

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de Óxido de Ferro Suportado em Titanatos Lamelares

Valéria Bacelar Brasil

Dissertação apresentada ao Programa de Pós
Graduação em Química, Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás como exigência
para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Professora. Dr^a. Liliâne Magalhães Nunes

Goiânia
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Catalisadores de
Óxido de Ferro Suportado em Titanatos
Lamelares

Valéria Bacelar Brasil

Orientadora: Professora. Dr^a. Liliâne Magalhães Nunes

Goiânia
2008



Termo de Ciência e de Autorização para Disponibilizar as Teses e Dissertações Eletrônicas (TEDE) na Biblioteca Digital da UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás–UFG a disponibilizar gratuitamente através da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações – BDTD/UFG, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor(a):	Valéria Bacelar Brasil				
CPF:		E-mail:	valeriabrazil@yahoo.com.br		
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não					
Vínculo Empregatício do autor					
Agência de fomento:	CNPq			Sigla:	
País:	Brasil	UF:	GO	CNPJ:	
Título:	Síntese Caracterização de Catalisadores de óxido de ferro suportado em titanatos lamelares				
Palavras-chave:	titanatos; desidrogenação do etilbenzeno; óxido de ferro; adsorção.				
Título em outra língua:	Synthesis and characterization of layered titanates supported iron oxide catalysts				
Palavras-chave em outra língua:	titanates; dehydrogenation of ethylbenzene; iron oxide; adsorption.				
Área de concentração:	Química				
Data defesa: (dd/mm/aaaa)	19/05/2008				
Programa de Pós-Graduação:	Química				
Orientador(a):	Liliane Magalhães Nunes				
CPF:		E-mail:	liliane@quimica.ufg.br		

3. Informações de acesso ao documento:

Liberação para disponibilização?¹ total parcial

Em caso de disponibilização parcial, assinale as permissões:

Capítulos. Especifique: Introdução e Resumo

Outras restrições: _____

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O Sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 14 / 08 / 2008

Assinatura do(a) autor(a)

¹ Em caso de restrição, esta poderá ser mantida por até três anos a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Todo resumo e metadados ficarão sempre disponibilizados.

A minha mãe, Francisca e
meu pai Manoel (*In memoriam*)

Agradecimentos

A Deus, por me dar à inteligência para ser aprovada no mestrado e a força, a dedicação e a perseverança para desenvolvê-lo.

A minha mãe Francisca por estar presente em todas as horas me apoiando e incentivando as minhas atitudes.

Ao Programa de Pós – Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pela oportunidade de desenvolvimento do projeto.

A minha orientadora Professora Dra. Liliane Magalhães Nunes por ter depositado sua confiança em mim, orientando-me nesses meses e ajudando-me quando necessário.

Aos Professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás que contribuíram para a minha formação

Aos Técnicos Eudécio e Eliane do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelas análises de TG.

A Professora Dra. Maria do Carmo Rangel do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, pela colaboração na realização dos testes catalíticos.

Ao grupo GECCAT do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pela ajuda e atenção na realização dos testes catalíticos.

A Escola de Veterinária da Universidade Federal de Goiás pela análise elementar de nitrogênio.

Aos meus colegas de laboratório pela colaboração e as conversas de distrações.

A Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelas análises de DRX, IV e medidas de área.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do trititanato de sódio.....	2
Figura 2. Representação da utilização de um precursor para a inserção de espécies maiores na região interlamelar.....	3
Figura 3. Esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na reação de desidrogenação do etilbenzeno na presença de vapor d'água.....	19
Figura 4. Difratogramas de raios X dos sólidos (a) TiNa, (b) TiH, (c) TiAm e (d) TiSi.....	26
Figura 5. Difratograma de raios X das amostras (a) TiNa, (b) TiNaFe1, (c) TiNaFe2 e (d) α -Fe ₂ O ₃	28
Figura 6. Difratogramas de raios X das amostras (a) TiSi, (b) TiSiFe1, (c) TiSiFe2 e (d) α -Fe ₂ O ₃	29
Figura 7. Difratograma de raios X das amostras antes do teste catalítico, (a) TiNa e (c) TiSi e após o teste catalítico (b) TiNa e (d) TiSi.....	30
Figura 8. Difratograma de raios X das amostras antes do teste catalítico, (a) TiNaFe1 e (c)TiNaFe2 e após o teste catalítico (b) TiNaFe1 e (d) TiNaFe2.....	30
Figura 9. Difratograma de raios X das amostras antes do teste catalítico, (a) TiSiFe1 e (c)TiSiFe2 e após o teste catalítico (b) TiSiFe1 e (d)TiSiFe2.....	31
Figura 10. Espectros FTIR das amostras (a) TiNa, (b) TiAm e (c) TiSi.....	32
Figura 11. Espectros FTIR das amostras (a) α -Fe ₂ O ₃ , (b)TiNaFe1, (c)TiNaFe2, (d)TiSiFe1 e (e) TiSiFe2 após a calcinação a 700°C.....	33

Figura 12. Curvas termogravimétricas das amostras (a) TiAm , (b) TiH, (c) TiNa e (d) TiSi	34
Figura 13. Curvas termogravimétricas das amostras (a)TiNaFe1, (b)TiSiFe1, (c)TiNaFe2 e (d)TiSiFe2 antes da calcinação.....	35
Figura 14. Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras: TiNa, TiSi, TiNaFe1, TiSiFe1, TiSiFe2 antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno..	37
Figura 15. Distribuição do tamanho de poros das amostras, TiNa e TiSi.....	38
Figura 16. Distribuição do tamanho de poros das amostras TiNaFe1 e TiSiFe1..	39
Figura 17. Distribuição do tamanho de poros da amostra TiSiFe2.....	39
Figura 18. Conversão do etilbenzeno a estireno na ausência de vapor d'água a 530 °C.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições para realização dos testes catalíticos na reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	19
Tabela 2. Quantidade de ferro presente nos catalisadores.....	25
Tabela 3. Áreas superficiais específicas, volumes e diâmetros de poros, dos suportes e dos catalisadores antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	36
Tabela 4. Quantidade de cobre presente (n_f) nos sólidos.....	40
Tabela 5. Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a) e seletividade (S) dos catalisadores TiNaFe1 e TiSiFe1 na presença de vapor d'água.....	42
Tabela 6. Conversão (C), atividade por grama de catalisador (a) e seletividade (S) dos suportes e dos catalisadores na ausência de vapor d'água a 530°C.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

