



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO SUPORTADO
EM CARVÃO ATIVADO POLIMÉRICO COMO CATALISADOR
NA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO**

Danns Pereira Barbosa

**Dissertação apresentada ao Instituto
de Química da Universidade Federal
de Goiás, como exigência parcial para
a obtenção do título de Mestre em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Denilson Rabelo

**Goiânia
2007**

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas com novos catalisadores são de grande interesse para a indústria, pois estes representam uma parcela significativa nos custos de produção. Busca-se o desenvolvimento de sólidos que possam atuar cataliticamente com elevada atividade e seletividade, sem sofrer desativação e sem causar problemas ambientais e que também diminuam o consumo de energia do processo.

Catalisadores suportados são os de maior utilização industrial, sendo constituídos por um suporte sobre o qual se dispersa uma substância ativa. O suporte confere ao catalisador: porosidade e resistência mecânica, sendo normalmente inativo do ponto de vista catalítico, Figueiredo; Ribeiro (1996).

Catalisadores metálicos suportados são usados em um grande número de importantes aplicações comerciais, incluindo, hidrogenação, desidrogenação, reforma de nafta, isomerização, hidrocraqueamento, oxidação, catalisador de exaustão automotivo e células a combustível, Li *et al.* (2004). Os suportes catalíticos mais utilizados são: sílica, alumina, sílica-alumina amorfa, zeólitos e carvão ativado. O carvão ativado é um dos mais importantes suportes, pois apresenta algumas propriedades únicas tais como: termoestabilidade, propriedades ácido-base estáveis, fácil cobertura com metais preciosos e a possibilidade de construção de estrutura porosa e propriedades químicas superficiais de acordo com a necessidade do catalisador, Li *et al.* (2004) e Tennison (1998).

Entre as diversas aplicações catalíticas do carvão ativado, destaca-se o seu emprego na desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE) em presença de vapor d'água para produzir estireno. Diversos trabalhos têm mostrado que esse material é cataliticamente ativo nessa reação, Pereira *et al.* (2004) e Li *et al.* (2006).

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno (DCE) em presença de vapor d'água é a rota comercial mais empregada para produção de estireno. O 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 e resinas de copolímeros diversos, Oliveira; Rangel (2003).

Paralelamente, à reação de desidrogenação do etilbenzeno podem ocorrer reações secundárias, como a formação de coque, que prejudicam o rendimento da reação e danificam o catalisador. Desta forma, o processo é conduzido em presença de excesso de vapor, que oxida os depósitos de carbono, supre o calor necessário à reação e desloca o equilíbrio químico, aumentando a produção de estireno, Oliveira; Rangel (2003).

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 os quais os principais são óxidos de potássio, de cromo e de cério. Esses catalisadores apresentam a vantagem do baixo custo, mas sofrem rápida desativação ao longo de sua vida útil, devido à perda de potássio que migra para a saída do reator ou para o centro do pellet e é arrastado pela corrente gasosa. Por outro lado, o descarte desses materiais causa danos ao meio ambiente devido à toxicidade dos compostos de cromo.

Embora o carvão ativado seja utilizado como suporte catalítico, ele apresenta alguns inconvenientes como: significantes níveis de impurezas que são uma consequência inevitável do precursor usado (madeira, carvão etc); baixa homogeneidade; baixa resistência física e forma física geralmente limitada a granular ou pó, Tennison (1998). Estes problemas com carvão ativado podem ser resolvidos pelo uso de precursores poliméricos, onde a reprodutibilidade, pureza, forma física e estrutura química podem ser controladas durante o processo de produção do polímero, Tennison (1998) e László *et al.* (2003). Com o uso de polímeros há a possibilidade de se fazer carvão ativado esférico nas mais diversas granulometrias. A mais importante vantagem do carvão ativado esférico, sobre o granular ou fibra, é que ele exibe baixa resistência à difusão de líquidos e gases quando usados em

reatores de leito fixo por causa de seu empilhamento homogêneo no leito, Li *et al.* (2004) e Yang *et al.* (2002).

Para a preparação de carvão ativado esférico alguns polímeros como materiais de partida podem ser carbonizados. Esses materiais de partida podem ser poliacrilonitrila, polietileno, poliestireno, celulose, poliamida, copolímero estireno-divinilbenzeno, polietilenosulfonado, resina fenólica e copolímero de metil-vinil-piridina com N-metil-1-metil-3-vinil-piridina e divinilbenzeno. O copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado é considerado um importante precursor para a obtenção do carvão ativado, devido às propriedades ácidas, à distribuição granulométrica homogênea e à alta resistência física e química do produto final, Oliveira *et al.* (2005) e Gierak (1995).

A preparação dos catalisadores pode ser feita na superfície do carvão ativado ou na superfície do polímero precursor do carvão. Neste último caso, o copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado (Sty-DVB/sulf.), é particularmente útil por causa da possibilidade de controle dos tamanhos dos seus poros durante a síntese. Além disso, os grupos sulfônicos adsorvem diferentes tipos de íons metálicos que podem ser precipitados na estrutura porosa formando nanocompósitos de óxidos. A morfologia do polímero e o tratamento químico afetam a natureza da fase de óxido de ferro formado. Couling e Mann (1985) descreveram um método para a produção de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), que consiste na precipitação de íons Fe^{2+} em solução alcalina oxidante. Usando a oxidação alcalina de Fe^{2+} , Ziolo *et al.* (1992) obtiveram maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em poliestireno sulfonado do tipo gel, enquanto que Winnik *et al.* (1995) produziram goetita (FeOOH) superparamagnética em poliestireno reticulado macroporoso. Uma mistura de maghemita e goetita foi obtida em poliestireno sulfonado mesoporoso por Winnik *et al.* (1998). Já Rabelo *et al.* (2001) prepararam nanopartículas de magnetita usando o copolímero Sty-DVB sulfonado como matriz, e observaram que o tamanho médio das partículas pode ser controlado por meio da quantidade de íons ferrosos incorporados no copolímero antes da oxidação. Tavares *et al.* (2003) prepararam nanopartículas de ferritas de manganês em copolímeros estireno-divinilbenzeno sulfonado com a

coprecipitação de íons Fe^{2+} ou Fe^{3+} e Mn^{2+} . A utilização de íons Fe^{2+} produziu ferritas com tamanhos de partículas maiores e estrutura cristalinas bem definidas. Assim, além de diferentes tipos de óxidos de ferro, ferritas contendo outros íons metálicos podem ser obtidos na estrutura porosa de copolímeros estireno-divinilbenzeno sulfonados. O cobre é um metal ativo na reação de DCE, que contribui para o aumento da seletividade a estireno, Oliveira; Rangel (2003). Sendo portanto um metal que desperta o interesse para um estudo de sua influência na reação de DCE.

Este trabalho teve o objetivo de avaliar a atividade e seletividades catalíticas de óxidos de ferro com e sem cobre suportados em carvão ativado polimérico esférico na desidrogenação do etilbenzeno, em presença e ausência de vapor d'água. Foram avaliados os efeitos da variação da concentração dos íons cobre no desempenho da reação de DCE.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os principais resultados deste trabalho que foram divididos nos seguintes itens: características do copolímero estireno-divinilbenzeno, preparação da resina de troca iônica e síntese e caracterização dos catalisadores mássicos e suportados.

