nitrato de Ce(III) y nitrato de Cu(II) (1 mol dm⁻³, cada una) disolviendo Ce(NO₃)₃·6H₂O and Cu(NO₃)₂·3H₂O en H₂O destilada, respectivamente, y filtradas a través de filtro de 0.2 μm.

Procedimiento

Los precursores se prepararon envejeciendo soluciones mixtas conteniendo urea-cobre(II)-cerio(III) a 363 K por distintos períodos de tiempo. En todos los casos, las concentraciones totales de urea y metal total (i.e., [Ce(III)]₀ + [Cu(II)]₀) se mantuvieron constantes en 0.5 mol dm⁻³ and 5.0 · 10⁻² mol dm⁻³, respectively, y el pH inicial se fijó en 5.0 por adición de NH₃. La relación Cu(II) a metal total, X = [Cu(II)]₀/([Ce(III)]₀ + [Cu(II)]₀), se varió entre 0 y 0.6. Las muestras se denominan CeCuX, donde X es el porcentaje nominal de Cu(II). Típicamente, los ensayos de precipitación se realizaron del siguiente modo: las soluciones de partida se prepararon mezclando las cantidades adecuadas de soluciones madres, urea sólida y agua para obtener las concentraciones deseadas de los reactantes. Las alícuotas se colocaron en frascos de PP de 150 cm³ en un baño termostático operando a la temperatura de trabajo. Luego de intervalos de tiempo prefijados, los frascos se colocaron en baño de hielo para detener la reacción. Los sólidos precipitados se filtran, lavan tres veces con agua fría y se secan a temperatura ambiente. Las soluciones sobrenadantes se almacenan para análisis químico, se mide pH utilizando un electrodo de vidrio, y se determinan Cu(II) y Ce(III) por espectrometría de absorción atómica.

Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) utilizando una radiación Cu Kα (λ=1.5406Å) y por SEM-EDS.

Resultados y Discusión

Precipitación homogénea.

A fin de encontrar el máximo rendimiento de la precipitación a 363 K, se registraron los cambios de pH, así como la fracción remanente de cada catión metálico en solución para el sistema mixto CeCu10. En la figura 1a, se compara la evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para el sistema mixto CeCu10 con el simple CeCu0. En ambos casos, durante las primeras dos horas de envejecimiento, el proceso de precipitación consume la base debida a la descomposición de la urea, fijando el pH en un valor cercano a 5.6 en el caso de CeCu10 y 5.4 para CeCu0. Luego de 5 h de hidrólisis de urea, finaliza la precipitación masiva y el pH alcanza una condición básica hasta el límite superior de 9.18 impuesto por el buffer NH₄⁺/NH₃. La figura 1b muestra las fracciones de Cu(II) y Ce(III) remanentes en solución durante el envejecimiento, para el sistema CeCu10, siendo la precipitación de ambos cationes eventos simultáneos, pero los iones Cu(II) precipitan a una velocidad ligeramente mayor a la de los iones Ce(III).

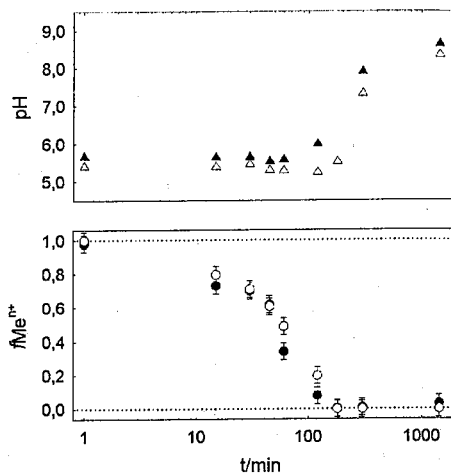


Figura 1. (a) Evolución del pH con el tiempo de envejecimiento para la muestra CeCu0 (triángulos vacíos) y para la muestra CeCu10 (triángulos llenos). (b) Fracciones de metal remanentes en solución vs tiempo de envejecimiento para la muestra CeCu10 Ce(III) (círculos vacíos) y Cu(II) (círculos llenos).

Se ha reportado que la precipitación de iones Cu(II) en condiciones similares pero en ausencia de Ce(III) fija el pH en un valor cercano a 6.2, sugiriendo que en el presente caso una fase mixta menos soluble controla la solubilidad, en lugar de las fase puras de Cu(II)

reportadas (17). Mas aún, la coprecipitación heterogénea de Cu(II) y Ce(III) debido a la adición de Na₂CO₃, fija el pH en valores menores que 6.00 (18).

Naturaleza de los sólidos

En la Figura 2 se muestran los patrones de DRX obtenidos para las muestras CeCuX, variando X de 0 a 60. La solución pura de Ce(III) envejecida a 363 K precipita en la forma de Ce₂O(CO₃)₂·H₂O monoclinico bien cristalizado. (19, 20). Los sistemas mixtos CeCu10-40 son amorfos pero para las muestras CeCu50-60, se detectan dos picos agudos centrados a 12.7° y 25.7°

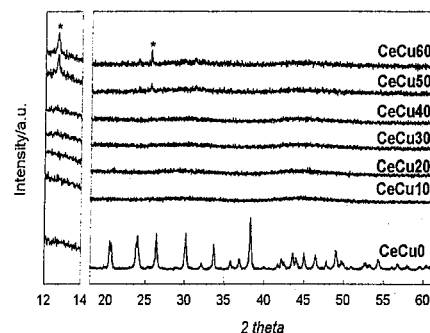


Figura 2. Patrones de DRX de las muestras de CeCuX (0 ≤ X ≤ 60). Las reflexiones del nitrato básico de Cu(II) están indicadas como (*).

Estas señales pueden asignarse a las reflexiones 001 y 002 del nitrato básico laminar de Cu(II) (21), mientras que las bajas señales a 17.6, 24.1 y 31.2° indican trazas de Cu₂CO₃(OH)₂ (malaquita). La preponderancia de Cu₂NO₃(OH)₃ frente a hidróxidos puros o carbonatos básicos obedece a la mayor concentración de nitrato empleada en este caso (22). Se descarta la presencia de un hidróxido doble laminar, Ce_{1-x}Cu_x(OH)₂(CO₃)_{1/2}·nH₂O debido a la ausencia de las principales reflexiones interlaminares 003 y 006.

En la Figura 3 se muestran las observaciones por SEM de los precursores CeCu0 y CeCu10-40 envejecidos 5 h, donde se aprecian notables diferencias. En el primer caso, la muestra consiste en elipsoides de longitud 3-5 μm y diámetro 0.5 μm, mientras que en el segundo caso, son partículas esféricas en el rango de 0.2-2 μm. Una inspección detallada utilizando microsonda EDS indicó que las partículas esféricas más grandes son sólo ligeramente más ricas en Ce(III) que las más pequeñas. Teniendo en cuenta los resultados de DRX, la forma esférica de las partículas mixtas no es sorprendente ya que es característica de los sólidos básicos mixtos obtenidos por el método de la urea, como por ejemplo los

carbonatos básicos mixtos de Ce(III)-Y(III) (23) o Ce(II)-Gd(III) (24).

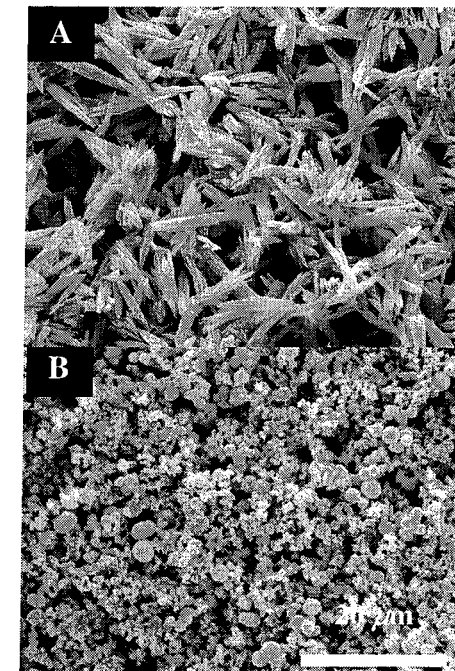


Figura 3. Fotografías SEM de las muestras: CeCu0 (A) y CeCu20 (B).

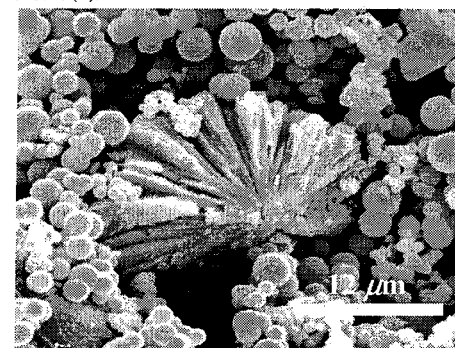


Figura 4. Fotografía SEM de la muestra CeCu60. En el centro se observan cristales segregados ricos en Cu(II).

Considerando el grado de cristalización alcanzado por la muestra CeCu0, el mecanismo de formación de las fases mixtas probablemente involucra un proceso de adsorción-precipitación superficial (25-27) de iones Cu(II) sobre las partículas de Ce(III) recién formadas,

impidiendo el proceso de maduración y manteniendo al precursor sólido amorfo (28).

Finalmente, para las muestras CeCu50-60, las partículas mixtas esféricas coexisten con una menor fracción de grandes partículas cristalinas, tal como puede observarse en la Figura 4 para la muestra CeCu60; los datos de EDS indican que únicamente iones Cu(II) constituyen estas últimas, en concordancia con los datos de DRX. Para la muestra CeCu50, el límite de sustitución de Cu(II) dentro de las partículas amorfes es de 45%.

El efecto de envejecimiento también fue analizado mediante medidas de SEM-EDS para las muestras de CeCu10 y CeCu30. El contenido de Cu(II) en función del tiempo se presenta en la Figura 5.

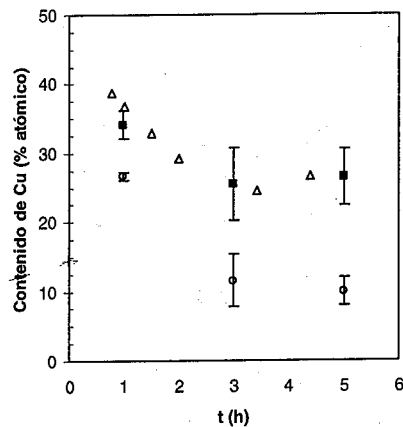


Figura 5. Contenido de cobre de los cristales (analizado por SEM-EDS) en función del tiempo de envejecimiento para las muestras CeCu10 (o) y CeCu30 (■). Comparación con resultados obtenidos para el sistema Cu-Gd (Δ), ref. (24).

Los resultados obtenidos para la muestra CeCu10 están de acuerdo con las medidas realizadas en solución. Luego de 1h, las partículas son más ricas en Cu(II), siendo este comportamiento extensivo a la muestra de CeCu30, aunque de manera menos marcada. Este comportamiento también se encontró en observaciones por SEM de otros sistemas de óxidos mixtos, tal como se muestra en la Figura 5 para el sistema Cu(II)-Gd(III) (24).

Conclusiones

Este trabajo demuestra que es posible obtener precursores mixtos de Cu(II)-Ce(III) por el método de la urea. La precipitación cuantitativa de ambos cationes, en la forma de micro partículas esféricas de carbonatos

básicos amorfos, se logra en el término de 5 horas, a 363 K. Para contenidos del 50% en Cu(II), el precipitado evoluciona a la segregación de partículas cristalinas de sales básicas de Cu(II).

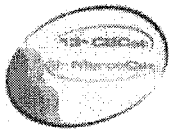
Agradecimientos

Al Dr. Miguel Blesa UAQ-CNEA por el acceso al SEM-EDAX A la Universidad de Buenos Aires, CONICET y la ANPCYT por el soporte económico de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. S. Oh, R.J. Sinkevitch, *J. Catal.* **1993**, *142*, 254.
2. F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez, *Appl. Catal. B* **2004**, *54*, 59.
3. M. Haruta, *Catal. Today*, **1997**, *36*, 153.
4. S. Kandoi, A. Gokhale, L. Grabow, J. Dumesic, M. Mavrikakis, *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 93.
5. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* **1995**, *153*, 304.
6. J. Xiaoyuan, L. Guanglie, Z. Renxian, M. Jianxin, C. Yu, Z. Xiaoming, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *173*, 208.
7. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Appl. Catal. A* **2003**, *244*, 155.
8. W. Liu, C. Wadia, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Catal. Today* **1996**, *28*, 391.
9. P. Bera, S.T. Aruna, K.C. Patil, M.S. Hegde, *J. Catal.* **1999**, *186*, 36.
10. P.G. Harrison, F.J. Allison, W. Daniell, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 499.
11. P. Zimmer, A. Tschöpe, R. Birringer, *J. Catal.* **2002**, *205*, 339.
12. W.J. Shen, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, *Catal. Lett.* **2002**, *83*, 33.
13. P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Azalee, W. Daniell, D. Goldfarb, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3715.
14. G.J.A.A. Soler Illia, M.Jobbágy, R.J. Candal, A.E. Regazzoni; M.A. Blesa, *J. Dispersion Sci. Tech.* **1998**, *19*, 207.
15. L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. A* **1998**, *171*, 13.
16. W. Liu, Q. Fu, M.F. Stephanopoulos, *Catal. Today* **2004**, *93*, 241.
17. G.J.A.A. Soler Illia,., PhD. Thesis, Universidad de Buenos Aires, 1998.
18. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, *Catal. Lett.* **2001**, *73*, 33.
19. E. Matijevic, W.P. Hsu, *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 506.
20. H-C. Wang, C-H. Lu *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 783.
21. M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1209.
22. R.J. Candal, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 657.