B - Valores de largura à meia altura do pico de raios X;

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BHJ - Barret Joiner e Holanda

DRX - Difractometria de raios X

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho médio

FUMMETAL - Fundo de Fomento à mineração

GECCAT- Grupo de estudos em cinética e catálise

T - Diâmetro médio dos domínios cristalinos (tamanho médio das partículas)

TG- Análise termogravimétrica

TiNa - Trititanato de sódio

TiH - Trititanato forma ácida

TiAm - Trititanato com amina

TiSi - Trititanato com sílica

TiNaFe1 - Catalisador de óxido de ferro suportado em trititanato de sódio por coprecipitação de Fe^{2+} e Fe^{+3}

TiNaFe2 - Catalisador de óxido de ferro suportado em trititanato de sódio por deposição de nanopartículas de maguemita

TiSiFe1 - Catalisador de óxido de ferro suportado em trititanato com sílica por coprecipitação de Fe^{2+} e Fe^{+3}

TiNaFe2 - Catalisador de óxido de ferro suportado em trititanato com sílica por deposição de nanopartículas de maguemita

θ_B - Ângulo de Bragg

λ - Comprimento de onda

u.a - Unidades arbitrárias

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Óxidos inorgânicos lamelares.....	1
1.2. Emprego dos materiais lamelares como suportes e catalisadores.....	4
1.3. Aplicação dos titanatos lamelares na reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	6
1.3.1. Vias alternativas para a produção de estireno.....	10
a) Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno.....	10
b) Desidrogenação de etilbenzeno e oxidação de hidrogênio.....	11
c) Desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono.....	11
d) Desidrogenação utilizando reatores de membrana.....	12
1.4. Propriedades e características dos óxidos de ferro como catalisadores.....	12
1.5.OBJETIVOS.....	14
2. MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	15
2.1. Preparação dos suportes catalíticos.....	15
2.1.1. Preparação do titanato alcalino.....	15
2.1.2. Preparação do titanato lamelar pilarizado.....	15
a) Obtenção do titanato na forma ácida.....	16
b) Intercalação da hexilamina na matriz ácida.....	16
c) Preparação do sólido pilarizado.....	16
2.2. Preparação de nanopartículas de maguemita.....	17
2.3. Preparação dos catalisadores pelo método de impregnação.....	17
2.3.1. Preparação dos catalisadores de ferro por coprecipitação de Fe^{2+} e Fe^{+3} (Método 1).....	17
2.3.2. Preparação dos catalisadores por deposição de nanopartículas de maguemita (Método 2).....	18
2.4. Teste da atividade catalítica na produção de estireno.....	18
2.4.1. Equações usadas na avaliação dos resultados.....	20
a) Conversão.....	20

b) Seletividade.....	21
c) Atividade.....	21
2.5. Caracterização das amostras obtidas.....	21
2.5.1. Análise química por espectrofotometria de absorção atômica para ferro.....	21
2.5.2. Análise de área superficial e volume médio de poros.....	21
2.5.3. Análise por difração de raios X.....	22
2.5.4. Análise por espectroscopia na região do infravermelho médio.....	23
2.5.5. Análise termogravimétrica.....	23
2.5.6. Análise elementar de nitrogênio.....	23
2.5.7. Verificação da capacidade de extração de íons Cu^{2+}	24
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
3.1. Análise química dos catalisadores.....	25
3.2. Caracterização por difratometria de raios X.....	25
3.2.1. Difração de raios X das amostras após o teste catalítico.....	29
3.3. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho médio.....	31
3.4. Análise termogravimétrica.....	33
3.5. Análise das Propriedades Texturais.....	36
3.6. Verificação da capacidade de extração de íons Cu^{2+}	40
3.7. Avaliação dos catalisadores na reação de produção de estireno.....	41
4. CONCLUSÃO.....	45
5. REFERÊNCIAS.....	48

RESUMO

Os catalisadores de óxido de ferro suportados em trititanato de sódio e trititanato com sílica foram preparados por coprecipitação de íons ferro e por deposição de nanopartículas de óxido de ferro previamente preparadas. Os catalisadores e os suportes foram caracterizados quanto à composição, estrutura, comportamento térmico e propriedades texturais. A quantidade de ferro nos catalisadores variou de 0,98% a 5,9% sendo as menores porcentagens observadas nos catalisadores preparados por deposição de nanopartículas. Os suportes e os catalisadores são macroporosos com pequena contribuição de mesoporos. Os catalisadores e os suportes foram avaliados na reação de desidrogenação do etilbenzeno para produção de estireno. Durante os testes, a estrutura dos sólidos não sofreu qualquer alteração. Ambos os suportes e catalisadores foram ativos na desidrogenação do etilbenzeno na ausência de vapor permitindo gerar economia de energia. Os resultados da verificação do processo de troca iônica/adsorção de Cu^{2+} , mostraram que os sólidos contendo óxido de ferro na composição apresentaram resultados maiores que os sólidos sem óxido de ferro. A exceção foi observada nos sólidos com superfícies ácidas.

Palavras-Chave: titanatos; desidrogenação do etilbenzeno; óxido de ferro; adsorção.

ABSTRACT

Sodium trititanate and silica - trititanate supported iron oxide catalysts were prepared by coprecipitation of iron ions and by the deposition of iron oxide nanoparticles previously prepared. The catalysts and the supports were characterized regarding their composition, structure, thermal behavior and textural properties. The amount of iron in catalysts ranged from 0.98% to 5.9%, and the lowest percentages were observed for catalysts prepared by deposition of nanoparticles. The catalysts and supports are macroporous with limited mesoporosity. The catalysts and supports were evaluated in the reaction of dehydrogenation of ethylbenzene for the production of styrene. During tests, the structure of the solids did not change. Both the supports and the catalysts were active in the dehydrogenation of ethylbenzene in the absence of steam, allowing the economy of energy. The results of verification of the ionic exchange process/adsorption of Cu^{+2} , showed that the solids containing iron oxide in the composition presented results higher than the solids without iron oxide. The exception was observed for the solids that have acid surface.