4.1 CARACTERÍSTICAS DO COPOLÍMERO ESTIRENO-DIVINILBENZENO

Coutinho e Rabelo (1992) desenvolveram pesquisas que demonstram que as estruturas porosas dos copolímeros estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) dependem da afinidade da mistura de diluentes pelo copolímero. Se a proporção do agente reticulante (DVB) e a diluição dos monômeros forem baixas, um polímero com porosidade tipo gel é produzido. Quando a proporção do agente reticulante e o grau de diluição são altos, é produzida uma estrutura macroporosa com núcleos mais rígidos e baixa tendência ao colapso, Rabelo; Coutinho (1994).

As proporções dos diluentes, o grau de diluição dos monômeros e o teor de DVB utilizados no presente trabalho, foram escolhidos de modo a se obter um material poroso altamente reticulado e, conseqüentemente, que apresentasse uma estrutura resistente ao completo colapso dos poros durante os processos de secagem e funcionalização.

Como resultado da polimerização, obteve-se um material em forma de esferas brancas com aspecto óptico opaco. Essa opacidade é característica de polímeros macroporosos, e é conseqüência do espalhamento da luz dentro dos poros do polímero, Coutinho; Luz (1993). Foram obtidas esferas

com diferentes faixas de tamanho, porém, a faixa utilizada neste trabalho foi a que teve o maior rendimento, com partículas variando de 125 a 250 μm . A quantidade de produto na faixa utilizada foi correspondente a 71% da massa de monômeros utilizada na síntese.

A densidade aparente ($0,27 \text{ g/cm}^3$), a área específica ($461 \text{ m}^2/\text{g}$), o diâmetro médio de poros (11 nm) e o volume total de poros ($0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$) são característicos de copolímero Sty-DVB macroporoso. Na Figura 4.1 temos o espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero Sty-DVB puro que apresentou as seguintes bandas de absorção:

- 3058 cm^{-1} deformação axial de C-H aromático.
- 2922 cm^{-1} estiramento assimétrico de C-H do grupo CH_2 .
- 2851 cm^{-1} estiramento simétrico de C-H do grupo CH_2 .
- 1601 cm^{-1} deformação axial de C=C do anel aromático.
- 1492 a 1451 cm^{-1} deformação angular de C-H de alceno no plano.
- 1068 a 1028 cm^{-1} deformação angular de C-H no plano.
- 904 cm^{-1} deformação angular fora do plano do grupo vinil.
- 697 cm^{-1} deformação angular fora do plano de =CH.

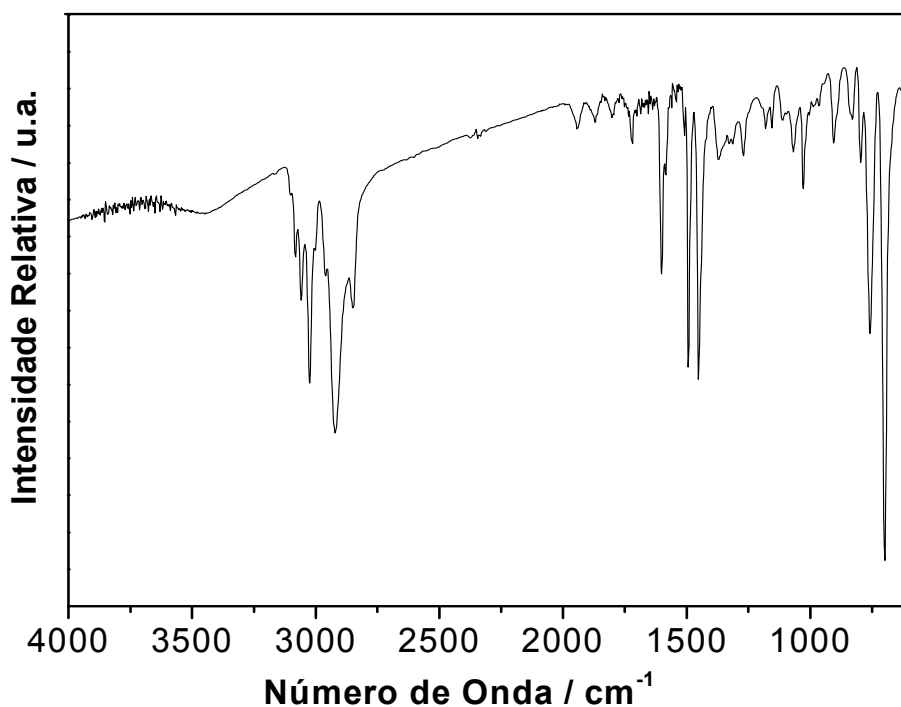


Figura 4.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero Sty-DVB puro.

4.2 PREPARAÇÃO DA RESINA DE TROCA IÔNICA

Durante o processo de funcionalização do copolímero Sty-DVB, foi possível observar uma mudança na cor das pérolas da resina. Poucos segundos após a adição do ácido sulfúrico, o polímero tornou-se marrom escuro, evidenciando que o processo de sulfonação já estava ocorrendo. Nenhuma outra mudança foi observada durante o restante da reação, nem mesmo após a adição do dicloroetano. Esse último foi introduzido com a finalidade de inchar os núcleos do polímero e expandir os poros com a solvatação das cadeias internucleares, facilitando assim, o acesso do ácido sulfúrico aos anéis benzênicos. A sulfonação do polímero torna a matriz hidrofílica, permitindo a entrada de soluções aquosas até as camadas mais internas da resina, e introduz cátions H^+ que podem ser substituídos pelos íons de Fe II e Cu II. A modificação da matriz polimérica encontra-se representada na Figura 4.2.

Mesmo depois de lavada e seca, a resina manteve a cor marrom, obtida durante a sulfonação, mas com uma tonalidade menos intensa. Além disso, a resina também continuou opaca, evidenciando que ainda apresentava porosidade. A capacidade de troca iônica apresentada pela resina sulfonada foi de 2,6 mmol/g. Esse valor serviu como base para o cálculo das concentrações das soluções dos íons metálicos colocadas em contato com a resina.