23. B. Aiken, W.P. Hsu, E. Matijevic, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, *71*, 845.
24. R.J. Candal, A. E. Regazzoni, M.A. Blesa, *Colloids. Surf. A* **1993**, *79*, 191.
25. J.L. Paulhiac, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11602.
26. J-B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec, O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11471.
27. S.N. Towle, J.R. Bargar, G.E. Jr. Brown, G.A. Parks, *J. Colloid Interf. Sci.* **1997**, *187*(24), 62.
28. G.J.A.A. Soler Illia, R.J. Candal, A.E. Regazzoni, M. Blesa, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 184.



USO DE COMPOSTOS HETEROGÊNEOS METÁLICOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

Frederique R. Abreu¹, Melquizedeque B. Alves¹, Caio C. S. Macêdo¹, André P. Tavares¹, Luiz F. Zara², Joel C. Rubim¹ and Paulo A. Z. Suarez¹.

¹Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70919-970, Brasília-DF, Brsil. psuarez@unb.br

²Universidade Católica de Brasília, Brasília-DF, Brasil

Resumo-Abstract

São descritas neste trabalho as preparações de catalisadores sólidos obtidos pelo suporte de óxido de zinco e estanho sobre alumina. Foi observado que os materiais preparados são ativos na reação de transesterificação de óleo de soja com diferentes álcoois. Foi também observado que os catalisadores podem ser recuperados no final da reação e reutilizados sem perdas nas suas atividades catalíticas.

It is reported here some attempts in order to develop a multi-phase catalytic systems actives for vegetable oils alcoholysis based upon tin oxide and zinc oxide supported in alumina. It was observed that catalysts studies are active for soybean oil alcoholysis using different alcohols. It was also observed that it is possible to recover the catalysts in the end of the reaction and reuse them without any lost in their activities.

Introdução

Diversos estudos têm sido feitos visando o desenvolvimento de sistemas alternativos que minimizem os problemas relativos às etapas finais de purificação do biodiesel. Deste modo, trabalhos que investigam a transesterificação de óleos vegetais utilizando condições não catalíticas podem ser facilmente encontrados [1-4]. Contudo, a maior parte destes sistemas considerados "não catalíticos" é, de fato, catalisada pelos metais da superfície do reator [1].

Por outro lado, o uso de sistemas catalíticos multifásicos é visto como uma das possibilidades mais atraentes para a solução destes problemas. Neste sentido, hidróxidos, carbonatos, óxidos e alcóxidos de diversos metais representativos dos grupos 1, 2, 12, 13, 14 e 15 estão sendo empregados como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação [5-7]. Estes catalisadores são ativos para álcoois de alto peso molecular, atingindo conversões acima de 95 % em sistemas onde nem catalisadores alcalinos nem ácidos funcionam [6], com a vantagem de não produzirem corrosão ou emulsão, facilitando assim a separação dos produtos obtidos. Entretanto, quando comparados com os tradicionais, estes catalisadores apresentam baixas atividades, tanto para metanólise quanto para a etanólise.

Este decréscimo nas atividades ocorre devido a problemas de difusão, uma vez que estes meios heterogêneos se comportam como sistemas trifásicos (óleo/metanol/catalisador) [5-7].

Neste sentido, estudou-se a alcoólise do óleo vegetal na presença de alquilguanidinas suportadas em polímeros orgânicos como clorometilato poliestireno e p-(6-bromohexil) poliestireno [8]. Apesar alguns desses sistemas apresentarem conversões reacionais interessantes (acima de 95 %) a 70 °C, a lixiviação da amina e a protonação irreversível do catalisador causaram uma rápida desativação destes sistemas catalíticos, inviabilizando sua reciclagem. Dentro da mesma linha de trabalho, um outro estudo propôs o uso de faujasitas modificadas, onde íons de Na⁺ foram trocados por Cs⁺ e hidrotalcita comercial (KW2200) como catalisadores [9]. Observou-se que na presença destas faujasitas usando uma alta razão metanol/óleo (ca. 275) em 22 horas sob refluxo, a alcoólise atingiu 70 % de conversão, enquanto apenas 34 % foi alcançada quando se usou hidrotalcita nas mesmas condições. Outro grupo fez uso de titânio e zeólitas de titânio e alumínio como catalisadores para a mesma reação [10]. Usando as zeólitas comerciais ETS-4 e ETS-10, os autores afirmam ter alcançado conversões de 85 % e 52

%, respectivamente, a 220 °C em 1,5 horas de reação. Fazendo o uso de carbonato de cálcio como catalisador [6], alcançou-se, em 18 minutos de reação conversões acima de 78 % e 95 % a 240 °C e 260 °C, respectivamente, para a etanólise do óleo de soja. Um fato a ser remarcado é que, com exceção feita à um único estudo encontrado na literatura [8], foram necessárias temperaturas acima de 200 °C para que conversões maiores que 90 % fossem obtidas.

Neste trabalho é mostrado o uso de óxidos mistos do tipo (Al₂O₃)_x(SnO)_y(ZnO)_z como catalisadores na metanólise do óleo de soja. Além disto estudou-se o comportamento catalítico dos óxidos mistos na alcoólise do óleo de soja com diferentes álcoois (etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, terc-butanol e ciclohexanol).

Experimental

Reagentes

Foram utilizados reagentes de grau analítico, comprados de marcas tradicionais (Aldrich, Milwaukee, WI, Merck e Acros) e usados como recebidos, sem qualquer purificação. O óleo de soja refinado foi adquirido da Bunge, (Gaspar - SC) e usado, também, como recebido.

Preparo (Al₂O₃)_x(SnO)_z (1)

Duas soluções aquosas, uma contendo cloreto de estanho (II) (1,128 g, 5 mmol) e outra nitrato de alumínio (7,502 g, 20 mmol) foram lentamente adicionadas sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75 M composta de carbonato e hidróxido de sódio.

A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 30 min e então, deixada sob refrigeração durante 12 h. O precipitado resultante foi separado por filtração, lavado algumas vezes com água destilada e seco em dessecador a vácuo sobre sílica gel. Finalmente, o sólido lavado foi ativado termicamente a 400 °C por 2 h.

Preparo do (Al₂O₃)_x(ZnO)_z (2)

O sólido (2) foi preparado usando um procedimento similar ao descrito para (1), usando sulfato de zinco (1,437 g, 5 mmol) e nitrato de alumínio (7,502 g, 20 mmol).

Preparo do (Al₂O₃)₃

Uma solução aquosa contendo nitrato de alumínio (7,502 g, 20 mmol) foi lentamente adicionada sob agitação magnética a uma solução tampão aquosa 0,75 M de carbonato e hidróxido de sódio.

A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 30 min e então, deixada sob refrigeração durante 12 h. O precipitado resultante foi separado por filtração, lavado algumas vezes com água destilada e seco em dessecador a vácuo sobre sílica gel. Finalmente, o sólido lavado foi ativado termicamente a 400 °C por 2 h.

Espectroscopia de emissão ICP

As quantidades de estanho, zinco e alumínio presente nos sólidos foram determinadas por espectroscopia de emissão ICP usando um usando um espectrômetro de emissão atômica acoplado com plasma induzido modelo Varian Liberty RL Series II (ICP-AES), com fluxo de argônio de 15 L.min⁻¹.

Área superficial (BET)

As áreas superficiais dos sólidos foram obtidas pelo método BET utilizando um analisador "Micromeritics" modelo ASAP-2010. As isotermas foram obtidas pela adsorção de N₂ a 77,30 K.

Determinação da acidez

A acidez superficial dos catalisadores foi determinada pelo método de indicadores de Hammett [11], usando azul de bromotimol, amarelo de metila e cristal violeta sob atmosfera de nitrogênio. As três soluções de indicadores foram preparadas dissolvendo 0,2 mg de cada corante em tetracloro de carbono recém destilado (100 mL). Todos os sólidos (0,1 g) foram analisados, sob atmosfera de nitrogênio, pela sua dissolução nas soluções de indicadores (5 mL). As nove misturas foram tituladas usando uma solução a 0,05 M de n-butilamina dissolvida em tetracloro de carbono.

Espectroscopia FT-IV e FT-Raman

Os espectros de reflectância difusa no infra vermelho (DRIFT) e Raman foram obtidos em um interferômetro Brucker Equinox 55 a partir de amostras sólidas trituradas. Os sinais Raman foram coletados por meio de retroespalhamento geométrico e obtidos por um detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido. Os espectros de absorção no infra vermelho (FT-IR) foram armazenados no modo Kubelka-Munk e são uma média de 32 varreduras em uma resolução espectral nominal de 4 cm⁻¹. Cada espectro Raman é a média 128 varreduras em uma resolução espectral nominal de 8 cm⁻¹.

Experimentos catalíticos

A alcoólise de 10,0 g de óleo de soja, utilizando 1,5 g de álcoois com diferentes cadeias alquílicas, foi realizada na presença de 0,5 g dos sólidos (1), (2) ou (3). As misturas reacionais foram mantidas em um reator batelada, com volume de 50 mL, sob refluxo suave (aproximadamente 80 °C) e agitação magnética pelo tempo desejado. O produto obtido foi lavado três vezes com água destilada e os ésteres recuperados foram analisados por cromatografia gasosa (CG) em um equipamento Shimadzu GC-17A, equipado com detector FID com uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042 50 m, 0,15 mm de diâmetro interno e filme de espessura 0,2 µm), trabalhando entre 80 °C e 180 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando acetato de etila (0,1 g) como padrão interno.

Resultados e Discussão

Os sólidos (1) e (2) foram preparados usando-se o método de coprecipitação [12]. Verificou-se, pela análise ICP-AES, que as quantidades de estanho, zinco e alumínio presente nos catalisadores estão em concordância com a composição teórica (Tabela 1).

Tabela 1 - Análise química da composição dos catalisadores $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) por ICP-AES.

Catalisador	Al	Sn	Zn
(1)	8,13	1,87	-
(2)	8,00	-	2,0

As áreas superficiais de (1), (2) e (3) foram determinadas pelo método BET. Com base nos resultados da Tabela 2, pode-se observar que a área superficial aumenta quando o zinco é utilizado no lugar do estanho. O resultado obtido para (3), 142,35 m².g⁻¹ está em perfeito acordo com os normalmente obtidos para a alumina comercial que é de cerca de 150 m².g⁻¹.

Tabela 2 - Área superficial BET para os sólidos $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1), $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) e Al_2O_3 (3)

Catalisador	Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)
(1)	12,54
(2)	82,42
(3)	142,35

Pelo método de indicadores de Hammett encontrou-se, que os H₀ dos sólidos $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1), $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) e Al_2O_3 (3) estão entre 4 e 6. A ordem de acidez superficial para os sólidos é de (3) > (1) > (2).

Na Figura 1 são mostrados os espectros de reflectância difusa no infravermelho (DRIFT) dos sólidos (1), (2) e (3). Em geral, as aluminas apresentam um conjunto de três bandas de absorção na região do estiramento OH, ν(OH), na região do infravermelho [13-16]. Na Tabela 3 estão apresentadas as principais bandas observadas nesta região para algumas aluminas e para os sólidos (1) e (3).

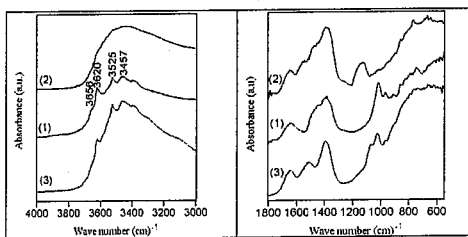


Figura 1 - Espectros DRIFT dos sólidos $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1), $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) e Al_2O_3 (3).

Tabela 3 - Números de onda de bandas observadas, em espectros de absorção no infravermelho, na região espectral correspondente ao modo de estiramento OH, para algumas amostras à base de alumina.