Keywords: titanates; dehydrogenation of ethylbenzene; iron oxide; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Óxidos inorgânicos lamelares

Os óxidos inorgânicos lamelares têm recebido considerável atenção como conseqüência das propriedades estruturais e diversas aplicações, tais como: intercalação, troca iônica, adsorvente de íons e moléculas, fotocatalise, suporte catalítico e catalisador (Cardoso et al., 2004, Shimizu et al., 2005, Wang et al., 2006a e Yang et al., 2003).

A principal característica dos sólidos lamelares é a estrutura formada em camadas, a qual apresentam átomos ligados covalentemente entre si no mesmo plano, e fracamente ligados na direção perpendicular a este plano por interações de Van der Waals (Pergher et al., 1999). Exatamente nessa última direção, onde as interações são mais fracas, podem-se introduzir íons ou moléculas de diversos tamanhos com objetivo de alterar a distância interlamelar, alterando ainda as propriedades químicas, físicas e mecânicas do material.

Os titanatos de metais alcalinos têm fórmula geral $A_2Ti_nO_{2n+1}$ onde **A** é um metal alcalino e **n** pode ter valores de $1 \leq n \leq 8$. A estrutura cristalina destes sólidos depende do valor de *n*, sendo a lamelar observada para valores de $2 \leq n \leq 6$ (Airoldi et al., 2000).

Os titanatos lamelares por possuírem lamelas carregadas negativamente, são empregados como trocadores catiônicos, uma vez que são neutralizados por cátions presentes na região interlamelar (Nunes et al., 2001). Quando um sólido lamelar deste tipo é colocado em contato com uma solução contendo um cátion de natureza diferente, ocorrerá uma redistribuição das duas diferentes espécies catiônicas e, como conseqüência, poderá ocorrer alteração na distância interplanar.

O trititanato de sódio, $Na_2Ti_3O_7$, apresenta uma estrutura formada por octaedros de TiO_6 ligados pelos vértices (Figura 1), sendo estas unidades combinadas abaixo e acima, em forma de zig-zag formando as lamelas (Cardoso et al., 2004, Choy et al., 1995 e Izawa et al., 1982). As lamelas formadas são carregadas negativamente e neutralizadas pelos cátions Na^+ ,

resultando em camadas eletricamente neutras, sendo a região interlamelar a responsável pela propriedade de troca iônica do material.

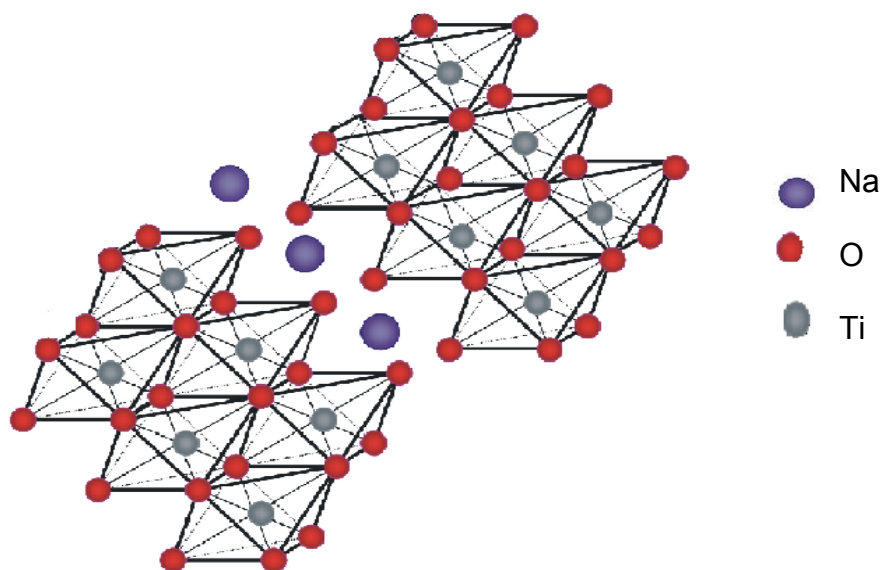


Figura 1. Estrutura do trititanato de sódio (Nunes et al., 2006).

A propriedade de troca iônica é um dos benefícios dos aspectos estruturais do trititanato de sódio e pode ser usada na remoção de metais pesados e íons tóxicos que constituem um sério problema ao meio ambiente (Cardoso et al., 2004, Nunes et al., 2001 e Nunes et al., 2006). Além disso tais compostos podem ser convertidos às suas formas ácidas por meio de reações de troca iônica com soluções ácidas, preservando a estrutura lamelar e promovendo a capacidade de intercalação (Airoldi et al., 2000, Choy et al., 1995 e Nunes et al., 2001).

Os sólidos lamelares são sólidos não porosos e apresentam baixa área superficial específica (Hou et al., 1995). Por outro lado, a criação de poros nestes materiais pode ser realizada pela intercalação de espécies poliméricas orgânicas ou inorgânicas, as quais são convertidas a óxido depois da calcinação, passando a funcionar como pilares que interagem fortemente com as lamelas, resultando num material termicamente estável, poroso e com elevada área superficial específica (Belver et al., 2004, Machida et al., 2000, Nakatsuji et al., 2004, Sampiere et al., 2004, Wang et al., 2002b e Wang et al., 2004), podendo ser utilizados tanto como suporte catalítico, ou como catalisador (Hou et al., 1995 e Nakatsuji et al., 2004).