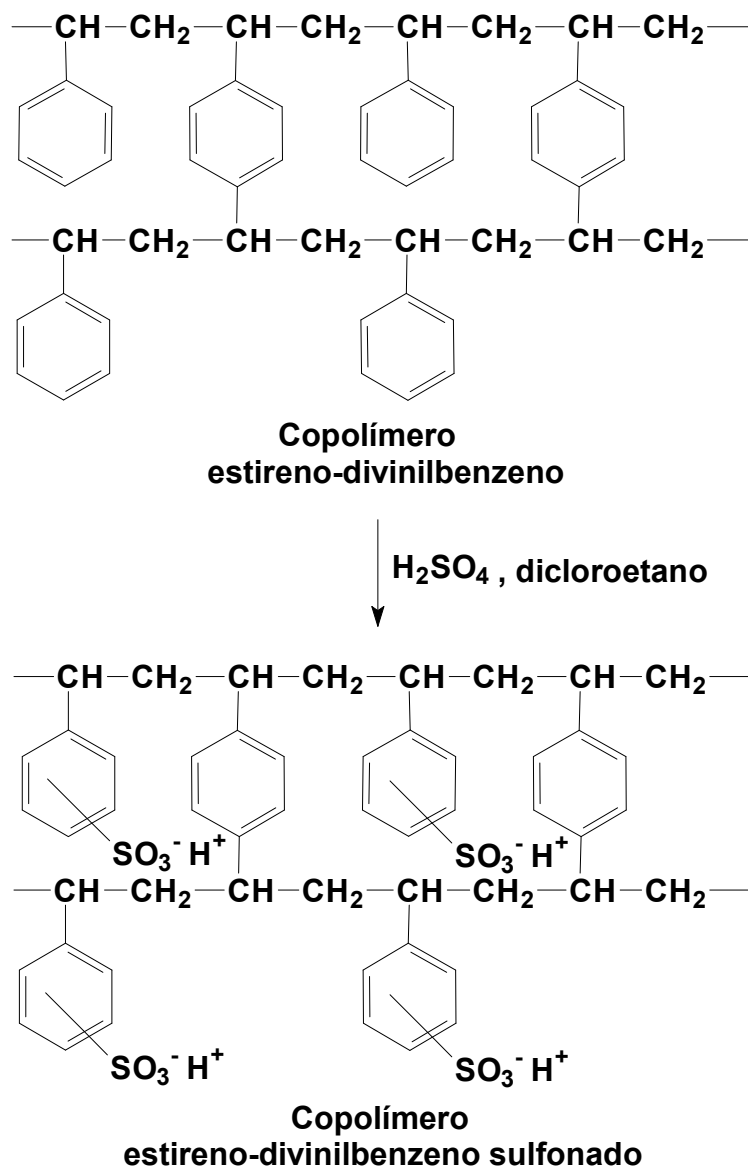


Figura 4.2 – Sulfonação do copolímero Sty-DVB, Helfferich (1962).

O espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) do copolímero sulfonado, Figura 4.3, apresentou bandas em 3427 cm^{-1} correspondente à OH de água, devido a resina sulfonada ter grupo hidrofílico $-\text{SO}_3\text{H}$, e estiramento simétrico de $-\text{S}=\text{O}$ em 1217 a 1162 cm^{-1} .

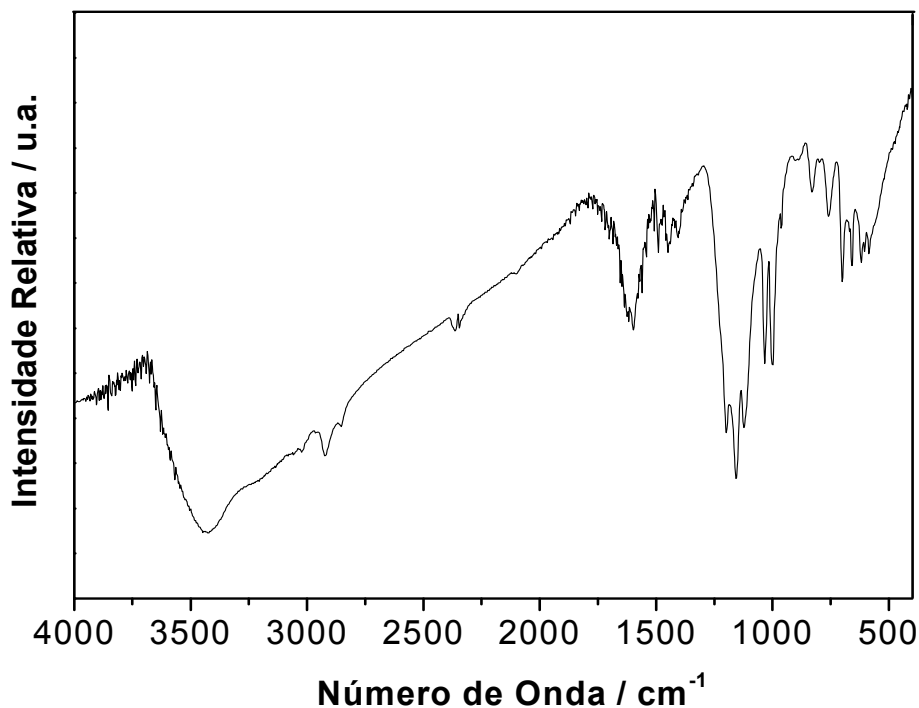


Figura 4.3: – Espectro de absorção na região do infravermelho do copolímero Sty-DVB sulfonado.

O colapso dos poros foi confirmado com a diminuição da área superficial específica de 461 para 242 m^2/g e o aumento da densidade aparente que passou de 0,27 para 0,36 g/cm^3 .

Os valores obtidos para a densidade aparente, a área específica, o volume total de poros e o diâmetro médio de poros são apresentados na Tabela 1 juntamente com os dados encontrados para a matriz não-modificada.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do copolímero Sty-DVB não-modificado e sulfonado.

Copolímero	d_a (g/cm^3)	S_{BET} (m^2/g)	S_{MIC} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Não-modificado	0,27	461	0	0,90
Sulfonado	0,36	242	0	0,69

O decréscimo da área específica e do volume total de poros, juntamente com o aumento da densidade aparente e do diâmetro médio de poros são conseqüências do colapso parcial dos poros da resina.

Em geral, o colapso dos poros durante a sulfonação, dadas as condições de alta temperatura e meio fortemente ácido, é permanente. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram as curvas de isoterma de adsorção e distribuição de tamanho de poros, respectivamente, do copolímero usado neste trabalho, antes e depois da sulfonação.

Podemos observar na Figura 4.4 que as isotermas de adsorção do copolímero antes e após sulfonação são semelhantes. A isoterma do copolímero sulfonado tem um volume total adsorvido menor que no copolímero sem modificar. As duas amostras de copolímero, sulfonado e não sulfonado, Figura 4.5, apresentaram perfis de curva de distribuição de poros semelhantes havendo apenas uma diminuição no volume de poros, preferencialmente na região abaixo de 15 nm, para a amostra sulfonada. Esses resultados mostram que houve um colapso parcial dos poros menores devido ao choque osmótico sofrido durante a sulfonação.

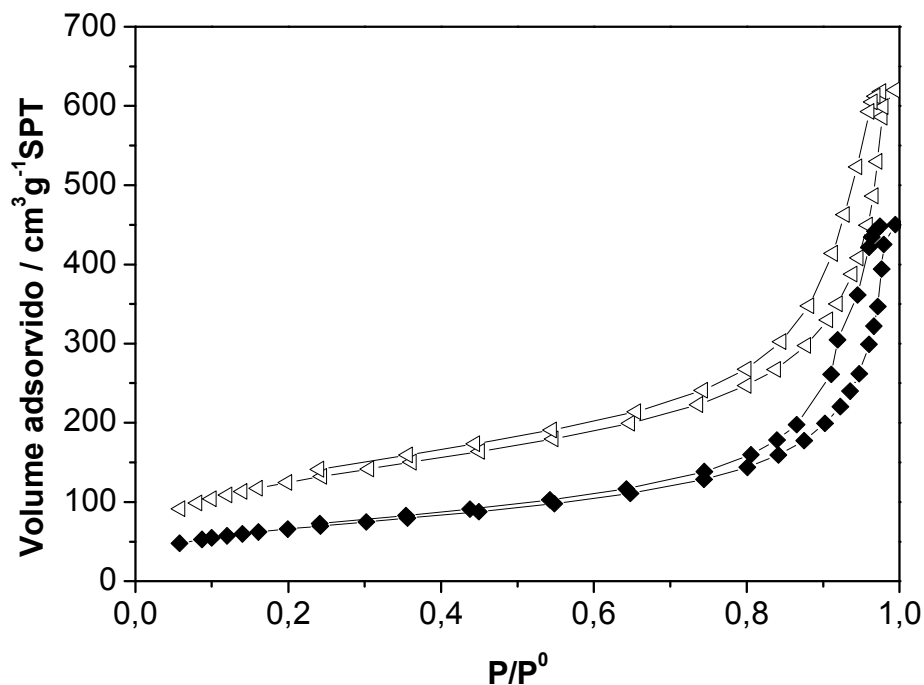


Figura 4.4 – Isotermas de adsorção do copolímero Sty-DVB não-modificado (\triangleleft) e sulfonado (\blacklozenge).