$\alpha-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	Al_2O_3 (3)	$(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1)
3798	3732	3656 (sh)	3656 (sh)
3740	3699	3620	3620
3677	3549	3525	3525

O modo de maior número de onda (3798 ou 3732 cm⁻¹) corresponde a grupos OH terminais, o modo intermediário (3740 ou 3699 cm⁻¹) corresponde a grupos OH ponte. As bandas observadas para números de onda menores que 3600 cm⁻¹ são atribuídos a grupos OH em diferentes sítios da superfície [16]. Estes modos são muito sensíveis à geometria local e à presença de outros átomos incorporados ao retículo. Deve-se destacar que o espectro DRIFT do $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) revela as mesmas absorções do Al_2O_3 (3), ou seja, a presença de SnO na amostra não altera significativamente a estrutura da alumina, no que diz respeito aos grupos OH. Já para a amostra $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) que contém ZnO estas absorções praticamente não são observadas.

Aluminas também apresentam bandas de absorção em ca. 1620 cm⁻¹ e abaixo de 900 cm⁻¹ [17]. Os espectros DRIFT do $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) mostram absorções bem nítidas em ca. 1640, 1511, 1390, 1069 e 1023 cm⁻¹. Com exceção da banda em 1640 cm⁻¹, a qual se deve ao modo de deformação, ν(OH), da água adsorvida no material, as demais se devem a presença de carbonato na amostra. Os sólidos $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) contêm SnO ou ZnO em proporções de 20 %. No entanto, comparando-se os espectros DRIFT destas amostras com os espectros de absorção no infravermelho para SnO e ZnO, nenhuma das bandas observadas na Figura 1 pode ser atribuída à presença destas espécies. Não foi encontrada na literatura nenhuma referência específica sobre o espectro de absorção no infravermelho de SnO. A única referência encontrada diz respeito ao estudo da formação de vidros dopados de SnO/NaPO₃ [18]. Amostras contendo 45 % SnO e 55 % NaPO₃ apresentam algumas bandas em 544, 978 e 1190 cm⁻¹, as quais não foram observadas no espectro DRIFT do $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1). Deve-se destacar que nenhuma banda de absorção foi observada na região entre 1200 e 1700 cm⁻¹. No caso do ZnO, os espectros de absorção deste material apresentam bandas em ca. 440 e 530 cm⁻¹ [19], região a qual não se teve acesso. Por outro lado, Music et al. [19], estudando a obtenção de ZnO a partir de $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ observaram a formação de carbonato básico de zinco, com bandas nas regiões entre 1300 e 1700 cm⁻¹.

Foi também realizado um estudo por espectroscopia FT-Raman dos sólidos (1), (2) e (3). As aluminas só apresentam sinais de intensidade apreciável para temperaturas entre 1050 °C e 1250 °C [20]. Na temperatura ambiente, a alumina só apresenta um fundo intenso na região entre 100 e 2000 cm⁻¹, não apresentando nenhuma estrutura [20], o qual foi verificado para os sólidos estudados. O espectro correspondente ao Al_2O_3 (3) só apresenta uma banda fraca em ca. 1050 cm⁻¹. O espectro Raman do SnO puro apresenta bandas em 113, 211 e 260 cm⁻¹ [21]. Cálculos mecânico-quânticos mostram que além destas bandas,

observadas experimentalmente, outra banda é esperada entre ca. 460 e 490 cm⁻¹ [22]. Nenhuma dessas bandas são observadas para o sólido SnO em sua composição. Possivelmente, a banda observada em ca. 540 cm⁻¹ possa estar associada à presença de SnO na amostra. O espectro Raman do ZnO puro apresenta diversas bandas, em 331, 383, 410, 438, 540, 584, 660, 776, 987, 1101 e 1154 cm⁻¹, sendo a banda em 438 cm⁻¹ a de maior intensidade [23], dominando o espectro. Como mostra o espectro correspondente ao $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2), nenhuma banda Raman é observada em 438 cm⁻¹. Todos os espectros FT-Raman apresentaram bandas em 164 cm⁻¹, 188 cm⁻¹, 705 cm⁻¹ e 1072 cm⁻¹, as quais são características de carbonato. Estes resultados, aliados aos já descritos para os espectros DRIFT, sugerem a presença de uma pequena quantidade de carbonato nas amostras.

Os resultados obtidos por espectroscopia FT-IR e FT-Raman sugerem que os óxidos de zinco e estanho não se encontram apenas suportados sobre a γ-alumina formada. Uma interação real, possivelmente pela incorporação destes óxidos no retículo da alumina, parece descrever melhor estes sólidos.

Transesterificação do óleo de soja

Os principais resultados obtidos para o uso dos catalisadores sólidos (1 e 2) na metanólise do óleo de soja são mostrados na Figura 3. Analisando esta figura pode-se observar que as conversões reacionais variam muito pouco em relação à presença de estanho e zinco contida nos catalisadores $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$. De fato, os 2 sistemas catalíticos alcançaram atividade similar, chegando a conversões ao redor de 80 % a 60 °C em 4 h de reação.

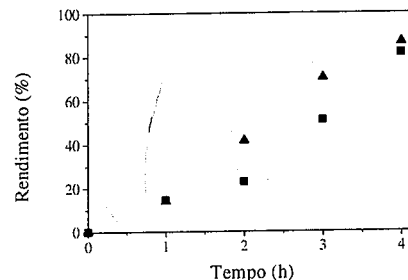


Figura 3 - Produção de metil-ésteres pela transesterificação do óleo de soja na presença de $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (■) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (▲)

Após a reação, os catalisadores foram recuperados, lavados com metanol e secos a 100 °C por 1 h. Após este tratamento, eles foram reutilizados por três vezes sob as

mesmas condições, alcançando conversões similares (Figura 4).

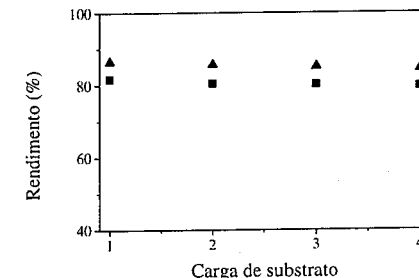


Figura 4 - Conversões de reação para quarto cargas de óleo de soja usando $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (■) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (▲): sólidos frescos (carga 1) e sólidos recuperados (cargas 2, 3 e 4).

Utilizando o mesmo método de preparo dos sólidos obteve-se alumina pura (3, onde Y=Z=0). A metanólise do óleo de soja usando Al_2O_3 (3), como catalisador alcançou uma conversão de 30 % em 4 h nas mesmas condições experimentais usadas para (1) e (2).

Uma vez que os sólidos $(Al_2O_3)_x(SnO)_2$ (1) e $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) tiveram atividade catalítica similar para a metanólise do óleo de soja, (2) foi escolhido para estudar a alcoólise utilizando outros álcoois. Como pode ser observada na Tabela 4, a atividade catalítica são fortemente dependentes da natureza do álcool.

Tabela 4 - Alcoólise do óleo de soja catalisada por $(Al_2O_3)_x(ZnO)_2$ (2) usando diferentes álcoois, com a mesma razão álcool/óleo vegetal/massa de catalisador (10/1,5/0,5).

Entrada	Álcool	Conversão (%) ^a
1	metanol	84,30
2	etanol	28,30
3	n-propanol	1,60
4	iso-propanol	0,20
5	n-butanol	0,07
6	terc-butanol	0,20
7	ciclo-hexanol	4,00

^aPercentagem de ésteres de álcool de cadeia curta após 4 h de transesterificação por massa inicial de óleo vegetal

Confirmando o comportamento obtido em um trabalho anterior onde foram usados catalisadores homogêneos [24], as atividades reacionais diminuíram com o aumento da cadeia carbônica na presença de álcoois lineares, e foram quase nulas na presença de álcoois ramificados.

Conclusões

Os sólidos metálicos do tipo $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ se mostraram ativos para a reação de transesterificação de óleo de soja, usando-se diferentes álcoois. Poucas diferenças de conversão foram notadas pela presença de estanho ou zinco nos sólidos, provavelmente por eles possuírem praticamente a mesma acidez superficial. Demonstrou-se, também, que as atividades catalíticas são maiores quando se utilizam álcoois de cadeia lineares e curtas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAP-DF, FINATEC, DPP-UnB e FINEP-CTPETRO. C. C. M., M. B. A., A. P. T., F. R. A., J.C.R. e P.A.Z.S. eagrudem ao PIBIC-CNPq, PET-MEC e CNPq pelas bolsas.

Referências Bibliográficas

1. Zhang, Y.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M.; *Bioresour. Technol.* **2003**, *89*, 1.
2. Farris, R.D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1979**, *56*, 770.
3. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1986**, *63*, 1375.
4. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.*, **2004**, *92*, 297.
5. Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J.J.; Leporq S.; *U.S. pat.* **5,908,946** **1999**.
6. Filip, V.; Zajic, V.; Smidrkal, J.; *Rev. Fr. Corps Gras* **1992**, *39*, 91.
7. Mittelbach, M.; Tritthart, P.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, *65*, 1185.
8. Dasari, M.A.; Goff, M.J.; Suppes, G.J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 189.
9. Kusdiana, D.; Saka, S.; *Fuel* **2001**, *80*, 693.
10. Saka, S.; Kusdiana, D.; *Fuel* **2001**, *80*, 225.
11. Diasakou, M.; Louloudi, M.; Papayannakos, N.; *Fuel* **1998**, *77*, 1297.
12. Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *J. Mol. Catal A Chem.* **1996**, *109*, 37.
13. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1161.

14. Baynese, C.R.; Hinneken, H.; Martens, J.; *US pat.* **5,508,457** **1996**.
15. Suppes, G.J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J.B.; Mason, M.H.; Heppert, A.J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 139.
16. Abreu, F.R.; Alves, M.B.; Macêdo, C.C.S.; Zara, L.F.; Suarez, P.A. Z.; *J. Mol. Catal A Chem.* **2005**, *207*, 263.
17. Marion, M.C.; Garbowski, E.; Primet, M.; *J. Chem. Soc. Faraday T.* **1991**, *87*, 1795.
18. Hammett, L.P.; Deyrup, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721.
19. Kijenski, J.; Baiker, A.; *Catal. Today* **1989**, *5*, 1.
20. Peri, J.B.; Hannan, R.B.; *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1526.
21. Peri, J.B.; *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 211.
22. Harkness, I.R.; Lambert, R.M.; *J. Catal.* **1995**, *152*, 384.
23. Heracleous, E.; Lemonidou, A.A.; Lercher, J.A.; *Appl. Cat A* **2004**, *264*, 73.
24. Tsuchida, T.; *Solid State Ionics* **1993**, *63*, 464.
25. Bhat, M.H.; Berry, F.J.; Jiang, J.Z.; Rao, K.J.; *J. Non-Cryst. Sol.* **2001**, *291*, 93.
26. Music, S.; Popovic, S.; Maljkovic, M.; Dragevic, D.; *J. Alloy. Compd.* **2002**, *347*, 324.
27. Aminzadeh, A.; Sarikhani-fard, H.; *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 1421.
28. Geurts, J.; Rau, S.; Richter, W.; Schmitte, F.J.; *Thin Solid Films* **1984**, *121*, 217.
29. Koval, S.; Burriel, R.; Stachiotti, M.G.; Castro, M.; Migoni, R.L.; Moreno, M.S.; Varela, A.; Rodriguez, C.O.; *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14496.
30. Wang, R.P.; Xu, G.; Jin, P.; *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 113303.



Utilização de XAS e RMN de ²⁷Al na caracterização de espécies carbadas de molibdênio suportadas em NaH-USY. Angela S. Rocha¹, Victor Teixeira da Silva², Jean G. Eon³, Sônia M. C. de Menezes⁴, Arnaldo C. Faro Jr.^{*1}

¹ Dept. de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900.
* A quem toda correspondência deve ser dirigida. E-mail: farojr@iq.ufrj.br

² Dept. de Engenharia Química, IME, Praça General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22290-270

³ Dept. de Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, CT, Bloco A, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900.

⁴ PETROBRAS. CENPES, Ilha do Fundão, Quadra 7, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900.

Resumo-Abstract

Catalisadores à base de molibdênio carburado suportado em uma zeólita Y dealuminizada parcialmente sódica foram preparados pela decomposição sob fluxo de CH₄/H₂ (20%) de dois precursores obtidos por adsorção da hexacarbonila de molibdênio, contendo 5% e 10% do molibdênio, e de um precursor obtido por impregnação com heptamolíbdate de amônio, contendo 5% do metal. Os materiais obtidos foram testados na hidrogenação do benzeno sob fluxo a 363 K, mostrando diferentes padrões de atividade à pressão atmosférica. Por meio das técnicas de EXAFS e XANES na borda K do molibdênio e RMN de ²⁷Al no estado sólido foi possível verificar a existência de diferentes espécies de molibdênio carburado nos catalisadores. No catalisador contendo 10% de molibdênio foi verificada a formação de partículas de carvão com cerca de 1,8 nm de diâmetro, enquanto no catalisador contendo 5% de molibdênio também preparado por adsorção, as espécies de molibdênio predominantes são compatíveis com a formação de um oxycarbeto dimérico. No catalisador preparado por impregnação tem-se molibdênio sob interação com a alumina extra-rede, na forma de partículas altamente desordenadas de oxycarbeto mistos de molibdênio e alumínio.