A intercalação de espécies volumosas como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH)_{12}]^{+7}$, conhecidas como íon alumínio de Keggin e o tetraetoxissilano geralmente não é favorecida devido às pequenas distâncias interlamelares dos titanatos (Machida et al., 2000). Desta forma, uma estratégia conveniente para a intercalação dessas espécies é a inserção de um precursor, tipicamente uma monoamina que interagem com as lamelas promovendo um aumento significativo no espaçamento das mesmas, facilitando a inserção de moléculas maiores, Figura 2, (Airoidi et al., 2000, Hou et al., 1995 e Machida et al., 2000).

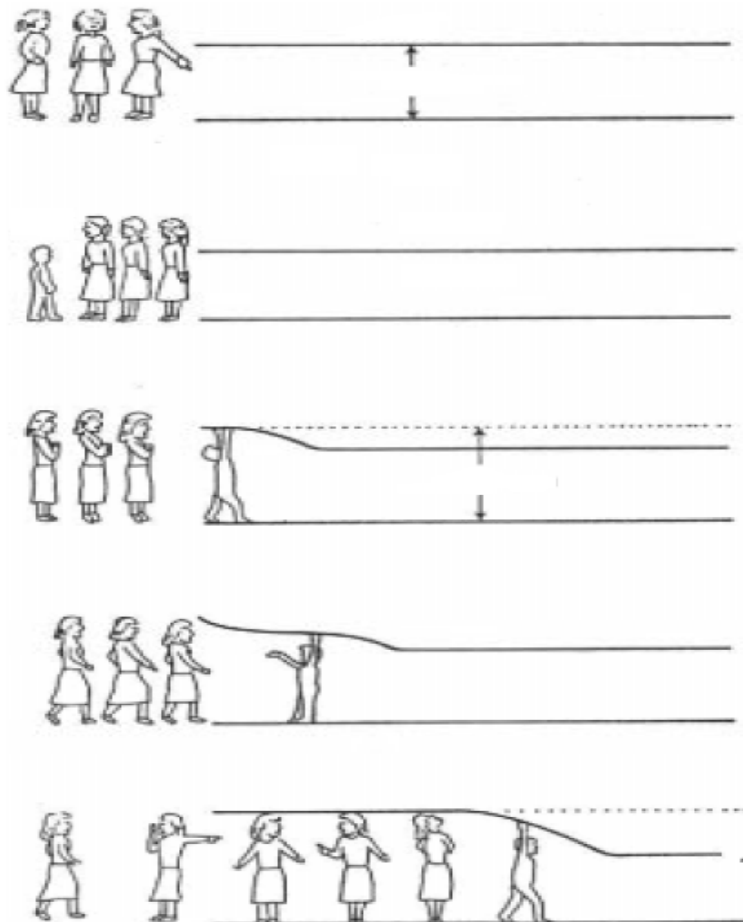


Figura 2. Representação da utilização de um precursor para a inserção de espécies maiores na região interlamelar (Nunes e Airoidi, 2001).

Uma estratégia menos utilizada na intercalação de espécies volumosas é o processo de esfoliação, ou seja, inicialmente é promovido a delaminação das lamelas por um agente esfoliante, sendo o hidróxido de tetrabutilamônio o

mais utilizado, posteriormente estrutura lamelar é reconstituída com presença da espécie catiônica volumosa de interesse (Bizeto e Constantino, 2005).

Dentre os diferentes sólidos lamelares, a argila é o mais estudado quanto à pilarização com SiO_2 ou Al_2O_3 e à incorporação de metais e ou óxidos (Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, etc.) nas mais diversas reações catalíticas de interesse industrial, tais como: reações de hidrogenação, desidrogenação, redução e decomposição (Moran et al., 2007, Shangguan et al., 1998, Wang et al., 2002a, Wang et al., 2002b e Wang et al., 2002c).

Além da argila os compostos lamelares também são estudados quanto à pilarização, tais como: hidróxidos duplos lamelares, silicatos poliméricos, óxidos de metais de transição, fosfatos metálicos, fosfonatos (Ruiz et al., 2004), niobatos, titânio-niobatos (Pergher et al., 1999 e Wang et al., 2002c) e lântanio-niobatos (Wang et al., 2002c).

Os titanatos pilarizados têm sido preparados (Carriazo et al., 2007, Guo et al., 2006 e Hou et al., 1995), embora pouco se conheça sobre os parâmetros responsáveis pela formação dos poros, assim como a relação existente entre a quantidade de agente pilarizante e a área superficial específica. Além disso, as aplicações em catálise têm sido pouco investigadas (Guo et al., 2005 e Guo et al., 2006). Desse modo é interessante o estudo da pilarização e da aplicação dos titanatos lamelares para catálise.

1.2. Emprego dos materiais lamelares como suportes e catalisadores

O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica, podendo ser inativo do ponto de vista catalítico (catalisador monofuncional) ou ativo (catalisador bifuncional). Os suportes devem apresentar alta área superficial específica com o objetivo de promover acessibilidade aos sítios ativos dos materiais para que a catálise seja eficaz. Além disso, o suporte não deve catalisar reações paralelas, sobretudo aquelas que levem a formação de carbono, devendo ser estável a altas temperaturas e pressões (Figueiredo e Ribeiro., 1987). Os suportes desempenham um papel de vital importância nas propriedades de um catalisador metálico ou bimetálico. Eles aumentam a atividade e a seletividade do metal, aumentando a sua dispersão e a área

metálica ativa. A dispersão do metal é influenciada pela estrutura dos poros, área superficial e tamanho médio dos poros do suporte e também pela natureza da interação metal-suporte (Santos, 2004).