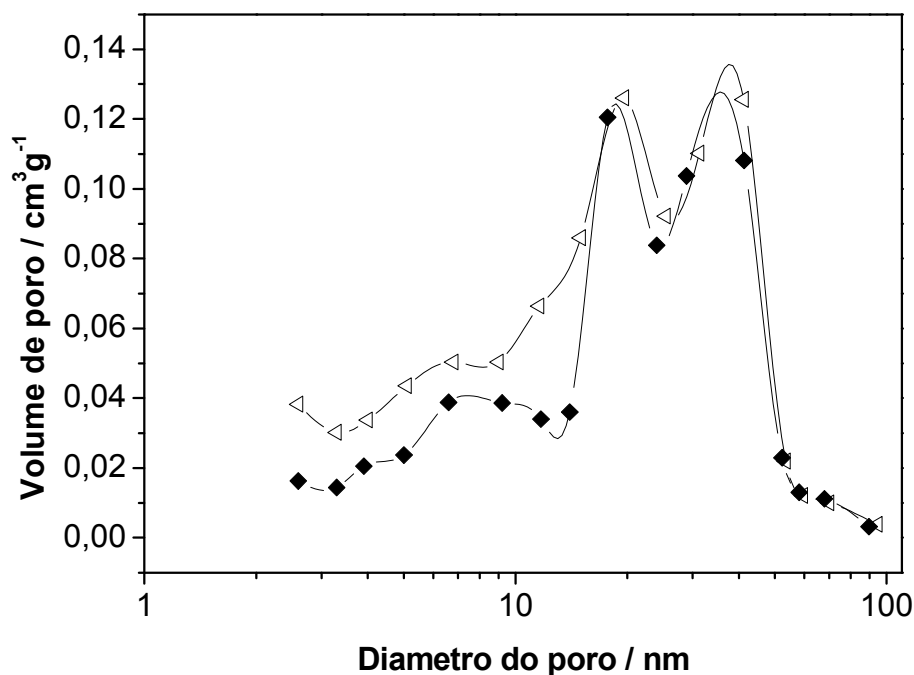


Figura 4.5 – Curvas de distribuição de tamanhos de poros do copolímero Sty-DVB não-modificado (\triangleleft) e sulfonado (\blacklozenge).

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS E MÁSSICOS

No preparo dos catalisadores suportados, a resina sulfonada foi colocada em contato com as soluções contendo os íons ferro com ou sem cobre para que os mesmos se ligassem aos grupos sulfônicos da resina, e depois de ser lavada exaustivamente com água destilada, foi colocada na solução alcalina oxidante, contendo hidróxido e nitrato de potássio. Foi possível observar mudanças na coloração da resina sulfonada, que passou de marrom para cinza, e após ser submetida a novos ciclos de carga/coprecipitação tornou-se preta. Mudanças de coloração durante o preparo de óxidos de ferro em matrizes poliméricas já haviam sido observadas por Ziolo *et al.* (1993) que, usando Fe^{2+} e Fe^{3+} , já haviam obtido compósitos pretos como intermediários na formação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em copolímero estireno-divinilbenzeno sulfonado. Esses pesquisadores concluíram que se tratava de uma fase contendo magnetita (Fe_3O_4). Portanto, no caso do presente trabalho (onde foram utilizados Fe com e sem

Cu), pode-se afirmar que o enegrecimento é devido ao aumento da quantidade de óxido formado no interior da matriz.

Após os quatro ciclos de carga/coprecipitação o copolímero estireno-divinilbenzeno, com óxido de ferro com e sem cobre, foi submetido ao tratamento térmico. Este tratamento consiste no aquecimento da amostra a 250 °C em ar, em seguida a 900 °C em atmosfera de nitrogênio e ativação a 900 °C em atmosfera de nitrogênio saturado com vapor de água. Na Tabela 2 temos os dados de propriedades texturais em cada etapa de preparação do catalisador suportado. Podemos observar o fechamento dos poros logo depois dos ciclos de carga/coprecipitação. O aquecimento a 250 °C não altera a área superficial específica (S_{BET}) nem a área de microporos (S_{mic}). No entanto, a 900 °C há uma diminuição muito acentuada da S_{BET} devido a sinterização da estrutura porosa pelo óxido presente nos poros. Com o vapor de água presente na ativação há uma oxidação da matriz de carvão e dos resíduos de carbonização e, conseqüentemente, ocorre o aumento da área superficial específica.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos catalisadores suportados e de seus vários intermediários.

	CP0			CP6			CP12		
	S_{BET} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{MIC} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
Após Precip.	167	9	0,50	163	8	0,51	169	10	0,54
250 °C	155	6	0,50	157	7	0,50	157	5	0,54
900 °C	58	8	0,16	54	10	0,15	55	6	0,17
Ativada	87	28	0,18	93	37	0,18	124	43	0,22

O mesmo tratamento térmico feito com o copolímero sulfonado com metal foi realizado com uma amostra de copolímero sulfonado sem metal. Portanto, essa amostra foi aquecida a 250 °C em ar, em seguida a 900 °C em nitrogênio, ativada em nitrogênio saturado com vapor de água e

denominada de suporte catalítico. A Tabela 3 apresenta os dados de propriedades texturais em cada etapa de preparação do suporte catalítico. Podemos observar que o aquecimento a 250 °C há um aumento na área superficial específica (S_{BET}) devido o aumento da área de microporos (S_{mic}). O mesmo ocorre a 900 °C onde a S_{BET} é de 537 m^2g^{-1} . A 250 e 900 °C temos reações de degradação e decomposição ocorrendo com o copolímero o que faz com que a área superficial específica seja aumentada. Com a ativação a S_{BET} aumenta ainda mais em decorrência das reações de oxidação da matriz de carvão e dos resíduos de carbonização promovida pelo vapor de água. Comparando os valores das Tabelas 2 e 3, podemos concluir que a presença do óxido inibe o desenvolvimento da estrutura porosa no suporte devido à sinterização, Tabela 2.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do suporte catalítico e de seus vários intermediários.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{MIC} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
Não-modificado	461	0	0,90
Sulfonado	242	0	0,69
250 °C	389	110	0,69
900 °	537	344	0,59
Ativada	867	469	0,70

Na figura 4.6 temos as curvas de distribuição de poros para o copolímero sulfonado aquecido a 250 °C, a 900 °C e ativado a 900 °C. Observa-se um aumento no volume de poros na região de 10 a 30 nm com a ativação. Para os tratamentos a 250 °C e 900 °C, as curvas de distribuição são semelhantes, apesar da área superficial específica ter aumentado consideravelmente. Esse fato se deve ao aumento da quantidade de microporos e não de mesoporos, sendo que somente os segundos são detectados através das curvas de distribuição obtidas pelo método BJH.