Carbided molybdenum catalysts supported on a dealuminated Y zeolite were prepared by carburization under a 20 % methane in hydrogen flow of two precursors obtained by adsorption of molybdenum hexacarbonyl, one containing 5 wt. % and the other 10 wt. % Mo, and a third one prepared by impregnation with aqueous ammonium heptamolybdate, containing 5 wt. % Mo. The three catalysts displayed very distinct behaviors in the benzene hydrogenation reaction at atmospheric pressure and 363 K. Using EXAFS and XANES spectroscopy at the molybdenum K edge and ²⁷Al solid-state NMR spectroscopy, it was shown that different carbided molybdenum species exist in each sample. In the catalyst containing 10 wt. % Mo, formation of molybdenum carbide nanoparticles was observed, with an estimated diameter of 1.8 nm. In the catalyst containing 5 wt. % Mo and prepared by carburization of adsorbed molybdenum hexacarbonyl, formation of molybdenum oxycarbide dimers is proposed. In the catalyst prepared by impregnation of ammonium heptamolybdate followed by carburization, the molybdenum seems to interact with extra-framework alumina to produce highly disordered mixed molybdenum-aluminum oxycarbides.

Introdução

Carbeto de metais de transição, principalmente de molibdênio e tungstênio, têm sido amplamente estudados em reações sabidamente catalisadas por metais nobres, como hidrogenação, isomerização e hidrogenólise de hidrocarbonetos.

A dificuldade no controle das propriedades texturais dos carbeto é um dos principais problemas quanto ao uso destes materiais como catalisadores, mas pode ser contornada depositando-se esta fase ativa em suportes de área específica elevada e estrutura de poros bem definida, como as zeólitas. Além das propriedades texturais interessantes, os suportes zeolíticos carregam consigo a

facilidade de controle de acidez, característica essencial em diversas reações industriais. No entanto, existem poucos estudos sobre a síntese e propriedades de carbeto suportados em zeólitas, sendo que a maioria dos trabalhos concentra-se no uso de carvão de molibdênio suportado em ZSM-5 na desidroaromatização de hidrocarbonetos.

Zeólita Y na forma sódica foi utilizada por Iwasawa et al. (1) como suporte para espécies de molibdênio identificadas como sendo dímeros de carvão de molibdênio nas cavidades da zeólita, formados apenas pela decomposição sob vácuo de hexacarbonila de molibdênio adsorvida na zeólita. Os catalisadores

apresentaram elevada atividade na decomposição de metanol

Em trabalho anterior do nosso grupo, utilizando catalisadores obtidos por carburização de hexacarbonila de molibidênio adsorvida em zeólitas Y com diferentes valores de SAR e teores de sódio, verificou-se que a acidez da zeólita causava diminuição na atividade hidrogenante das espécies de molibidênio formadas (2). Um dos catalisadores também preparado por carburização do precursor obtido por impregnação com heptamolíbato de amônio, apresentou atividade muito superior à dos outros preparados. No entanto, a natureza das fases responsáveis por esta diferença de atividade não foi esclarecida.

Sendo assim, neste trabalho, as técnicas de absorção de raios-X, a saber, EXAFS e XANES na borda K do molibidênio, e RMN de ²⁷Al no estado sólido são utilizadas na identificação das espécies de molibidênio geradas pela carburização de molibidênio suportado em uma zeólita Y. O método de preparo, a partir do complexo carbonílico e do heptamolíbato, e o teor de molibidênio são os parâmetros estudados.

Experimental

Preparo dos Catalisadores

Como suporte, foi utilizada uma zeólita Y desaluminizada, parcialmente trocada com sódio (NaH-USY), com as seguintes características: 2,13% em peso de Na, 615 m².g⁻¹, relação sílica-alumina (SAR) 9,2 e 33% do alumínio na forma de alumina extra-rede.

Dois precursores foram obtidos por adsorção de hexacarbonila de molibidênio (Mo(CO)₆), por método semelhante ao descrito por Zotin (3). A zeólita era submetida a secagem sob vácuo a 673 K, por 4 h. Sem exposição ao ar era então fisicamente misturada, sob atmosfera de argônio, com quantidades suficientes de Mo(CO)₆, para obtenção de dois catalisadores contendo 5 ou 10% em peso de molibidênio. Em seguida, a mistura era aquecida sob vácuo, à temperatura de 343 K, por 16 h, mantendo-se isolado o reator durante o processo. Nestas condições, ocorre sublimação da Mo(CO)₆ e adsorção na zeólita. O excesso de Mo(CO)₆ era removido por evacuação à temperatura ambiente.

Um outro precursor foi preparado por múltiplas impregnações ao ponto úmido da zeólita com solução aquosa de heptamolíbato de amônio (HMA), para obtenção de um catalisador contendo 5% em peso de molibidênio, seguidas de secagem a 393 K por 2 h e calcinação a 673 K por 4 h.

O método de ativação destes precursores é o proposto em trabalho anterior (2). Nele os precursores eram carburados sob uma mistura de metano e hidrogênio (20% v/v), sempre a uma vazão de 150 cm³.min⁻¹, com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ até 923 K, mantendo-se esta temperatura por 1,5 h. Os catalisadores carburados preparados por adsorção são denominados 5MoC/USY e

10MoC/USY e o preparado por impregnação 5MoCI/USY.

Teste catalítico - Hidrogenação do benzeno

O teste catalítico era conduzido à pressão atmosférica, sob fluxo de 30 cm³.min⁻¹ de H₂ saturado com vapor de benzeno a 296 K (p_v = 11,3 Pa), a 363 K e 0,25 g de catalisador. A composição do efluente do reator era acompanhada por intermédio de um cromatógrafo a gás Finnigan 9001 acoplado em linha à unidade. A conversão era obtida para o ciclohexano, único produto de reação observado.

Caracterização

As áreas específicas foram medidas empregando-se o método BET, numa aparelhagem volumétrica ASAP 2010. Antes das análises os materiais eram submetidos a pré-tratamento sob vácuo a 673 K.

O teor de carbono dos catalisadores foi determinado por meio da quantidade de CO₂ produzida na reoxidação do material carburado a 873 K sob mistura de oxigênio em hélio, em sistema de vidro com recirculação da fase gasosa, conforme descrito anteriormente (2).

As medidas de quimissorção de CO foram realizadas em aparelhagem volumétrica ASAP 2010C da Micromeritics, com carburização *in situ*. As isotermas foram obtidas a 308 K e a quantidade de CO quimicamente adsorvida obtida pelo método de subtração de isotermas.

Os espectros de RMN de ²⁷Al MAS (rotação no ângulo mágico) dos materiais foram obtidos num equipamento Varian INOVA-300 (7,05T de campo magnético), equipado com sonda apropriada para amostras sólidas, em rotores de zircônia de 7 mm, sob uma velocidade de rotação no MAS de 6 kHz. As medidas foram realizadas utilizando pulsos de rf de 0,7 μs (~π/20), 0,3s de intervalo entre pulsos e 6000 transientes foram acumulados. Os espectros foram referenciados ao AlCl₃.6H₂O (0ppm).

As medidas de absorção de raios-X (XAS) na borda K do molibidênio, 20.000 eV, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrona, Campinas. Os espectros foram obtidos em modo de transmissão, com fenda de 0,5 mm e monocromador de Si (220), sem exposição ao ar, utilizando células de acrílico fechadas com fita Kapton à temperatura ambiente, sendo que toda a manipulação foi realizada em atmosfera inerte de argônio, em câmara seca. As intensidades dos feixes transmitido e incidente eram monitoradas por câmaras de ionização preenchidas com argônio.

As medidas de XANES foram realizadas a partir de três varreduras, na faixa de 19.930 a 20.200 eV. As medidas de EXAFS também foram obtidas com três varreduras diferentes, na faixa de 19.900 a 21.200 eV, sendo que, com a amostra MoC/Z52-9, foram obtidos doze espectros para melhorar a relação sinal/ruído. Os espectros de absorção na região do EXAFS eram tratados por procedimento padrão, usando o pacote de programas IFEFFIT para tratamento de dados e ajuste dos

parâmetros de simulação. Os parâmetros estruturais foram obtidos a partir dos melhores ajustes no espaço R (transformada de Fourier), usando funções de fase e amplitude teóricas geradas pelo programa FEFF 8.20 (4). Os parâmetros obtidos estão apresentados com os mesmos nomes dos parâmetros definidos pelo código FEFFIT (5), quais sejam: NC – número de coordenação, R – distância interatômica, σ² – fator de Debye-Waller, S₀² – fator multieletrônico e R_{int}, que se relaciona com o ajuste entre as curvas simulada e experimental, pela seguinte expressão:

$$R_{fator} (\%) = \frac{\sum (k^3 \chi(k)_{exp} - k^3 \chi(k)_{sim})^2}{\sum (k^3 \chi(k)_{exp})^2} \times 100$$

Foram utilizados como padrões Mo(CO)₆, MoO₃, β-Mo₂C passivado e Na₂MoO₄.

Resultados e Discussão

Os resultados de área específica, quimissorção de monóxido de carbono e teor de carbono das amostras carburadas estão mostrados na Tabela 1. Pode-se verificar que ocorreu uma pequena diminuição de área dos catalisadores em relação à zeólita original, principalmente tomando por base a área por massa de suporte. Esta diminuição é suficientemente pequena para se afirmar que o tratamento de incorporação e/ou carburização do metal não provoca destruição do suporte.

Tabela 1. Características dos catalisadores

Catalisador	Área (m ² .g ⁻¹)	Q _c .CO ^a (μmol.g ⁻¹)	CO/Mo ^b	Mo/C ^c
5MoC/USY	546	81,1	0,156	3,4
10MoC/USY	485	107	0,103	2,3
5MoCI/USY	486	25,1	0,048	3,8

^a Quantidade de CO referido às CNTP. ^b Razão CO quimissorvido por átomo de molibidênio. ^c Razão molibidênio/carbono obtida pelo procedimento de reoxidação.

Os três catalisadores adsorvem monóxido de carbono irreversivelmente a 308 K, sendo que esta quimissorção está associada à presença do molibidênio carburado, pois não ocorre com a zeólita pura. Considerando-se a razão de monóxido de carbono quimissorvido por átomo de molibidênio, a diferença entre os materiais é bastante acentuada, 5MoC/USY > 10MoC/USY > 5MoCI/USY, sendo que o material obtido por impregnação quimissorve 1/3 da quantidade observada com o catalisador obtido por adsorção de hexacarbonila com mesmo teor de molibidênio.

Também é importante verificar que estes materiais possuem uma quantidade significativa de carbono, sendo que no 10MoC/USY a razão Mo/C é muito próxima à do carbeto mássico, 2/1.

Os catalisadores foram testados na hidrogenação do benzeno a 363 K e os resultados de conversão em função do tempo estão mostrados na Figura 1. O catalisador 10MoC/USY apresenta uma atividade inicial bastante elevada, mas sofre rápida desativação e, após duas horas de reação, tem conversão próxima de zero. O 5MoCI/USY tem uma atividade inicial elevada, mas sofre uma desativação bastante acentuada e, após duas horas e meia, converte apenas cerca de 8% do benzeno em ciclohexano. Por outro lado, o 5MoC/USY apesar de ter a menor atividade inicial dentro os materiais testados, após duas horas e meia de reação alcança uma atividade relativamente estável com conversão em torno de 16%.

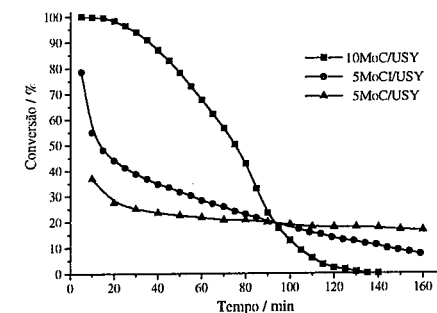


Figura 1. Atividade dos catalisadores na hidrogenação de benzeno sob fluxo a pressão atmosférica e 363 K.

Estes diferentes padrões de desativação dos catalisadores 5MoC/USY, 5MoCI/USY e 10MoC/USY sugerem que as fases ativas presentes em cada uma destas amostras são diferentes, no entanto os resultados de caracterização anteriores não são suficientes para explicar estas diferenças.