Os sólidos lamelares podem atuar tanto como suporte catalítico como catalisadores. Os materiais lamelares pilarizados como fosfatos, titanatos, lantânio-niobatos, titanoniobatos entre outros, têm sido preparados e suas atividades catalíticas têm sido pouco investigadas (Wang et al., 2002b) sendo a argila a mais estudado. Argilas pilarizadas e dopadas com metais de transição, têm sido identificadas como sólidos potencialmente interessantes para reações catalíticas de redução seletiva. As argilas saponita e montmorilonita pilarizadas impregnadas com ferro são catalisadores úteis na redução de monóxido de nitrogênio um poluente atmosférico que contribui para a chuva ácida e destruição da camada de ozônio (Belver et al., 2004). A argila betonita pilarizada e dopada com ferro e cério é um catalisador bastante ativo em reações de oxidação (Carriazo et al., 2007). Já a argila esmectita pilarizada foi utilizada em reações de desidrogenação e oxidação seletiva (Wang et al., 2002c). Os niobatos pilarizados exibem uma excelente atividade fotocatalítica para reações de produção de hidrogênio, assim como titanatos lamelares pilarizados substituídos parcialmente por metais de transição (Machida et al., 2000). Já o titanoniobato e o niobato lamelares pilarizados são utilizados como suporte para preparar catalisadores com cobre que por sua vez podem ser utilizados em reações de decomposição monóxido de nitrogênio (Wang et al., 2002b e Wang et al., 2002c).

Neste trabalho foram preparados catalisadores de óxido de ferro suportado em titanato lamelares.

Os óxidos de metais constituem uma importante classe de catalisadores heterogêneos, sendo usados para sintetizar muitos compostos orgânicos, via oxidação seletiva, desidrogenação, isomerização e outros processos químicos.

Apesar da sua importância técnica a compreensão da superfície química do catalisador está muito atrás dos metais e dos semicondutores. Conseqüentemente, o mecanismo e a cinética das reações catalíticas são descritos por modelos desenvolvidos empiricamente. Estes modelos são válidos somente dentro de um caso restrito de operações e condições. Isto

implica em graves limitações considerando um projeto e sua otimização (Schule et al., 2007).

Os modelos empíricos geralmente consideram o catalisador como invariável e não consideram a mudança estrutural devido à exposição térmica, mudanças de estado de oxidação ou a deposição de coque. Desse modo, é enorme o esforço experimental para otimizar as propriedades dentro de um referido parâmetro operacional (Schule et al., 2007).

A compreensão fundamental do mecanismo de reação e estrutura reativa do óxido do metal no catalisador é fornecida por modelos de engenharia de processos catalíticos. Várias reações realizadas sobre catalisadores de óxidos de metais foram analisadas com sucesso, levando-se em consideração a superfície, sendo a mais proeminente a síntese da amônia. A complexidade estrutural de catalisadores de óxidos de metal constitui o principal problema das investigações em catálise na abordagem de ciência das superfícies (Schule et al., 2007).

Os catalisadores de óxido metálicos são materiais policristalinos e contêm vários componentes e promotores adicionais. A superfície do catalisador pode mudar sua estrutura ou composição, sob as condições de reação, podendo inclusive ser desativada. Vários obstáculos ocorrem na utilização desses catalisadores, tanto a preparação quanto a estequiometria podem ser muito difíceis. Além disso, freqüentemente as amostras contêm impurezas segregadas na superfície que não são controláveis (Schule et al., 2007).

Os catalisadores de óxido de ferro suportado, alvo do presente trabalho, são bem atrativos, pois têm altas atividades, baixo custo e não são tóxicos. Estes catalisadores são normalmente preparados pelo método de impregnação do suporte com uma solução do sal metálico (Caudo et al., 2007, Nakatsuji et al., 2004, Ramirez et al., 2007 e Wu e Chen., 2004). Este método pode produzir alguma heterogeneidade na distribuição do metal sobre a superfície do suporte, levando a uma baixa dispersão da espécie metálica. Este problema pode ser contornado pela preparação de suspensões coloidais em meio aquoso ou orgânico de nanopartículas metálicas e a posterior impregnação do suporte. Dessa forma, a impregnação pode resultar numa distribuição homogênea, dispersão do óxido metal na estrutura do suporte (Wu e Chen., 2004).

1.3. Aplicação dos materiais lamelares na reação de desidrogenação do etilbenzeno

Diversos catalisadores são estudados na reação de desidrogenação do etilbenzeno, tais como: a mistura de óxidos suportada em óxido de titânio forma um catalisador potencial na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno (Li et al., 2000); o catalisador de óxido de ferro suportado em alumina é efetivo na desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (Mimura e Sito, 1999) assim como o catalisador de óxido de ferro dopado com metais alcalinos e suportado em carvão ativo (Badstube et al., 1998); o óxido de zinco adicionado como promotor ao óxido de ferro mostra-se promissor para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Leite et al., 2004); os compostos de ferro e alumínio, obtidos como hematita dopada com alumínio ou como ferritas de alumínio, também são catalisadores ativos e seletivos na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Oliveira e Rangel, 2003). Dentre os sólidos lamelares utilizados como catalisadores nesta reação pode-se citar o fosfato de ferro (Bautista et al., 2007), metais de transição suportados em argilas (Morán et al., 2007) e metais de transição suportados em argilas pilarizadas (Moronta et al., 2006). Os catalisadores de óxido de ferro suportados em titanatos lamelares, alvo deste trabalho foram avaliados frente à reação de desidrogenação do etilbenzeno na presença e ausência de vapor d'água.

Os catalisadores mais empregados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água são óxidos inorgânicos, em particular óxidos de ferro (hematita) contendo diversos promotores. Entre esses sistemas, o óxido de ferro contendo crômio, potássio e cério, é o sistema que apresenta melhor desempenho e constitui a base de formulação dos catalisadores comerciais (Bautista et al. 2007; Oliveira e Rangel, 2003 e Oliveira et al., 2004a). De acordo com Cavani e Trifiró., 1995, o potássio atua como promotor químico aumentando a atividade em mais de uma ordem de magnitude, além de aumentar levemente a seletividade a estireno.

Por outro lado, o óxido de crômio atua como promotor textural estabilizando a área superficial específica e a fase ativa do catalisador,

enquanto o óxido de cério aumenta a atividade (Oliveira et al., 2003 e Cavani e Trifiró., 1995). Nos últimos anos vem sendo estabelecido que o papel promocional do potássio se deve à formação de um composto de superfície ternária, $KFeO_2$, que constitui a fase ativa. Um papel adicional é desempenhado pelo potássio na formação do K_2CO_3 bem disperso, que atua como catalisador juntamente com o vapor na gaseificação dos depósitos de carbonos (Cavani e Trifiró. 1995).