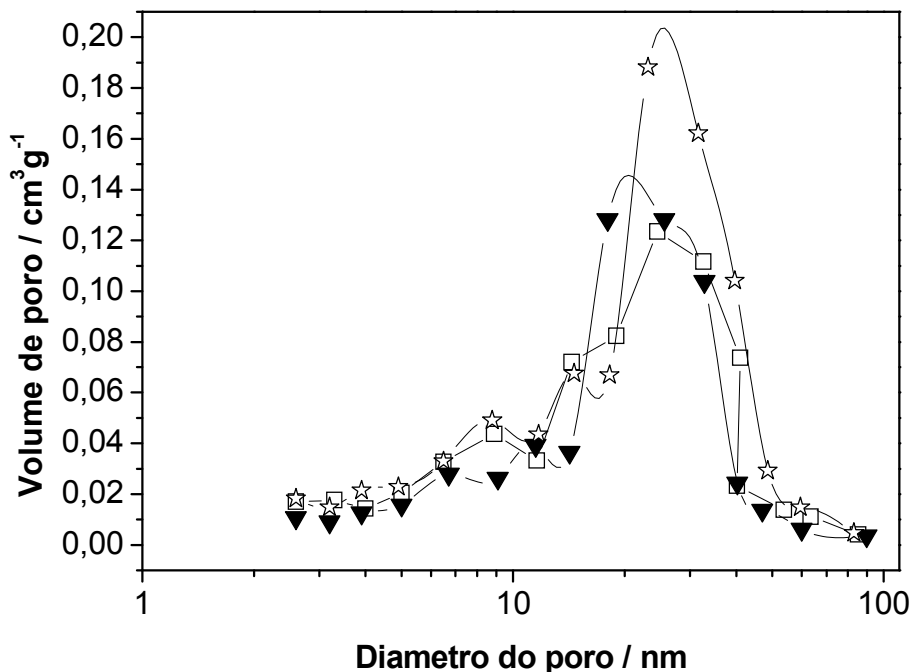


Figura 4.6 – Curvas de distribuição de poros das Amostras de copolímero sulfonada aquecido a 250 °C (□), a 900 °C (▼) e ativado a 900 °C (☆).

No preparo dos catalisadores mássicos, a solução contendo os íons ferro com ou sem cobre foi adicionada na solução alcalina oxidante (contendo hidróxido e nitrato de potássio). Foi possível observar a formação de um precipitado preto na solução, semelhante à magnetita (Fe_3O_4). Este material foi filtrado, lavado e seco em estufa, e depois utilizado na reação de desidrogenação sem tratamento prévio. A comparação das propriedades físico-químicas e catalíticas dos catalisadores mássicos e suportados será detalhada nas seções seguintes.

4.3.1 DETERMINAÇÃO DE FERRO E COBRE POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Na Tabela 4 temos os resultados da análise de espectrofotometria de absorção atômica para os catalisadores mássicos e suportados antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno. Embora a percentagem molar de cobre, em relação a concentração da solução, na síntese dos catalisadores, mássicos e suportados, tenha sido de 6 e 12 % as quantidades presentes

em cada tipo de amostra foram diferentes. Podemos observar que os catalisadores mássicos tiveram uma percentagem de cobre bem maior do que a solução metálica. Os valores dos produtos de solubilidade (K_{ps}) do hidróxido de Fe^{2+} e hidróxido de Cu^{2+} são $2,2 \times 10^{-15}$ e $1,6 \times 10^{-19}$, respectivamente, Bard (1970). Isso indica a maior facilidade de precipitação dos íons Cu^{2+} em meio básico quando comparado com os íons Fe^{2+} . Como os íons Cu^{2+} têm maior facilidade de precipitar o produto final será um sólido com alto teor deste metal. No entanto, o teor de Cu obtidos nos poros da matriz polimérica permaneceu próximo ou igual ao da solução, o que indica uma forte influência da resina no processo de coprecipitação de íons Fe e Cu. Resultados semelhantes foram encontrados na preparação de ferritas de manganês por Tavares *et al.* (2004) onde a resina de troca iônica favoreceu o controle da estequiometria do óxido em comparação com a precipitação em solução.

Tabela 4 – Resultados da análise de espectrofotometria de absorção atômica para os catalisadores mássicos e suportados antes da reação do desidrogenação do etilbenzeno

Amostra	Fe^{3+} (mmol g ⁻¹)	Fe^{2+} (mmol g ⁻¹)	Cu (mmol g ⁻¹)	% Cu
CP0	2,84	1,98	0,01	0,1
CP6	2,25	1,83	0,18	4,2
CP12	2,04	2,01	0,57	12,4
M0	7,55	0,59	0,01	0,1
M6	6,81	0,48	1,60	18,0
M12	6,81	1,33	2,18	21,1

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS CATALISADORES

4.3.2.1 CATALISADORES MÁSSICOS E SUPORTADOS ANTES DA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO

Na Figura 4.7 temos os Difratoogramas de raios X dos catalisadores CP0, CP6 e CP12 antes da reação de DCE. Estes difratogramas são característicos de magnetita e apresentaram picos dos planos (220), (311) e (400) respectivamente em $30,98^\circ$; $35,51^\circ$ e $43,14^\circ$. Também podemos observar a existência de uma fase de ferro metálico com picos dos planos (110), (200) e (211) respectivamente em $44,72^\circ$; $65,04^\circ$ e $82,30^\circ$. O ferro metálico está relacionado às reações de redução que ocorrem durante as etapas de carbonização e ativação. Nota-se que o cobre não afeta significativamente a cristalinidade das amostras e não leva a formação de nenhuma outra fase. Este fato pode ser explicado pela similaridade dos raios iônicos das espécies Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$) e Fe^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$), que facilitam a incorporação do primeiro nos sítios octaédricos do óxido de ferro, Sidhu (1978).

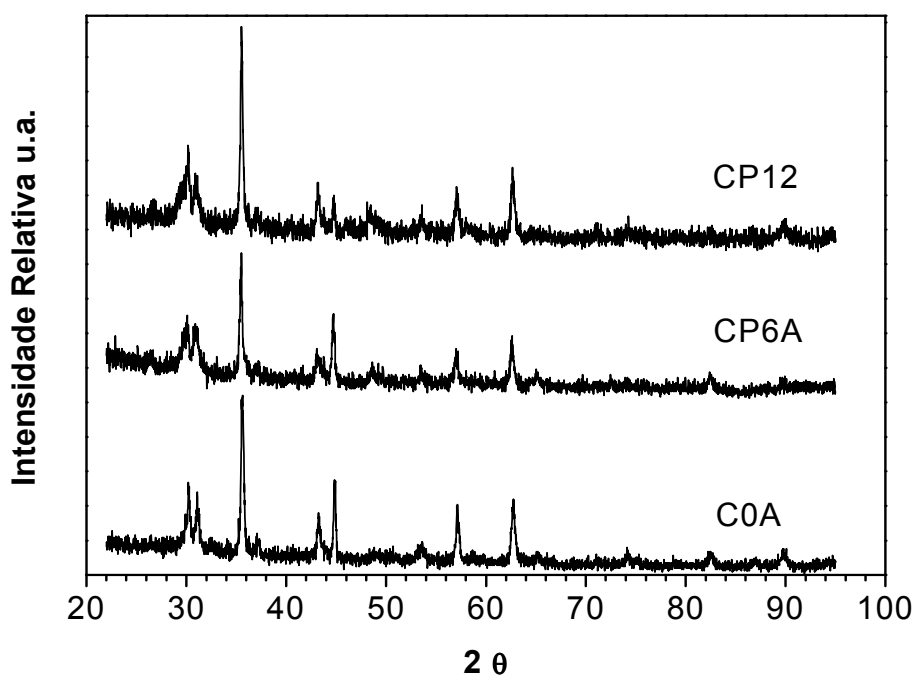


Figura 4.7 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores CP0, CP6 e CP12 antes da reação de DCE.