A análise de RMN de ²⁷Al da zeólita pura indicou a presença de alumina extra-rede, devido à presença de um pico com deslocamento em torno de 0 ppm, típico de alumínio em ambiente octaédrico, como mostra a Figura 2. Nesta figura também está mostrado o espectro do precursor do 5MoCI/USY, obtido por calcinação após impregnação com HMA, denominado MoO₃/USY.

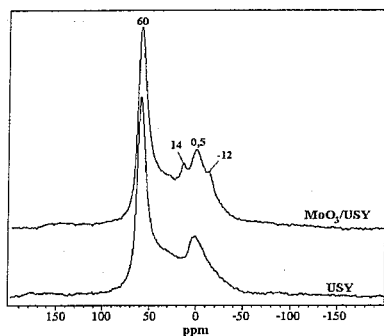


Figura 2. Espectros de RMN de ^{27}Al do precursor obtido por impregnação, MoO_3/USY e da zeólita suporte, USY.

No espectro do precursor aparecem dois picos que não existiam na zeólita pura, em torno de 14 e -12 ppm, típicos de átomos de alumínio em ambiente octaédrico, já identificados na literatura como espécies do tipo heteropolimolibdato de Anderson, $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$, e molibdato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, respectivamente (4-6). A formação destas espécies indica que, no processo de impregnação seguido de calcinação, a alumina extra-rede do suporte zeolítico interage com o molibdênio que é depositado, formando molibdato de alumínio.

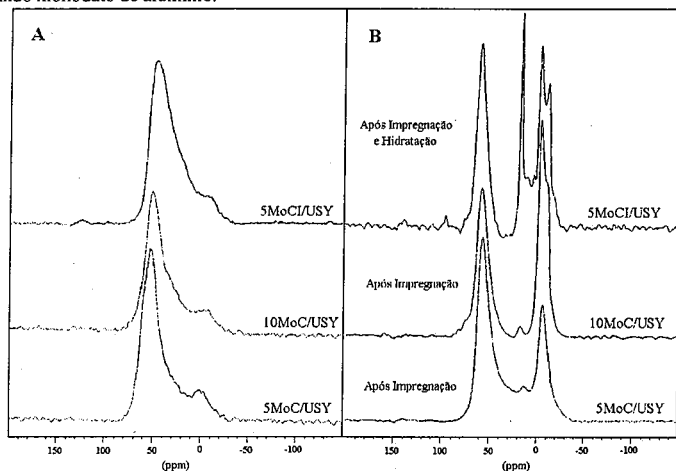


Figura 3. (A) Espectros de RMN de ^{27}Al dos catalisadores carburados, (B) mesmos catalisadores de (A) submetidos à hidratação e/ou impregnação com acetilacetona

Não foram encontrados dados na literatura que indiquem formação de complexos entre alumina extra-rede e acetilacetona com deslocamentos químicos tão distintos no RMN de ^{27}Al , que justifiquem a formação de dois picos tão bem resolvidos em -4 e -12 ppm. Uma

Os espectros de RMN dos catalisadores carburados estão mostrados na Figura 3A, sendo que estas amostras foram expostas ao ar antes das medidas. Em todas as amostras ocorre diminuição significativa do pico em 0 ppm da zeólita. Este comportamento não deve estar relacionado ao desaparecimento da alumina extra-rede, mas sim à formação de espécies de alumínio "invisíveis" ao RMN que, por questões de pouca simetria, apresentam alta constante quadrupolar alargando muito o pico a 0 ppm.

Para confirmar a presença do alumínio extra-rede na zeólita e descartar a improvável remoção do que estava originalmente presente, foram realizadas impregnações das amostras $5\text{MoC}/\text{USY}$ e $10\text{MoC}/\text{USY}$ com acetilacetona 38 % em etanol por três horas, seguida de secagem e nova aquisição do espectro de ^{27}Al . A $5\text{MoCl}/\text{USY}$ foi submetida também a reidratação após a impregnação. Os resultados destes experimentos estão mostrados na Figura 3B.

Com o procedimento de impregnação da $5\text{MoC}/\text{USY}$ com acetilacetona, observa-se a presença de um pequeno pico em 15 ppm, típico do ânion de Anderson, e um outro bastante intenso em -4 ppm. Na amostra $10\text{MoC}/\text{USY}$, além deste dois picos, aparece também um pico intenso e mal resolvido, com máximo em torno de -12 ppm. Já no espectro da $5\text{MoCl}/\text{USY}$ estes três picos são muito intensos e bem resolvidos.

explicação plausível para o observado é que o pico em -4 ppm seja associado ao alumínio do tipo boemita complexado com a acetilacetona e o pico em -12 ppm seja devido à complexação de espécies de alumínio

associado ao molibdênio incorporado, em ambiente químico semelhante ao do molibdato de alumínio.

Portanto, no caso da $5\text{MoC}/\text{USY}$, praticamente todo alumínio octaédrico está na forma de alumina extra-rede semelhante a boemita, com uma pequena parcela de espécies do tipo ânion de Anderson. Por outro lado no $5\text{MoCl}/\text{USY}$ uma quantidade muito grande da alumina extra-rede está sob interação com o molibdênio na forma de sal de Anderson ou como molibdato de alumínio. No catalisador $10\text{MoC}/\text{USY}$, tem-se uma situação intermediária. É importante frisar que a complexação com acetilacetona foi essencial no estudo, pois revelou a presença de diferentes espécies de alumínio extra-rede, todas de baixa simetria.

As medidas de XANES dos catalisadores e padrões estão mostradas na Figura 4. Comparando-se os espectros dos catalisadores com os dos padrões pode-se inferir certas características dos catalisadores.

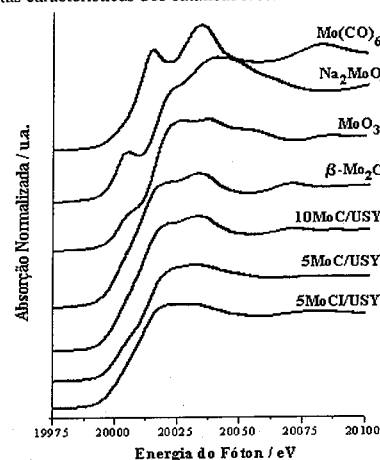


Figura 4. Espectros XANES na borda K do molibdênio dos catalisadores e padrões.

O complexo carbonílico é realmente decomposto após carburação dos precursores para preparo dos catalisadores $5\text{MoC}/\text{USY}$ e $10\text{MoC}/\text{USY}$, por comparação com o espectro da $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pura. O espectro do $10\text{MoC}/\text{USY}$ é extremamente semelhante ao do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, indicando que pelo menos a maior parte dos átomos de molibdênio nesta amostra está na forma carbídica. Os espectros dos catalisadores, $5\text{MoC}/\text{USY}$ e $5\text{MoCl}/\text{USY}$ têm pequenas diferenças entre si e não se assemelham nem ao do carvão mássico nem aos dos óxidos, indicando que nestas amostras o molibdênio está em ambiente químico completamente diferente. Porém, pode-se verificar que a borda de absorção nestas amostras está numa região de energia semelhante à do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, portanto pelo menos parte dos átomos de molibdênio destas amostras está em

baixo estado de oxidação.

Para uma análise mais detalhada destas amostras foi realizada a medida de absorção na região das oscilações EXAFS, sendo que neste caso os padrões analisados foram o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ passivado ($P6_3/mmc$), Na_2MoO_4 ($Fd3m$) e o precursor do catalisador $5\text{MoC}/\text{USY}$, pois verificou-se, pelos espectros XANES, que a $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mantinha sua estrutura após ser adsorvida na zeólita.

O método de quebra da correlação foi utilizado para determinação do S_0^2 experimental, a partir da medida efetuada com a $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Nesta metodologia são feitas diversas simulações, fixando-se os valores de S_0^2 para diferentes fatores de ponderação, k_w , calculando-se os valores de σ^2 , com os dados experimentais de um padrão conhecido (8). O valor obtido para o sistema estudado foi 0,92. Assim, utilizando este valor e fixando-se o número de coordenação dos vizinhos do molibdênio, fez-se o tratamento dos dados de EXAFS dos padrões, para caminhos de espalhamento simples. Os resultados estão apresentados numericamente na Tabela 2. Deixa-se de apresentar os resultados sob forma gráfica por falta de espaço.

Tabela 2. Parâmetros da simulação EXAFS para os padrões.

Amostra	Caminho	NC^a	$R_{\text{calc}}/\text{\AA}$	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	$R_{\text{fator}}/\%$	E_0/eV
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Mo - C	6	$2,064 \pm 0,010$	$0,004 \pm 0,0009$	3,0	$-3,3 \pm 1,5$
	Mo - O	6	$3,249 \pm 0,023$	$0,0001 \pm 0,0001$		
Na_2MoO_4	Mo - O	4	$1,773 \pm 0,007$	$0,002 \pm 0,0008$	2,8	$2,6 \pm 1,9$
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	Mo - C	3	$2,090 \pm 0,004$	$0,004 \pm 0,002$	2,7	$-4,5 \pm 1,4$
	Mo - Mo	12	$2,966 \pm 0,030$	$0,009 \pm 0,0003$		

^a NC fixo. ^b Distância calculada na simulação.

As simulações foram satisfatórias, pois os parâmetros indicativos da qualidade, R_{fator} , E_0 e σ^2 estão dentro do recomendado pelos autores do programa FEFF.

Para simulação dos espectros EXAFS dos catalisadores foram utilizados os parâmetros obtidos nas simulações dos padrões, tendo em vista as informações obtidas anteriormente.

O EXAFS é uma técnica poderosa, no entanto é necessário que se tenha informações prévias sobre os sistemas analisados. No nosso caso, era sabido que todos catalisadores apresentavam certo teor de carbono, podendo ter caminhos de espalhamento Mo-C. Por meio dos resultados de XANES do $10\text{MoC}/\text{USY}$, a presença de carvão de molibdênio havia sido confirmada. Por RMN de ^{27}Al do catalisador $5\text{MoCl}/\text{USY}$, foram identificados átomos de molibdênio na vizinhança do alumínio, portanto analisando o molibdênio por EXAFS nesta

amostra, deve-se também verificar a presença de alumínio na vizinhança, isto é, caminhos de espalhamento Mo-Al. Outra possibilidade é a presença de ligações entre os átomos de molibdênio e oxigênio da rede da zeólita, por exemplo, gerando caminhos de espalhamento Mo-O, como observado por Shido *et al.* (1).

Tendo em vista estas premissas, as simulações dos catalisadores realizadas estão mostrados graficamente na Figura 5 e numericamente na Tabela 3.

Destas simulações, fica claro que, no catalisador 10MoC/USY, existem partículas de β -Mo₂C. Construiu-se um modelo para estimar o tamanho da partícula, considerando-se que ela cresce mantendo a forma de um prisma de base hexagonal, que é o hábito cristalino do β -Mo₂C. Neste modelo, um número de coordenação médio em torno de nove átomos de Mo na segunda esfera de coordenação equivale a uma partícula contendo 229 átomos de molibdênio e de 1,8 nm de diâmetro.

Tabela 3. Parâmetros da simulação EXAFS para os catalisadores.

Amostra	Caminho	NC ^a	R _{calc} ^b /Å	$\sigma^2 / \text{Å}^2$	R _{fator} /%	E ₀ / eV
5MoC/USY	Mo - C	1,0 ± 0,4	1,758 ± 0,009	0,001	4,3	-1,4 ± 3,4
	Mo - O	1,9 ± 0,7	2,025 ± 0,023	0,012		
	Mo - Mo	1,0 ± 0,6	2,921 ± 0,019	0,009		
10MoC/USY	Mo - C	2,8 ± 0,6	2,095 ± 0,016	0,004	3,4	2,5 ± 1,6
	Mo - Mo	8,8 ± 0,6	2,967 ± 0,008	0,009		
5MoCl/USY	Mo - O	1,5 ± 0,3	2,053 ± 0,024	0,002	3,2	5,5 ± 2,9
	Mo - C	1,0 ± 0,5	2,251 ± 0,085	0,004		
	Mo - Al	1,6 ± 1,5	3,426 ± 0,035	0,008		

^a NC calculado. ^b Distância calculada na simulação.

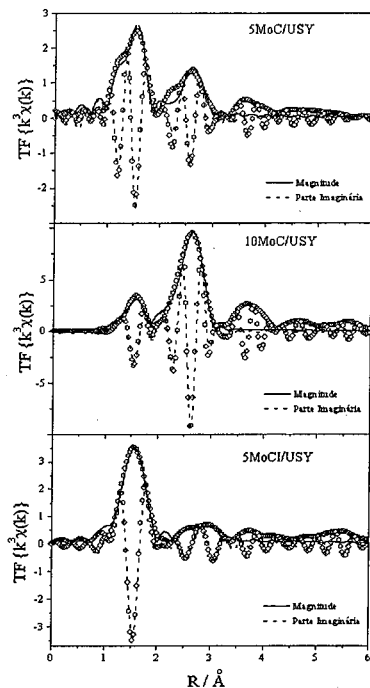


Figura 5. Parte imaginária e magnitude das transformadas de Fourier obtidas experimentalmente (O) e por simulações (—) dos espectros EXAFS dos catalisadores.