Outros promotores como os óxidos de molibdênio, vanádio, alumínio, cádmio, magnésio, manganês, níquel e urânio também têm sido usados (Oliveira et al., 2003) de modo a favorecer a formação de $KFeO_2$ e estabilizá-la sob as condições reacionais. Por exemplo, o MgO atua como suporte não somente do $KFeO_2$, mas também do K_2CO_3 , aumentando a seletividade e a estabilidade do catalisador. Desse modo, a presença dos promotores melhora a composição dos catalisadores (Cavani e Trifiró., 1995).

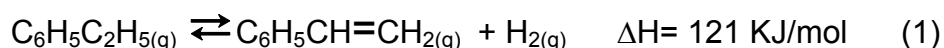
Embora os catalisadores comerciais sejam bastante ativos, seletivos e serem de baixo custo, eles apresentam algumas desvantagens: i) apresentam baixas áreas superficiais específicas ; ii) o estado de oxidação Fe^{3+} da hematita é instável, tendendo a Fe^{2+} e, eventualmente, a ferro elementar durante o processo catalisando a formação de coque; iii) a toxicidade devido a presença do crômio dificulta o manuseio e o descarte desses materiais, pois eles causam danos à saúde humana e ao meio ambiente; iv) são rapidamente desativados ao longo da sua vida útil, pois o potássio migra para a saída do reator ou migra para o centro da pastilha ("pellet") sendo arrastado pela corrente gasosa (Cavani e Trifiró., 1995, Herzog e Rase, 1984, Leite et al., 2004, Oliveira et al., 2003 e Styles, 1983);

De acordo com Herzog e Rase, 1984 e Styles, 1983, a maior migração de potássio ocorre para o interior do ("pellet") do catalisador, pois o centro do ("pellet") opera a mais alta temperatura do que a região periférica devido à endotermicidade da reação.

Tudo isto demanda o desenvolvimento de catalisadores isentos de potássio, com áreas superficiais específicas elevadas e com o estado trivalente do ferro estável (Hirano, 1986, Leite et al., 2004 e Oliveira et al., 2003).

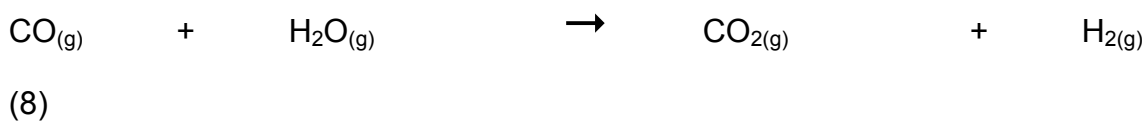
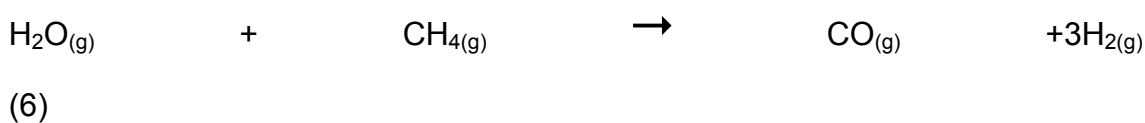
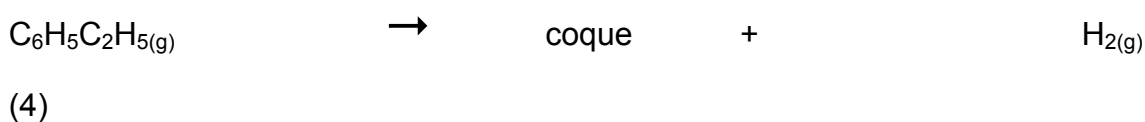
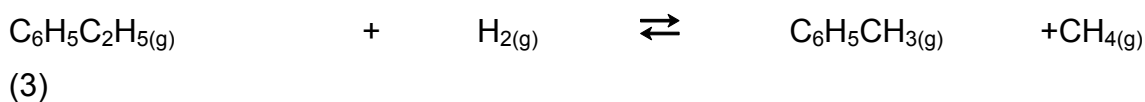
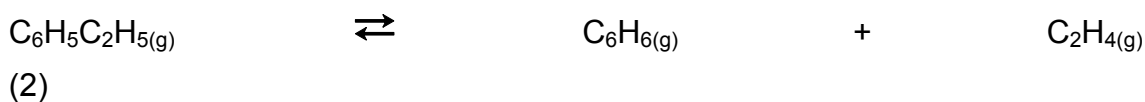
A reação de desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, visa à obtenção do monômero estireno, sendo inclusive a rota comercial (Herzog e Rase, 1984, Hirano, 1986, Oliveira e Rangel, 2003 e Oliveira et al., 2004a). O crescimento de pesquisas ligadas à produção do estireno vem atraindo o interesse da comunidade científica e tecnológica, desde a implantação do primeiro processo comercial em 1930 (Leite et al., 2004). O monômero estireno é um dos intermediários químicos mais valiosos e mais utilizados em sínteses orgânicas, devido ao seu emprego como matéria-prima na produção de borrachas sintéticas, plásticos, resinas copoliméricas (Oliveira e Rangel., 2003), emulsões de estireno, resina sulfonadas, poliéster e óleos estirenizados. Sua obtenção envolve custos elevados, principalmente devido ao catalisador comercial empregado, os quais são tóxicos, e aos custos operacionais elevados devido a grande quantidade de vapor de água utilizado. Segundo estudos realizados por Mimura e colaboradores (1999) a quantidade de energia requerida para o processo comercial em que se usa vapor d'água é da ordem de $1,5 \times 10^9$ cal/ t de estireno. Além disso, o Brasil é totalmente dependente dessa tecnologia, o que justifica o desenvolvimento de sistemas de melhor desempenho e o estudo de novas vias de obtenção deste produto.