O catalisador M0, Figura 4.8, apresentou picos dos planos (110), (111) e (221) respectivamente em $21,20^\circ$; $36,62^\circ$ e $53,20^\circ$. Estes valores são característicos de goetita (FeOOH) em sítio ortorrômbico. O catalisador M6

apresentou picos característicos de FeOOH, como no catalisador M0, e também picos dos planos (220), (311) e (400) respectivamente em 30,27°; 35,60° e 43,30° característicos de magnetita. Enquanto que para o catalisador M12 observa-se a existência apenas dos picos característicos da magnetita.

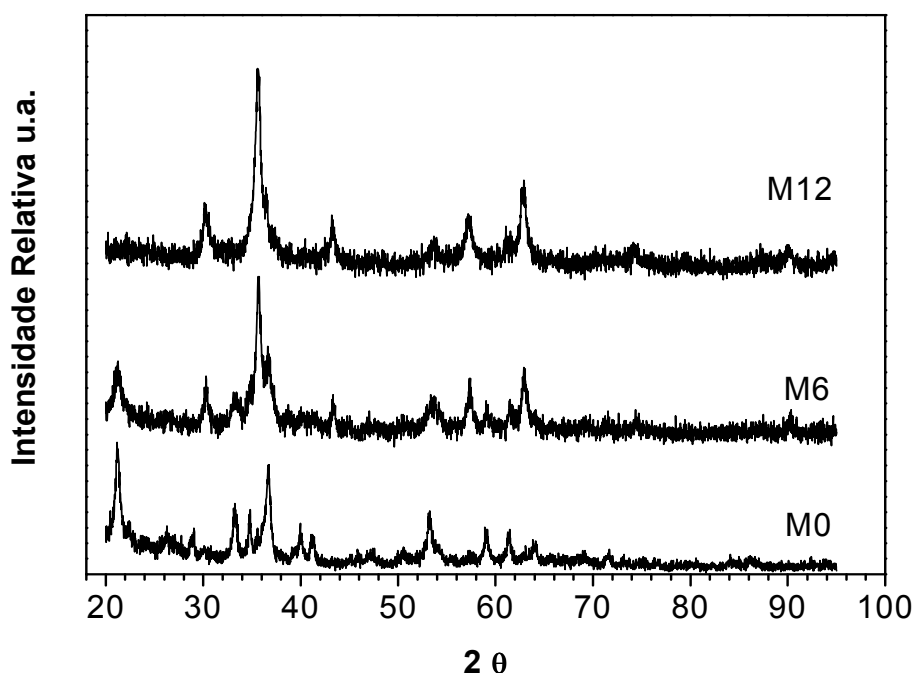


Figura 4.8 – Difratogramas de raios X dos catalisadores M0, M6 e M12 antes da reação de DCE.

4.3.2.2 CATALISADORES MÁSSICOS E SUPORTADOS APÓS A REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO COM E SEM VAPOR DE ÁGUA

Os difratogramas de raios X dos catalisadores; CP0, CP6 e CP12; usados na desidrogenação do etilbenzeno, com e sem vapor d'água, são apresentados na Figura 4.9 e 4.10, respectivamente. Podemos observar a existência de apenas uma fase cristalina, magnetita. Os difratogramas não apresentam os picos de difração correspondente ao ferro metálico. Este fato é associado ao aquecimento da amostra a temperatura da reação de

desidrogenação. Também, o vapor d'água promove a oxidação das espécies Fe^0 a Fe^{3+} , Oliveira; Rangel (2003).

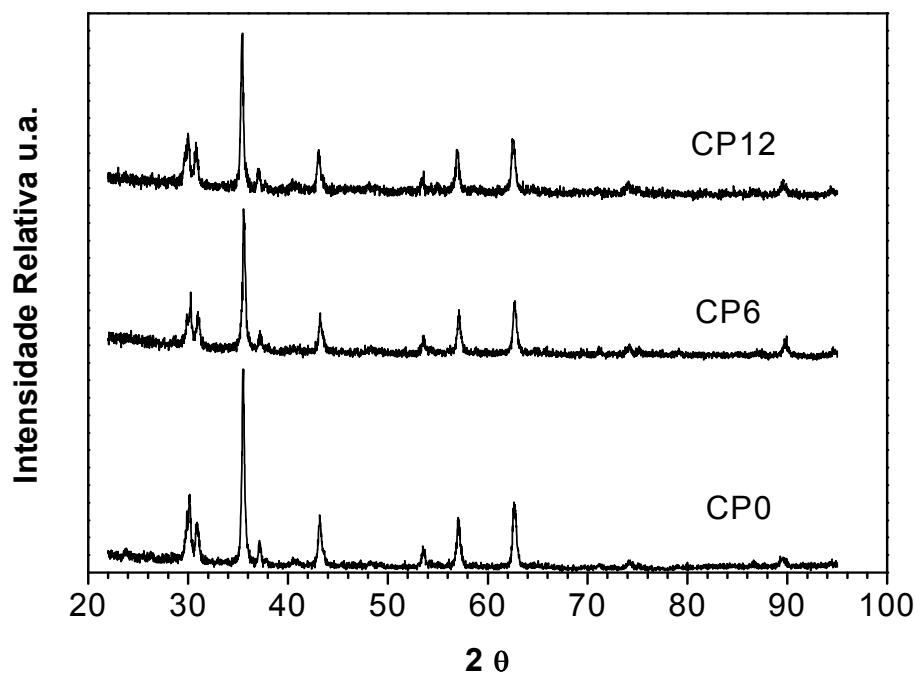


Figura 4.9 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores CP0, CP6 e CP12 após a reação de DCE com vapor de água.

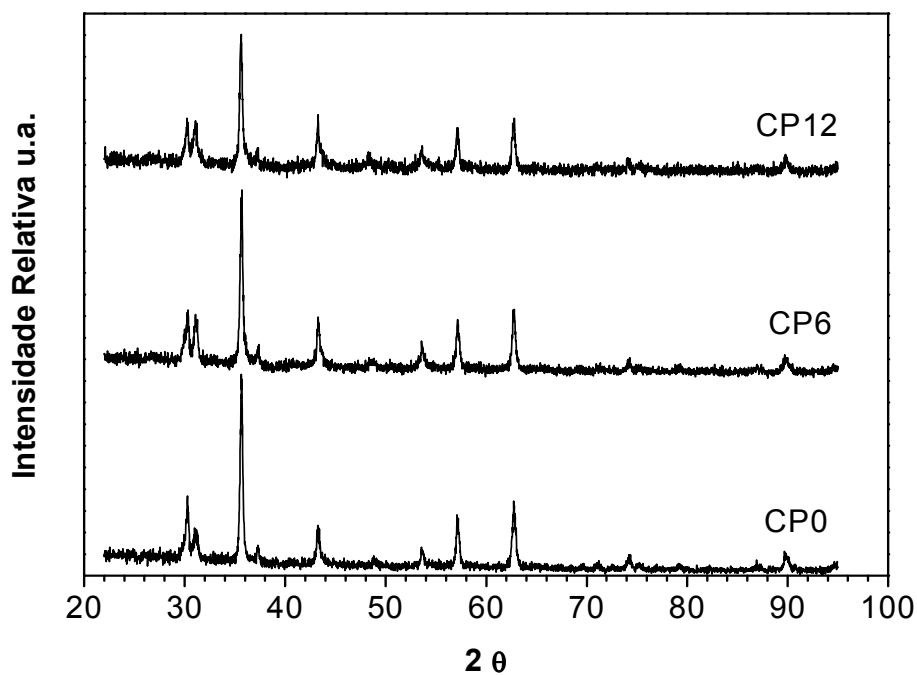


Figura 4.10 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores CP0, CP6 e CP12 após a reação de DCE sem vapor de água.