Para simulação da amostra 5MoCl/USY foi necessário inserir-se um caminho de espalhamento Mo-Al, tomando por base a estrutura do Al₂(MoO₄)₃, utilizando o FEFF. Os resultados obtidos são de boa qualidade e, aparentemente, os átomos de molibdênio estão isolados uns de outros e predominantemente na forma de uma fase mista formada por Mo, Al, O e C, devido à interação do molibdênio com a alumina extra-rede. Esta fase é altamente desorganizada e por isto não é visível ao RMN de ²⁷Al.

Conclusões

Os três catalisadores carburados obtidos com uma zeólita Y parcialmente sódica, 5MoC/USY, 5MoCl/USY e 10MoC/USY, possuem diferentes fases ativas contendo molibdênio carburado, fases estas compatíveis com a estrutura do dímero Mo₂(C)O₄ nas paredes da zeólita, de fase mista Mo-Al-C-O com a alumina extra-rede e de partículas de β -Mo₂C, respectivamente.

Estas diferentes fases de molibdênio carburado possuem diferentes padrões de atividade e estabilidade na hidrogenação do benzeno. Apesar de o catalisador

5MoC/USY ter apresentado a menor atividade inicial dentre os três testados, devido à desativação dos demais, ele se torna o mais ativo após algum tempo de reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao PRH-ANP pela bolsa de doutorado concedida a Angela S. Rocha e à FINEP e PETROBRAS pelo apoio financeiro a este projeto, através do Fundo Setorial CTPETRO. Agradecem também ao LNLS pelo apoio técnico e financeiro nas medidas de XAS e ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. T. Shido, K. Asakura, Y. Noguchi, Y. Iwasawa, *Appl. Cat. A*, **2000**, 194, 365.
2. A.S. Rocha, V. L. T. da Silva, A. A. Leitão, M. H. Herbst, A. C. Faro Jr., *Catal. Today* **2004**, 98, 281.
3. J. L. Zotin. Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, França, 1993.
4. A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, *Phys. Rev. B*, **1998**, 58, 7565.
5. M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. J. Rehr, E. A. Stern, and Y. Yacoby, *Physica*, **1995**, B208&209, 154.
6. G. Plazenet, E. Payen, J. Lynch, B. Rebours, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7013.
7. T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Cat. A*, **2003**, 240, 29.
8. T. Klimova, *Appl. Cat. A*, **2003**, 253, 321.
9. B. Ravel, EXAFS Analysis with FEFF and FEFFIT. Part 2: Commentary. Version 0.05, **2001**, 101p.

A

Abreu, F.R.	1368		
Adão, D.C.	1053		
Agudo, A.L.	1263		
Aguiar, E.F.S.	841, 1239, 1642		
Aguiar, L.M.G.	1386		
Aguilar, A.	1119		
Aguilar, J.P.	1832		
Albuquerque, R.V.T.	1340, 1843		
Alcover, A.	1088		
Alencar, M.G.F.	117, 123		
Alesso, E.N.	1572		
Almeida, L.C.	718		
Almeida, R.M.	295, 1257		
Alonso, C.G.	196		
Alonso, J. G.	230		
Altvater, P.K.	927, 1020		
Alvarez, A.M.	323		
Alvarez, H.M.	575, 1812		
Alvarez, J.	1914		
Alves, H.J.	1048		
Alves, K.S.	100, 266		
Alves, M.B.	1368		
Alves, S.	1245		
Amadeo, N.	363, 1136		
Amadou, J.A.	748		
Amaral, G.	300		
Amaral, L.O.F.	732		
Amorim, R.M.	381, 1351		
Andrade, G.M.S.	225		
Andrade, H.M.C.	1386, 1837		
Andrade, L.P.	1109		
Andrini, L.	381		
Anjos, P.S.	592		
Antunes, O.A.C.	451, 527, 575, 583, 638, , 709, 1109, 1812, 1830, 1848		
Antunes, W.M.	1775		
Anunziata, O.A.	658, 676, 1531, 1653		
Anversa, D.C.	682		
Apestequia, C.R.	260, 429, 1492, 1751		
Apestequiá, C.R.	882		
Appel, L.G.	788, 810, 841, 1316, 1334, 1824		
Aranda, D.A.G.	220, 638, 643, 709, 723, 794		
Aranda, D.G.	993		
Araújo. A.S.	207, 410, 416,		
		Araujo, G.C.	1245, 1439, 1444, 1647, 1670, 1735
		Araújo, J.C.S.	1209
		Araújo, K.C.	1221
		Araujo, M.H.	1209
			628, 633, 1037, 1099
		Araujo, P.M.	220, 723
		Araújo. A.S.	106
		Araya, P.	931
		Ardisson, J.D.	898
		Arenas, F.	1590
		Arias, J.B.	852
		Arroyo, P.A.	1830
		Assaf, E.M.	7, 12, 76, 94, 307 1141, 1175, 1810
			7, 76, 329, 345, 1147, 1820, 1841
		Assaf, J.M.	835, 1059
			623
		Assis, M.D	1607
		Astorga, N.M.M.	1037
		Astrath, N.G.C.	214
		Augusti, R.	1536, 1741
		Augusto, C.C.C.	788
		Autino, J.C.	1008
		Avillez, R.R.	
		Azevedo, E.B.	
		B	
		Baesso, M.L.	1607
		Baibich, I.M.	847
		Bail, A.	533
		Baldanza, M.A.	24, 1069, 1796
		Baltanás, M.A.	1081
		Banús, E.D.	888
		Barandas, A.P.M.G.	351
		Barbero, B.P.	859, 1124
		Barbosa, C.M.B.M.	1642
		Barbosa, C.M.B.M.	648, 718
		Barbosa, D.P.	703
		Barbosa, M.I.F.	588
		Barbosa, M.N.	1670
		Barcarolo, I.J.	1751
		Baronetti, G.T	363, 1363, 1536
			1659
		Barreto, L.S.	507, 537, 542
		Barros, H.J.V.	

Barros, I.C.L. 1311, 1525
 Barros, J.M.F. 106, 1670, 1735
 Barsi, F.V. 289
 Bartholomew, C.H. 1899
 Bartolini, M. 1914
 Basso, N.R.S. 483
 Bastos, F.S. 764
 Bastos, L.C.A. 1322, 1328
 Batista, M.S. 1175, 1802, 1810
 Batista, P.R.S. 225
 Becerra, A.M. 399
 Belandria, L.N. 1590
 Bellido, J.D.A. 387, 1810
 Beltramone, A.R. 658
 Bengoa, J.F. 323
 Benitez, V. 1422
 Benitez, V.M. 272, 1287
 Benvenuti, E. 847
 Berezuk, M.E. 1830
 Bergo, R. 898
 Berrocal, G.P. 825
 Bertero, N.M. 260
 Bessani, A.N. 196
 Bezerra, G.H.A.C. 1642
 Bianchini, D. 467
 Bideberripe, H.P. 1536
 Bittencourt, R.C.P. 1434, 1450, 1462, 1468, 1547

 Blanco, M.N. 1572, 1741
 Boaventura, J.S. 117, 123
 Bocanera, S. 65
 Boldo, R.T. 1787
 Bonivardi, A.L. 1081
 Borges, C.P. 339, 375
 Borges, L.E.P. 130, 1406
 Bortolon, G.F. 1088
 Bortolozzi, J.P. 999
 Bortoluzzi, A.J. 575, 1848
 Bosch, P. 1747
 Bottini, S. 243
 Boutzeloit, M. 272
 Braga, V.S. 1311, 1525
 Brandão, S.T. 462, 618, 870, 1031, 1926

 Braun, S. 1075, 1316, 1824
 Breysse, M. 1251
 Brito, J. 1590
 Brito, P.P. 643, 709, 723, 993
 Brock, J. 698
 Bruns, R.E. 1025

Bueno, A.C. 552, 569
 Bueno, J.M.C. 82, 148, 172, 300, 1221
 Buosi, L. 1618
 Buttrey, D.J. 1913

C

Cabral, H.M. 429
 Cabral, R.P.B. 648, 1630
 Cáceres, C. 1130
 Cáceres, C.V. 1572, 1741
 Cadús, L.E. 859, 1124
 Caetano, B.L. 1059
 Cagnoli, M.V. 323
 Calafat, A. 1590
 Caliman, E. 1498, 1804
 Calsavara, V. 1607
 Camacho, L. 638, 709, 723
 Câmara, L.D.T. 220, 794
 Camargo, E.F.B. 698
 Campani, A.D. 478
 Campo, B.C. 249
 Campos, A.A. 1757
 Canela, M.C. 800
 Cantão, M.P. 196
 Caovilla, M. 451, 1848
 Cardoso, D. 284, 493, 1456, 1566, 1686, 1704, 1714, 1787, 1852

 Cardoso, H.P. 368
 Cardoso, L.A.M. 1386
 Cardoso, M.J.B. 936, 1088
 Cardoso, R.V. 1281
 Cardozo, L. 527, 1109, 1830

 Carrascull, A. 942
 Carreño, N.L.V. 1257, 1659
 Carvalho, C.E.G. 1406
 Carvalho, G.A. 512
 Carvalho, L.G. 643, 709, 723,
 Carvalho, L.S. 48
 Carvalho, M.C.N.A. 948
 Carvalho, M.E.M.D. 522, 559, 563
 Carvalho, M.W.N. 648, 1630
 Carvalho, N.M.F. 583, 1830
 Carvalho, W.A. 284
 Casagrande, A.C.A. 592
 Casagrande, O.L. 592, 598, 692,

727
 Casella, M.L. 254, 623
 Castoldi, M.C.M. 220
 Castro, A.D.F. 610
 Castro, F.R. 1826
 Castro, G.P. 36
 Castro, K.A.D.F. 533
 Casuscelli, S. 1119, 1486
 Casuscelli, S.G. 1275
 Caten, I.T. 1163
 Cattenot, M. 1251
 Cavalcante, R.M. 1281
 Cavenaghi, A.D. 196
 Cerqueira, C.P. 117, 123
 Cerqueira, H.S. 154
 Cesar, D.V. 178
 Chagas, F.G.G.N. 648
 Chagas, H.C. 1396
 Chamberlain, O. 1874
 Chiaro, S.S.X. 1233
 Christofolletti, T. 7
 Chuffa, P.A. 1147
 Ciuffi, K.J. 1059
 Ciuffi, K.J. 835
 Clacens, J.M. 1769
 Cobo, A.J.G. 1025
 Cobo, A.J.G. 1920
 Collins, S.E. 1081
 Colpini, L.M.S. 1048, 1153, 1794
 Comas, J. 363
 Comelli, Nora. A. 317
 Constantino, A.M. 220, 993
 Cónsul, J.M.D. 847
 Cordeiro, A.F. 445
 Corio, P. 1184
 Cornaglia, L.M. 190
 Correa, C.P. 1198
 Corrêa, M.L.S. 462, 1390, 1926
 Cortez, G.G. 1227, 1345
 Cortez, K.A. 1351
 Corveloni, E.P.M. 1730
 Cosimo, J.I.D. 1751, 1911
 Costa, A.F. 1868
 Costa, A.M. 1642
 Costa, B.O.D. 1665
 Costa, C.C.P. 643
 Costa, C.C.R. 825
 Costa, C.M.C. 1153
 Costa, C.M.M. 1048, 1794
 Costa, D.A. 1439

Costa, D.R. 764
 Costa, F.G. 462, 618, 1926
 Costa, L.S. 1215
 Costa, M.B.G. 1653
 Costa, R.C.C. 831, 898
 Couceiro, P.R.C. 1094
 Coutinho, E.B. 375
 Crivello, M. 1119, 1275, 1486
 Cruz, G.M. 368, 1322, 1328
 Cruz, I.O. 638
 Cruz, Y.R. 1863
 Cubeiro, M.L. 1914
 Cunha, D.S. 368
 Cussa, J. 676

D

Dalmázio, I. 1037
 Daltro, T.P.P. 462, 1390, 1926
 Damiani, D.E. 243, 653, 835
 Damyanova, S. 148
 Daniel, S. 664
 Dariva, C. 451, 575, 698, 1848
 Dias, J.A. 1311, 1400, 1498, 1525, 1553, 1804, 1820
 Dias, S.C.L. 1311, 1400, 1498, 1525, 1553, 1804
 Dieguez, L.C. 393, 1281, 1474
 Díez, V.K. 1751
 Dimitrov, L. 1416, 1596, 1618, 1692, 1757, 1763, 1802
 Dockal, E.R. 488
 Dominguez, J.M. 688
 Donnici, C.L. 559
 Drago, V. 575
 Drechsel, S.M. 533, 610
 Dupont, J. 312, 435, 456
 Durand, D. 1886
 Dutenhofner, P.A.R. 236, 579, 1612