A rota comercial para obtenção de estireno ocorre a temperaturas altas entre 600 e 700°C, à pressão atmosférica e numa razão vapor d'água/etilbenzeno 10:1 (Monteiro, 2005), conforme (Equação 1) (Herzog e Rase, 1984, Hirano, 1986 e Oliveira e Rangel., 2003),



podendo ocorrer reações secundárias, como produção de tolueno (Equação 3) e benzeno (Equação 2) e formação de coque (Equação 4) que prejudicam o rendimento da reação e danificam o catalisador podendo leva-lo à desativação (Mimura e Saito., 1999 e Oliveira e Rangel., 2003). Próximo ao equilíbrio, a seletividade a estireno decresce, não devido à ocorrência de reações consecutivas, mas devido ao fato de que a formação de estireno é inibida e a taxa de formação de produtos, via rotas paralelas, torna-se mais relevante (Cavani e Trifiró., 1995).

O vapor d'água reage com o eteno formado, conforme a (Equação 5) e com o metano formado de acordo com a (Equação 6), produzindo monóxido de carbono e hidrogênio, como mostram as equações (5 e 6). O vapor d'água também reage com coque produzindo monóxido de carbono e hidrogênio, (Equação 7). O monóxido de carbono reage com vapor d'água para a formação de dióxido de carbono e hidrogênio, (Equação 8) (Badstube et al., 2000).



Devido à reação ser endotérmica, a temperatura do leito catalítico diminui durante o progresso da reação em reatores adiabáticos comerciais, resultando em um baixo valor de conversão. A diminuição da temperatura afeta também a seletividade a estireno, pois, nas condições de equilíbrio, apenas reações indesejáveis ocorrem. Desse modo, é preciso manter a temperatura em um valor adequado, de forma a promover um elevado nível de conversão e alta velocidade de reação. No processo tradicional, mantêm-se a temperatura constante, através da adição de vapor super-aquecido entre os leitos catalíticos (Leite et al., 2004).

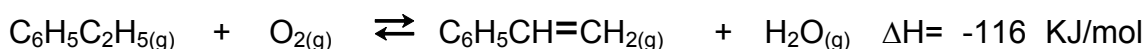
Várias melhorias já foram feitas no catalisador e no processo com estudos direcionados às propriedades texturais e estruturais, mas muitos dos problemas da reação, como o alto consumo de energia, baixa conversão, depósito de coque e toxicidade do catalisador ainda não foram solucionados (Leite et al., 2004 e Oliveira e Rangel., 2003). Sendo assim, a pesquisas por catalisadores e sistemas mais eficientes ainda são necessários.

1.3.1. Vias alternativas para a produção de estireno

Diversas vias de obtenção desse produto podem ser empregadas, tanto nas indústrias, como em laboratório, tais como:

a) Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno

Na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a reação é fortemente exotérmica, como mostra a (Equação 9):

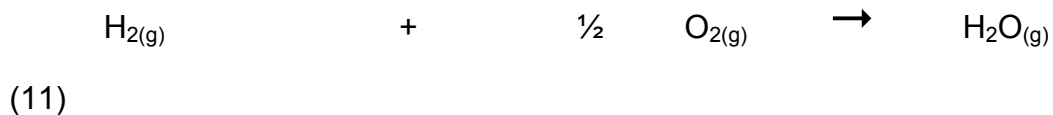
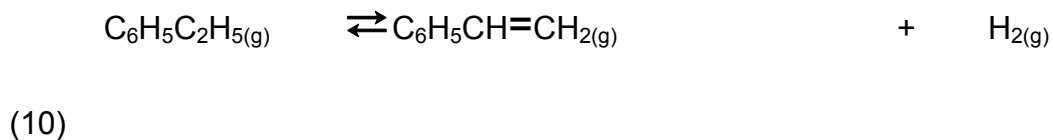


(9)

Esta via permite a conversão de etilbenzeno quase completa, de modo a diminuir os custos com a separação e eliminar ou diminuir significativamente o uso de vapor superaquecido (Cavani e Trifiró., 1995). A reação opera a baixas temperaturas, mas a combustão parcial de hidrocarbonetos, etilbenzeno e estireno fazem com que a seletividade a estireno não exceda 90% (Mimura et al., 1998).

b) Desidrogenação de etilbenzeno e oxidação de hidrogênio

Os processos de desidrogenação/oxidação são caracterizados pela injeção de gás contendo oxigênio no fluxo ou na alimentação do reator, de modo a remover o hidrogênio da reação pela sua oxidação, como mostram as Equações (10) e (11) (Cavani e Trifiró., 1995).



Este método tem a vantagem de deslocar o equilíbrio pelo consumo de hidrogênio, alcançando alto rendimento dos produtos. A oxidação do hidrogênio é realizada pelo uso de um catalisador adequado que seja seletivo à oxidação de hidrogênio, evitando a oxidação do reagente e do produto. O catalisador deve ser estável nas severas condições reacionais como temperaturas de 550-650°C e presença de vapor. O catalisador também deve ser muito ativo, consumindo todo oxigênio restante da oxidação, para segurança da reação e para a estabilidade do mesmo no reator de desidrogenação. Este tipo de processo pode ser realizado com catalisadores estáveis e que não sejam envenenados na presença de vapor (Cavani e Trifiró., 1995).

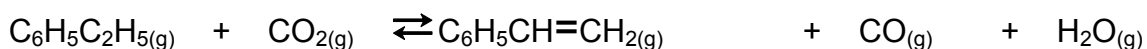
A aplicação desta tecnologia requer catalisadores de óxido de ferro suportados e que sejam estáveis na presença de vapor. Alternativamente, com catalisadores que sejam sensíveis à água, a concentração de vapor pode ser diminuída pelo controle da quantidade de oxigênio adicionado (Cavani e Trifiró., 1995).

Contudo, este processo, ainda não foi comercializado por causa da significativa perda de seletividade a estireno, devido à produção de compostos oxigenados e à elevada produção de dióxido de carbono (Park et al., 2003).

c) Desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono

A reação de desidrogenação oxidativa com dióxido de carbono, como mostra a (Equação 12), foi deslocada para o equilíbrio a baixas temperaturas. Esse processo leva à diminuição de energia requerida para o processo e aumenta a produção de estireno (Mimura e Saito., 1999). O dióxido de carbono é usado como um oxidante leve, bem como um diluente, além de ser um produto de baixo valor agregado e cuasdor do efeito estufa (Monteiro., 2005). O hidrogênio produzido na reação é removido como água pela reação reversa de

deslocamento (‘‘water gás shift reaction’’) e, conseqüentemente, desloca o equilíbrio da reação para a formação dos produtos e o dióxido de carbono remove os depósitos de coque (Carja et al., 2003).



(12)

d) Desidrogenação do etilbenzeno utilizando reatores de membrana

A tecnologia de membrana tem sido proposta para separar o hidrogênio (dentro do reator) (Cavani e Trifiró., 1995) ou a água (Kong et al., 2007) da reação de desidrogenação logo após a sua formação. Este método tem a vantagem de deslocar o equilíbrio aumentando a conversão de etilbenzeno para os produtos e pode operar a temperaturas mais baixas, evitando reações paralelas ou secundárias. O processo ocorre em regime autotérmico, ocorrendo desidrogenação endotérmica de um lado da membrana e, do outro lado, uma reação exotérmica como a hidrogenação. Dois tipos de reatores foram propostos: a reação ocorre completamente no reator de membrana; o reator de membrana é adicionado ao reator tradicional. Dois tipos de membranas têm sido propostas: i) membranas não porosas de metais ou ligas metálicas como Pd e Pd-Ag; ii) membranas porosas como alumina, cerâmicas, SiC e zeólitas (Cavani e Trifiró., 1995 e Kong et al., 2007). Contudo, ainda não foi avaliado o tempo de vida útil desses catalisadores e para confeccionar uma membrana adequada para aplicação industrial se requer muita investigação (Cavani e Trifiró., 1995, Kong et al., 2007 e She et al., 2001).

1.4. Propriedades e características dos óxidos de ferro como catalisadores

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Eles vêm sendo utilizados comercialmente numa grande variedade de reações químicas tais como: síntese de amônia, conversão de monóxido de carbono a

altas temperaturas (HTS), reação de Fischer-Tropsch, desidrogenação oxidativa do buteno a butadieno e desidrogenação do etilbenzeno (Farrauto e Bartholomew, 1997, Leconte, 1994).

A hematita, α - Fe_2O_3 , de cor vermelho-castanha (Lee, 1999), possui muitas aplicações como catalisador ou como precursor de catalisador, constituindo a fase ativa dos catalisadores comerciais destinados à desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, dentre outras aplicações (Oliveira e Rangel., 2003). Este óxido apresenta um sistema cristalino do tipo córundum, estrutura romboédrica constituída por um retículo de íons O^{2-} num arranjo hexagonal de empacotamento compacto, com íons Fe^{+3} ocupando dois terços dos interstícios octaédricos em camadas alternadas (Lee, 1999 e Shimanke e Martin., 2000). É antiferromagnético e pode ser obtido pela oxidação do ferro a temperaturas elevadas ou por oxidação da wuestita e magnetita em temperaturas moderadas. A hematita pode, ainda, ser obtida diretamente a partir do aquecimento de soluções aquosas de cloreto férrico ou de nitrato férrico, mantendo-se baixo o valor do pH e a temperatura elevada ou pode ser formada pela transformação lenta da espécie amorfa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Monteiro, 2005)

A magnetita, Fe_3O_4 , é um sólido de cor preta, óxido misto de fórmula $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$ (Lee,1999), sendo um terço no estado de oxidação +2 e dois terços no estado de oxidação +3 (Monterio, 2005). A magnetita apresenta estrutura de espinélio invertido. Os íons O^{2-} formam um retículo cúbico de empacotamento compacto, com os íons maiores, Fe^{+2} , ocupando um quarto dos interstícios octaédricos. Por outro lado, metade dos íons Fe^{+3} ocupam interstícios octaédricos e a outra metade, os interstícios tetraédricos (Lee, 1999).

A maguemita, γ - Fe_2O_3 , é formada pela oxidação da magnetita (Fe_3O_4) e possui um arranjo cúbico de empacotamento compacto de íons O^{2-} (Lee, 1999) e uma estrutura de espinélio inverso defeituoso, com vacâncias na rede, localizadas nos sítios octaédricos e íons Fe^{+3} distribuídos aleatoriamente, tanto nos interstícios octaédricos como nos tetraédricos. A maguemita transforma-se num óxido antiferromagnético, hematita, α - Fe_2O_3 , irreversivelmente, quando aquecida em torno de 500 °C, sendo esta última termodinamicamente estável (Tronc et al., 1998).

A iozita, FeO, é um óxido não estequiométrico, apresenta um retículo semelhante ao do cloreto de sódio com os íons Fe^{2+} ocupando os interstícios octaédricos (Monteiro., 2005).

A goetita, $\alpha\text{-FeOOH}$, é uma forma hidratada da hematita. Possui estrutura ortorrômbica, com íons Fe^{+3} ocupando os sítios octaédricos, num arranjo compacto. Por outro lado a lepidrocita, $\gamma\text{-FeOOH}$, é uma forma hidratada da maguemita, apresentando uma estrutura ortorrômbica, com íons Fe^{+3} ocupando os sítios octaédricos (Monteiro., 2005).

1.5. OBJETIVOS

O presente trabalho visou à obtenção de catalisadores de hematita, suportados em titanatos lamelares, preparados pelo processo de impregnação por coprecipitação de íons ferro e por deposição de nanopartículas de maguemita, para utilização na reação de desidrogenação do etilbenzeno para obter estireno.

Os objetivos específicos do trabalho foram os seguintes:

- a) Preparar suportes lamelares alcalinos e modificados com sílica, por reação no estado sólido, troca iônica e intercalação;
- b) Preparar catalisadores de óxido de ferro por coprecipitação de íons ferro e por deposição de nanopartículas de maguemita;
- c) Avaliar a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores preparados na reação de obtenção do estireno.