E

Eberlin, M.N. 1037
 Egues, S. 893
 Egues, S.M.S. 1114
 Eimer, G. 1119, 1275, 1486
 Embiruçu, M. 1439
 Emmel, A. 1004
 Enriquer, A. 664
 Eon, J.G. 1233, 1373
 Epron, F. 272
 Erba, I.E. 467
 Errazu, A.F. 737
 Escalona, N. 1263
 Escobar, A. 154, 1578
 Esmelindro, M.C. 451, 575, 1848
 Especel, C. 272
 Essayem, N. 1769
 Esteves, A.M.L. 841, 1334
 Esteves, P.M. 1428

F

Fabri, F. 614
 Fabris, J.D. 831, 898, 1094, 1193
 Fajardo, H.V. 1257, 1659
 Fantini, M.C.A. 1710
 Faraoni, M.B. 623
 Faria, W.L.S. 393
 Farias, A.M.D. 1406
 Faro, A.C. 30, 214, 1233, 1373
 Fasce, D.P. 467
 Fasolo, W.V. 764
 Feio, L.S.F. 300
 Fellenz, N. 323
 Fernandes, C. 451, 527, 575, 1109
 Fernandes, L.C.P. 1839
 Fernandes, L.D. 764
 Fernandes, V.J. 1670
 Fernández, C. 1848
 Fernández, J.E. 1153
 Fernández, M.B. 243, 653
 Fernández, M.J. 972
 Fernández, R. 1566
 Ferraz, S.G. 1203
 Ferreira, A.P. 1221
 Ferreira, C.M. 954
 Ferreira, H.S. 1215
 Ferreira, J.M.M. 1868
 Ferreira, M.L. 653, 713, 742

Ferretti, O. 254
 Ferretti, O.A. 178, 623
 Ferro, F.R.P. 71
 Feser, A. 999
 Fetter, G. 1747
 Fierro, G. 1578
 Fierro, J.L.G. 329, 825,
 1209, 1215,
 329, 819
 Fierro, J.L.G. 329, 819
 Fígoli, N.S. 406
 Fígoli, N.S. 48
 Figueiredo, F.C.A. 284
 Figueiredo, R.T. 1114, 1808
 Figueiredo, E.S. 1525
 Fim, F. 483
 Fiúza, R.P. 117
 Flores, J.O.H. 278
 Foletto, E.L. 202
 Fonseca, G.S. 435
 Fonseca, J.S.L. 1340
 Fonseca, V.M. 713, 742,
 1735
 Fraga, M.A. 112, 351, 788,
 819, 876,
 1334
 Franco, M. 1519
 François, F. 664
 Freitas, A.J.D. 618
 Freitas, A.M. 927, 1020
 Freitas, L.H. 1852
 Freitas, N.M. 196
 Fricks, A.T. 1812
 Friedermann, G.R. 533
 Furtado, N.C. 643, 794

G

Galembeck, F. 1857
 Galland, G.B. 467, 483
 Gallegos, N.G. 323
 Gallo, J.M.R. 983, 1504,
 1514
 Gandolfi, M.V. 915
 Garcia, C.M. 1504
 Garcia, F.A. 1311
 Garcia, R. 1263
 Gareto, T.F. 882
 Gaspar, A.B. 266, 100,
 1281
 Gauvin, R. 473
 Gelaskv, M.A. 435

Gengembre, L. 473
 Ghesti, G.F. 1400, 1553, 1804
 Ghione, G. 1119, 1486
 Gigola, C.E. 249
 Gil, M.P. 692, 727
 Gil, R.A.S.S. 1474, 1880
 Gimenez, I.F. 1659
 Goldwasser, M.R. 1914
 Gomes, C.V. 335
 Gomes, E.L. 1704, 1714
 Gomes, L.B. 94
 Gomes, L.P. 42, 1480
 Gomes, O.F.M. 1088
 Gomes, W.A. 1386, 1837
 Gonçalves, C.M. 831
 Gonçalves, J.A. 552, 569, 579
 Gonçalves, J.E. 1794
 Gonçalves, J.N. 368
 Gonçalves, M. 1094, 1763
 Gonçalves, N.S. 295
 Gonçalves, R.G. 723
 Gonçalves, R.A.C. 1794
 Gonçalves, V.L.C. 1519
 González, C.S. 1590
 González, E.A.U. 1153, 1416, 1596,
 1618, 1692, 1757,
 1763, 1802
 González, G. 1590
 González, M.G. 931
 Gonzalez, W.A. 954, 1406
 Graciliano, E.C. 1444
 Grasselli, R.K. 1913
 Grau, J.M. 136, 406, 1287, 1422,
 1843
 Greca, M.C. 876
 Grecco, S.T.F. 1480
 Guarido, C.E.M. 88
 Guarino, A.C.P.F. 300
 Guedes, C.L.B. 1053
 Guedes, D.F.C. 835, 1059
 Guerra, S.R. 1474
 Guerreiro, M.C. 1094
 Guerrero, S. 931
 Guimarães, A.S. 522, 559
 Guimarães, C.C. 507
 Gusevskaya, E.V. 236, 507, 512, 537,
 542, 552, 569, 579,
 1064, 1193, 1584,
 1612, 1698
 Gutierrez, L. 999

H

Halma, M. 533
 Hamelmann, C.R.A. 1239
 Hanson, B.E. 542
 Henriques, C.A. 445, 960,
 1269, 1357,
 1680, 1775
 Herbst, M. 422, 1578
 Hernández, I.P. 1832
 Hernández, J.C. 1590
 Herrero, E. 1119, 1275,
 1486
 Hinckel, N. 368
 Hoehne, J.L. 1584
 Hoelderich, W.F. 1901
 Hoffmann, R. 202
 Hofmann, P. 1900
 Holguín, S.Q. 1832
 Holtz, R. 703
 Homs, N. 1578
 Hori, C.E. 300
 Horn, A. 527, 583,
 1109
 Howarth, O.W. 552
 Huu, C.P. 748

I

Idemori, Y.M. 522, 559, 563
 Iglesias, G.M. 254
 Imbert, F. 1590
 Izario, H.J. 1345

J

Jahn, S.L. 202
 Jardim, P.M. 788
 Jesus, C.A.C. 618
 Jesus, N.S. 1114
 João, R.R. 638
 Jobbagy, M. 1363
 Jordão, E. 112, 284
 José, H.J. 1158

K

Klafke, N. 921
 Kovács, A. 999
 Kozhevnikov, I.V. 1584, 1612,
 1698

Kozhevnikova, E.F. 1612
Kuhn, M.C.A. 598
Kung, H.H. 1897

L

Laborde, M. 363, 1363
Lacerda, T.F. 368
Lachter, E.R. 1396, 1412, 1822
Ladeia, E. 1456
Lago, R.M. 732, 831, 898, 1037,

Lam, Y.L. 1043, 1099, 1180
154, 936, 1462, 1468,
1547, 1868, 1874,

Lana, E.J.L. 1880
Langone, M.A.P. 1698
Lansarin, M.A. 776
Larrondo, S. 921
Ledo, E.J. 1136
Ledox, M.J. 381
Lee, Y. 748
Leite, M.S. 1913
Lelis, M.F.F. 670
Leocadio, I.C.L. 831, 898
Leod, T.C.A.M. 1075
Lessa, J.A. 835, 1059
Letichevsky, S. 1848
Levy, A.L.L. 788
Liberatori, J.W.C. 1541
Lick, I.D. 172
Lima, B.S. 942
Lima, E.C. 503
Lima, K.M.N. 718, 1839
Lima, O.J. 1114
Lima, R.A. 1059
Lima, R.K.C. 335
Lima, R.P. 1802
Lima, S.H. 225
Lima, S.M. 416, 1670
Lima, S.P. 329
Linardi, M. 42
Lindner, A. 753
Llambías, F.J.G. 769
Llorca, J. 1263
Loginopoulo, V. 1578
Logli, M.A. 1863
Lombardo, E.A. 1710
Lónyl, F. 999
López, C.M. 999
López, J.M.R. 1914
López, J.M.R. 688

Lopez, O.W.P. 1103, 1198,
1293
López, R.M. 1832
Louis, B. 1428
Luccio, M. 893
Lucrédio, A.F. 12
Lugmair, C.G. 1913
Luna, A.E.C. 399

M

Macedo, C.C.S. 1368
Macedo, J.L. 1400, 1525,
1553, 1804
Macedo, M.C. 1850
Macêdo, M.I.F. 422
Macedo, O.R. 171
Machado, G. 312
Machado, G.S. 533
Machado, N.R.C.F. 196, 758, 852,

903, 909, 915,
1013, 1163,
1508, 1559,
1607, 1720,
1730
Maciel, C.G. 1841
Magalhães, F. 1043, 1180,
1184

Magalhães, R.N.S.H. 1796
Magni, S.I. 1492
Maia, M.P. 60, 1169
Maia, T.A. 76
Maina, S. 65
Maluf, S.S. 1852
Manager, P. 1886
Mandelli, D. 588
Mangrich, A.S. 533
Mantovanelli, R. 709
Mara, 184
Marchese, L. 1818
Marchesini, F.A. 1816
Marchetti, A.F.G. 1843
Marchetti, G.S. 323, 1305
Marchetti, J.M. 737
Marchi, A.J. 260, 429
Marçilio, N.R. 1293
Marco, C. 893
Marécot, P. 272
Mariadassou, G.D. 1891
Mariano, R.G.B. 1822
Mariño, F. 1363

Marques, A.P.A. 488
Marques, C.M.P. 82, 148, 172
Marques, F.C. 800
Marques, R.G. 909
Marreiros, A.B. 1351
Martinelli, A.E. 1850
Martinelli, L.C. 1846
Martins, A.M. 1602
Martins, A.O. 1257
Martins, G.A.V. 1781
Martins, L. 1153, 1618, 1686,
1787, 1852

Martins, L.M. 24
Martins, R.L. 18, 130
Mas, V. 363
Mascarenhas, A.J.S. 1837
Matos, J.M.E. 503
Matos, J.R. 1710
Mattos, L.S. 165
Mattos, L.V. 300, 351, 1351
Maubert, A.M.F. 1832
Mauro, E. 1053
Mazzieri, V.A. 136
Mazzochin, L.F. 1053
Medeiros, A.S.R. 1299
Medina, A.M. 1832
Meira, D.M. 1345
Melo, C.A. 648
Melo, D.M.A. 1245, 1642, 1647,
1850

Melo, M.A.F. 1245
Méndez, C.M. 865
Meneghetti, M.R. 618
Meneghetti, S.P. 618
Menezes, S.M.C. 1373, 1880
Menini, L. 1064, 1193
Mercado, G.G. 1531
Meza, L.P. 36
Mezalira, D.Z. 1257
Mignoni, M.L. 1720
Miguel, B.C.M. 579
Miguel, S. 65
Miguel, S.R. 184
Miguel, V.U. 737
Milt, V.G. 888, 988
Miotto, D.M.M. 1559
Miranda, A.G. 1857
Miro, E.E. 888, 1189, 1816
Mogliani, A. 254
Moltrasio, G.Y. 1572

Monteiro, R.S. 220
Monteiro, A.L. 456, 518, 604
Monteiro, J.A. 1725
Monteiro, J.L.F. 439, 445,
1269, 1680

Monteiro, R.S. 638 794
Monteiro, W.R. 368, 1227,
1322, 1345

Montiero, J.L.F. 960
Morales, M.R. 859
Moreira, C.R. 1578
Moreira, G.F. 339
Moreira, L.G. 966
Moreira, R.F.P.M. 1158
Moreno, E.L. 214
Moro, C.C. 921
Mosimann, C.B. 190
Mota, C.J.A. 422, 1396,
1412, 1519,
1674

Moura, A.G. 1920
Moura, C.C.F. 732
Moura, F.C.C. 1037, 1099
Moura, J.A. 106, 1735
Moura, R.S. 1808
Mozer, T.S. 60, 160
Muterie, R.B. 614

N

Nakagaki, S. 533, 610
Napolitano, M.N. 36
Nascimento, F.J.D. 1281
Nascimento, R.M. 1850
Nascimento, U. 154
Navarrete, C. 1263
Netto, D.B. 368
Neyertz, C. 1816
Nichio, N.N. 178
Nienczewski, J.R. 518
Nobre, P.S.S. 1215
Nobre, S.M. 604
Noda, L.K. 295, 1257
Nogueira, L. 30
Noreña, L.F. 1832
Noronha, F.B. 130, 142, 165,
300, 351, 357,
1351
Noronha, L.A. 1519
Nunes, C.M. 518

Nunes, R.C. 512, 628, 633

O

Oliveira, A. 406, 753
Oliveira, A.C. 1305, 1769
Oliveira, A.S. 1215
Oliveira, D. 698
Oliveira, E.C. 1624
Oliveira, E.R. 165
Oliveira, G.G. 758
Oliveira, H. 1439
Oliveira, H.M.T. 154
Oliveira, L.C.A. 1094
Oliveira, M.D. 42
Oliveira, O.B. 618
Oliveira, P.G.P. 954
Oliveira, R.C.S. 422
Oliveira, R.S. 1031
Oliveira, S.B. 703
Oliveira, W. 614
Olivero, H. 865
Olsen, M.H.N. 527, 1109, 1812
Oportus, M. 1480, 1806
Oshiro, D. 1714
Osorio, A.C. 1863

P

Pacheco, J.G. 718, 1444
Pacheco, J.G.A. 1439
Pacheco, M.E. 1203
Padilha, J.F. 1422, 1553, 1804
Padró, C.L. 1492
Paiva, J.B. 1227
Parera, J.M. 48, 136, 406, 1287
Parizotto, N.V. 82, 172
Parreira, L.A. 1064, 1193
Passos, F.B. 60, 142, 160, 165, 306, 948, 1169, 1798
Pastore, H. 847
Pastore, H.O. 473, 983, 819, 1380, 1514, 1602, 1624, 1781, 1818
Pastura, N.M.R. 1406
Paulino, I.S. 614
Paulo, M. 1400, 1553, 1804
Pedestá, J.C. 623
Pedroni, L.G. 1818
Pedrosa, A.M.G. 207, 410, 1245, 1647, 1670

Peña, M.A. 329, 1209
Peralta, C.A. 847
Peralta, M.A. 988, 1163
Pereira, M.M. 154, 1578, 1874
Pereira, R.A. 876
Pereira, V.P.F. 1852
Pérez, C. 1486
Pérez, C.A. 339
Pérez, C.F. 1275
Perez, M.L.A. 467
Perez, R.S. 1863
Perezlindo, R. 184
Pergentino, O. 1837
Pergher, S.B.C. 451, 1508, 1720, 1730
Perreira, M.C. 1193
Pessoa, A.A. 852
Petkowicz, D.I. 1508, 1720
Pieck, C.L. 48, 136, 272, 406, 1287
Pierella, L.B. 1531
Pimenta, R. 493, 1874
Pimenta, R.D.M. 154
Pimentel, H.O. 1837
Pinheiro, R. 214
Pino, C.V. 1293
Pinto, F.V. 154
Pinto, F.G. 732
Pinto, J.C. 1808
Piovezan, C. 610
Piqueras, C.M. 243
Pires, C.T.G.V.M.T. 1624
Pisarello, M.L. 1665
Piscina, P.R. 1578
Pizzio, L.R. 782, 1572, 1741
Polato, C.M.S. 960
Pompeo, F. 178
Pontes, L.A.M. 410, 416, 1422, 1553, 1804
Ponzi, E.N. 317, 942
Ponzi, M.I. 317, 942
Portefaix, J.L. 1251
Portela, L. 357
Porto, A.O. 831
Portugal, U.L. 202
Poubel, W.M. 764
Probst, L.F.D. 1257, 1659

Q

Querini, C.A. 972, 988, 1665, 1816,
Querino, P.S. 1806
Quijada, R. 467, 688
Quincoces, C.E. 931

R

Rabelo, A.A. 1850
Rabelo, D. 703
Ramos, A.L.D. 1114, 1808
Ramos, M.S. 1305, 1839
Rangel, M.C. 42, 48, 406, 703, 825, 1209, 1215, 1299, 1305, 1480, 1769, 1796, 1806, 1839, 1843

Reis, V.I. 456
Requejo, F.G. 381, 688
Reyes, P. 623, 1215, 1480, 1806

Ribeiro, G.L.S. 368
Ribeiro, N.F.P. 71, 1357
Ribeiro, O.M.S. 1828
Rigoni, R.E. 893
Riguetto, B.A. 148
Rinaldi, R. 966, 1221
Rincón, E. 882
Rivera, J.A. 1747
Rizzo, R.C.P. 196
Rocco, A.M. 422
Rocha, A.S. 214, 1373
Rocha, E.M.A. 478
Rocha, G.N. 225
Rocha, K.A.S. 1584, 1612, 1698
Rocha, K.O. 82
Rocha, R.M. 1824
Rocha, Z.N. 692, 727
Rodrigues, A.C.C. 439, 445, 483
Rodrigues, J.A.J. 368, 1227, 1322, 1328, 1345

Rodrigues, L.R. 473
Rodrigues, M.G.F. 42, 493
Rodrigues, V.O. 1233
Rodríguez, A.C.C. 1269
Rodríguez, B.W. 993
Rodríguez, H. 1914
Rodríguez, M.G.F. 1828
Roma, M.N.S.C. 335
Romanelli, G. 1130

Romanelli, G.P. 1536, 1741
Roncolato, R.E. 936
Rosa, I.L.V. 488
Rosa, R.G. 548
Rosa, T.G. 1839
Rosenbach, N. 1519, 1674
Roseno, K.T.C. 1069
Rubert, A.A. 931
Rubim, J.C. 1368
Ruggera, J.F. 623
Ruiz, C.A.J. 473, 819, 847

S

Sad, M.E. 1492
Saitovitch, H. 60
Sales, E.A. 870, 1508
Salim, V.M.M. 339, 375
Salles, C.E.R. 368
Salomão, C.G. 527, 1109, 1812
Salvatore, L. 266
Sansiviero, M.T.C. 1180, 1184
Santamaría, J. 1189
Santana, C.N. 220
Santana, V.S. 903, 1013
Santiago, E.I. 1175
Santiago, E.P. 1163
Santo, P. 1913
Santori, G. 254
Santori, G.F. 623
Santos, A.A. 1114
Santos, A.C.B. 1630
Santos, A.C.S.F. 148
Santos, E.N. 236, 507, 512, 537, 542, 628, 633, 732
Santos, J.H.Z. 467, 478, 483, 592, 692, 727
Santos, J.L. 117
Santos, L.S. 1037
Santos, L.T. 1874
Santos, M.S. 825
Santos, O.A.A. 230, 758, 852, 909, 915, 1048, 1153, 1163
Santos, O.M. 42
Santos, R.T.P. 638, 643, 723
Santos, S.M. 112, 819
Santos, V.A. 588

Sapag, K.	806, 1094	Silva, M.K.	915
Sauer, C.	483	Silva, P.R.J.	60
Scelza, O.	65	Silva, P.R.N.	977
Scelza, O.A.	184	Silva, R.A.B.	1412
Scheeren, C.W.	312	Silva, R.F.	30, 1659
Schiavon, M.A.	835	Silva, R.R.C.M.	306, 1798
Schmal, M.	1, 18, 24, 55, 71, 88, 178, 357, 393, 936, 948, 1069, 1075, 1357, 1462, 1468, 1547, 1578, 1796, 1902	Silva, V.T.	381, 1239, 1351, 1373
Scholten, J.D.	435	Silva, M.A.	123
Schönbrod, B.	1363	Silveira, D.M.	1103
Schreiner, W.H.	1158	Silveira, E.T.	435
Schuchardt, U.	614, 769, 966, 983, 1221, 1504, 1514	Silveira, J.L.	1846
Schultz, E.L.	1158	Sily, P.D.	142
Seferin, M.	518	Simplício, L.M.T.	870, 727, 1031
Segato, T.P.	1053	Sirtori, C.	927, 1020
Serra, A.M.	368	Skrobot, F.C.C.	488
Sharratt, D.P.	456	Soares, A.B.	977
Shul'pin, G.B.	588	Soares, E.T.	921
Silva, A.C.	36	Soares, F.R.R.	36
Silva, A.C.B.	1180	Soares, R.R.	1636
Silva, A.L.M.	345, 1841	Soares, T.G.	368
Silva, A.M.	112, 1351	Sobrinho, N.A.S.	718
Silva, A.O.S.	207, 410, 416, 1444, 1647, 1670, 1735	Solar, C.	806
Silva, C.L.Q.	1630	Sousa, B.V.	493, 1828
Silva, C.N.	1099	Sousa, C.D.C.	1868
Silva, C.R.	1757	Sousa, E.M.B.	236, 1612
Silva, D.C.	522, 559, 563	Souza, C.D.D.	55
Silva, D.L.	1822	Souza, C.L.	921
Silva, F.G.	522	Souza, D.P.B.	1812
Silva, G.F.	559, 563	Souza, D.R.	123
Silva, G.M.	1843	Souza, H.P.	165
Silva, I.C.	1316	Souza, K.R.	810, 841
Silva, J.	1868	Souza, M.J.B.	106, 207, 410, 416, 1245, 1439, 1444, 1647, 1670, 1735
Silva, J.A.D.	633	Souza, M.M.V.M.	1, 24, 71, 88, 723
Silva, J.C.	1808	Souza, M.O.	473, 1843
Silva, J.G.	537	Souza, M.O.G.	1340
Silva, J.W.	1025	Souza, M.V.M.	178
Silva, L.C.C.	1710	Souza, R.C.	1808
Silva, L.P.	478	Souza, R.F.	473, 498
Silva, M.A.	117	Spencer, J.	456
Silva, M.A.P.	100, 266, 776, 1541	Speziali, M.G.	236, 579
Silva, M.E.	1846	Spinacé, E.V.	753
Silva, M.I.P.	278, 788	Stedile, F.C.	483
Silva, M.J.	552	Steffen, R.	966

Stracke, M.P.	456
Stumbo, A.M.	800, 1725
Suarez, P.A.Z.	1368
Suárez, R.P.	1832
Superti, G.B.	1380, 1602
Swarnakar, R.	1630

T

Taârit, Y.B.	1769
Tabak, D.	1822
Tanabe, E.Y.	1141
Tapanes, N.C.	638, 1863
Tavares, A.P.	548, 1368
Tebaldi, L.	1680
Technologies, V.	1886
Teixeira, S.	1504
Tellez, C.A.	788
Thiele, D.	498
Thomaz, H.J.	1536
Thomazelli, B.M.O.	306
Tiburtius, E.R.L.	1004
Ticianelli, E.A.	1175, 1810
Toby, B.H.	1913
Tokumoto, M.S.	1636
Tonetto, G.	243, 653
Toniazzo, G.	698
Toniolo, F.S.	230
Tôrres, A.R.	670
Tôrres, E.F.	670, 1008
Torviso, M.R.	1572
Trasart, A.F.	429
Trigueiro, F.E.	954
Tristão, J.C.	1184
Tuel, A.	1769
Tundo, P.	1130

U

Ulla, M.A.	988, 999, 1189
Ulla, M.A.H.	888
Uzcátegui, A.	1590

V

Vaconcelos, N.	1798
Valença, G.P.	682
Valentini, A.	295, 1257
Valyon, J.	999
Vasconcelos, L.G.S.	1828
Vasconcelos, T.R.R.	753
Vaz, J.M.	815
Vázquez, P.	1130, 1572, 1741

Veloso, C.O.	18, 1541, 1680, 1775
Veloso, D.P.	552
Vera, C.R.	48, 136, 272, 1287

Verkade, J.G.	628
Vetere, V.	254, 623
Vianna, V.B.	1008
Vicentini, V.P.	1852
Victorino, T.R.	1169
Vidal, M.A.	1136
Vieira, A.C.F.R.	563
Vieira, A.P.A.	776
Vieira, R.	748
Vilella, I.M.J.	184
Villabrille, P.	1130
Virgens, C.F.	1806
Vogt, T.	1913
Volpe, F.	1913
Volpe, M.A.	249
Volta, J.C.	954
Vople, M.A.	865

W

Wallau, M.	1416, 1596, 1618, 1692, 1757, 1763
Watanabe, N.	148
Wauke, F.T.	196
Williams, R.J.J.	467

Y

Yamakawa, C.K.	1456
Yori, J.C.	136, 1287, 1422
Yoshida, I.V.P.	835
Yoshioba, C.M.N.	284, 493

Z

Zacharias, M.A.	368, 1227, 1328, 1345
Zamaro, J.M.	1189
Zamian, J.R.	225
Zamora, P.P.	927, 1004, 1020
Zara, L.F.	1368
Zotin, F.M.Z.	993, 1088
Zotin, J.L.	214, 1203, 1251
Zurita, M.J.P.	1914

editora
COMPACTA

Rua Miguel João, 300 - 13562-180 - São Carlos - SP
Fone/Fax: (16) 3374-2272 - e-mail: compactg@terra.com.br
www.editoracompecta.com.br