Todas as amostras, dos catalisadores M0, M6 e M12 após o teste catalítico, com e sem vapor d'água, apresentaram difratogramas de raios X semelhantes, Figura 4.11 e 4.12, respectivamente. Sendo que os picos (e as intensidades relativas) são característicos de magnetita. O que indica que houve mudança de estrutura química dos óxidos durante a reação. Os picos característicos de FeOOH desaparecem do difratograma dos catalisadores M0 e M6. O aquecimento a temperatura de reação de desidrogenação permitiu a conversão do FeOOH em magnetita, Cudennec; Lecerf (2005) e Mitov *et al.* (2002).

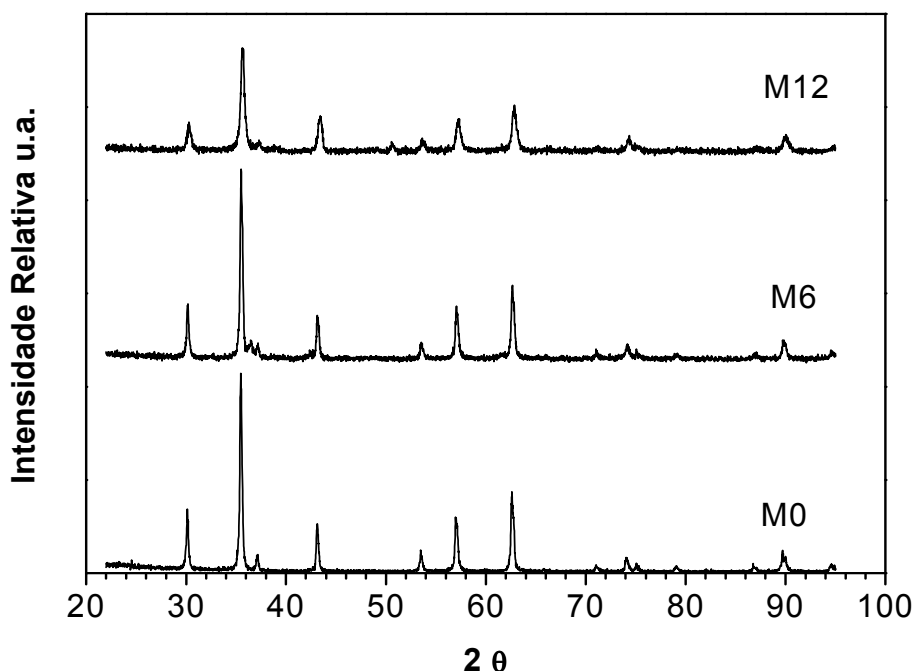


Figura 4.11 – Difratogramas de raios X dos catalisadores M0, M6 e M12 após a reação de DCE com vapor de água.

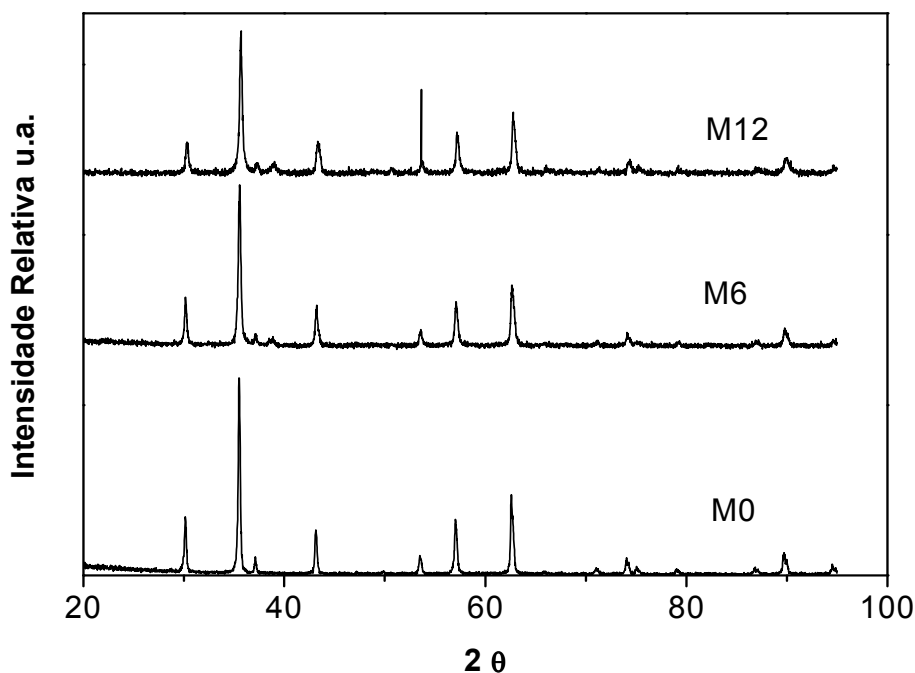


Figura 4.12 – Difratomogramas de raios X dos catalisadores M0, M6 e M12 após a reação de DCE sem vapor de água.

4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DOS CATALISADORES

Os resultados das medidas de área superficial específica (S_{BET}), a área de microporos (S_{MIC}) e o volume de poros (V_{P}) do suporte catalítico (CA), dos catalisadores suportados (CP0, CP6 e CP12), dos catalisadores mássicos (M0, M6 e M12) e do catalisador comercial antes da reação de desidrogenação do etilbenzeno são mostrados na Tabela 5. Podemos observar que a S_{BET} e S_{MIC} dos catalisadores suportados antes do teste catalítico é baixa comparada com a do carvão ativado (CA). Essa diminuição tão pronunciada da S_{BET} e S_{MIC} é decorrente do preenchimento dos poros da resina com os óxidos metálicos durante os ciclos de carga/coprecipitação e da sinterização ocorrida durante as etapas do tratamento térmico (ver Tabela 2). Há um discreto aumento da S_{BET} e S_{MIC} com o aumento da quantidade de cobre. No entanto podemos afirmar que nas condições experimentais o cobre não influenciou muito nas propriedades texturais do catalisador.

Podemos observar que a S_{BET} e S_{mic} dos catalisadores mássicos são mais baixas que as áreas dos catalisadores suportados. Todos catalisadores preparados, suportados ou mássicos, apresentaram S_{BET} muito maiores que o catalisador comercial.

Tabela 5 – Propriedades texturais do suporte catalítico (CA), dos catalisadores suportados (CP0, CP6 e CP12) e mássicos (M0, M6 e M12) antes da reação de DCE.

Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$S_{\text{MIC}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$V_{\text{P}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
Comercial	16	2	0,06
CA	867	469	0,80
CP0	87	28	0,18
CP6	93	37	0,18
CP12	124	43	0,22
M0	37	4	0,17
M6	82	1	0,30
M12	81	1	0,33

Na Tabela 6 temos os resultados das medidas de área superficial específica (S_{BET}), a área de microporos (S_{MIC}) e o volume de poros (V_{P}) do suporte catalítico (CA), dos catalisadores suportados (CP0, CP6 e CP12), dos catalisadores mássicos (M0, M6 e M12) e do catalisador comercial após a reação de desidrogenação do etilbenzeno com vapor de água. O suporte catalítico (CA) mostrou-se resistente a formação de coque durante a reação de DCE havendo até um aumento na S_{MIC} . O catalisador comercial sofre uma diminuição de área superficial específica e volume de poros durante a reação de desidrogenação devido ao colapso dos poros e depósito de coque, Tabelas 5 e 6. Podemos observar que nos catalisadores suportados a S_{MIC} diminuiu consideravelmente enquanto que o V_{P} diminuiu discretamente. A S_{BET} não sofreu muita alteração, com exceção da Amostra CP6D que teve sua S_{BET} reduzida pela metade, Tabelas 5 e 6. Durante os testes catalíticos com vapor d'água há a coalescência da estrutura porosa causada pela sinterização e pelo depósito de coque nos poros do catalisador. Os catalisadores CP0 e CP12 foram os mais resistentes ao colapso dos poros e conseqüente perda de área. O catalisador mássico tem um colapso da estrutura porosa bem maior que o catalisador suportado. A

S_{BET} e o V_{P} reduzem drasticamente devido a formação de coque e a sinterização do catalisador na temperatura de reação. Entretanto, tanto os catalisadores mássicos como os suportados apresentaram porosidade muito maior que o catalisador comercial após a reação de desidrogenação do etilbenzeno.

Tabela 6 – Propriedades texturais do suporte catalítico (CAD), dos catalisadores suportados (CP0D, CP6D e CP12D) e mássicos (M0D, M6D e M12D) após a reação de DCE com vapor d'água.

Amostra	S_{BET} (m^2g^{-1})	S_{MIC} (m^2g^{-1})	V_{P} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Comercial	9	0,7	0,04
CAD	849	576	0,84
CP0D	98	15	0,17
CP6D	42	3	0,12
CP12D	105	15	0,16
M0D	15	2	0,04
M6D	19	0	0,07
M12D	34	0,5	0,16

Nas reações de desidrogenação conduzidas sem vapor d'água, Tabela 7, os catalisadores suportados tiveram suas S_{BET} , S_{MIC} e V_{P} bastantes reduzidos comparados com o catalisador antes do teste catalítico, Tabelas 5 e 6. O depósito de coque nos poros do catalisador é mais pronunciado nas reações sem vapor d'água, pois nessa condição não há oxidação do coque formado e o catalisador tem sua estrutura porosa comprometida rapidamente com o tempo. Os catalisadores CP0 e CP12 foram os mais resistentes ao colapso dos poros e conseqüente perda de área. Nos catalisadores mássicos há uma diminuição da S_{BET} , S_{MIC} e V_{P} após a reação de DCE sem vapor de água também associados ao depósito de coque e sinterização. Estes efeitos de colapso da estrutura porosa não foram observados para o suporte catalítico que se mostra bem resistente ao depósito de coque.

Tabela 7 – Propriedades texturais do suporte catalítico (CADS), dos catalisadores suportados (CP0DS, CP6DS e CP12DS) e mássicos (M0DS, M6DS e M12DS) após a reação de DCE sem vapor d'água.

Amostra	S_{BET} (m²g⁻¹)	S_{MIC} (m²g⁻¹)	V_P (cm³ g⁻¹)
Comercial	10	1	0,05
CADS	841	558	0,84
CP0DS	36	0,5	0,14
CP6DS	29	3	0,09
CP12DS	40	0,3	0,12
M0DS	13	0	0,04
M6DS	24	0	0,09
M12DS	26	0,5	0,13

As curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio do suporte catalítico, dos catalisadores mássicos, suportados e comercial, antes e após a reação de DCE com e sem vapor de água, estão representadas nas figuras 4.13 a 4.20. Os perfis das curvas são típicos de isotermas de materiais macro e mesoporosos (Tipo II) (Referências?). Todas as isotermas apresentam histerese que é associado com o preenchimento e esvaziamento dos mesoporos por condensação capilar. As histereses dos catalisadores suportados são associadas com poros de formato “pote de tinta” enquanto que a do suporte catalítico e dos catalisadores mássicos com poros de formato cilíndrico, Gregg; Sing (1982).

Na figura 4.13 temos as isotermas do suporte catalítico antes e após a reação de DCE com e sem vapor de água. Observamos que há um aumento no volume adsorvido devido ao aumento na quantidade de microporos com a reação, Tabela 5, 6 e 7. Na Figura 4.14, 4.15 e 4.16 estão as isotermas dos catalisadores suportados CP0, CP6 e CP12, respectivamente. Em cada Figura temos o gráfico de cada catalisador antes e após a reação de DCE com e sem vapor. Há uma diminuição no volume adsorvido em todas as amostras após a reação de DCE com vapor de água sendo mais pronunciada na reação sem vapor de água. Esta diminuição esta relacionada a diminuição da S_{BET}, Tabela 5, 6 e 7, decorrente de sinterização e depósito de coque. A diferença no formato dos poros do suporte catalítico e dos catalisadores suportados está relacionada com a

precipitação dos óxidos de metal dentro dos poros reduzindo a acessibilidade ao interior das partículas, um outro fator é a sinterização que ocorre durante o tratamento térmico do catalisador.

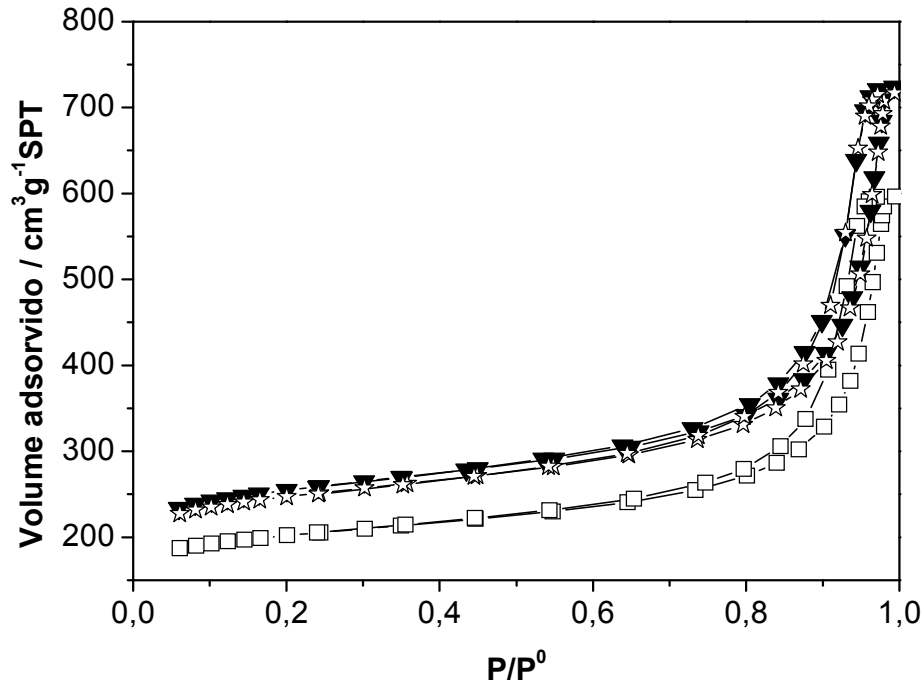


Figura 4.13 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras CA (\square), CAD (\blacktriangledown) e CADs (\star).

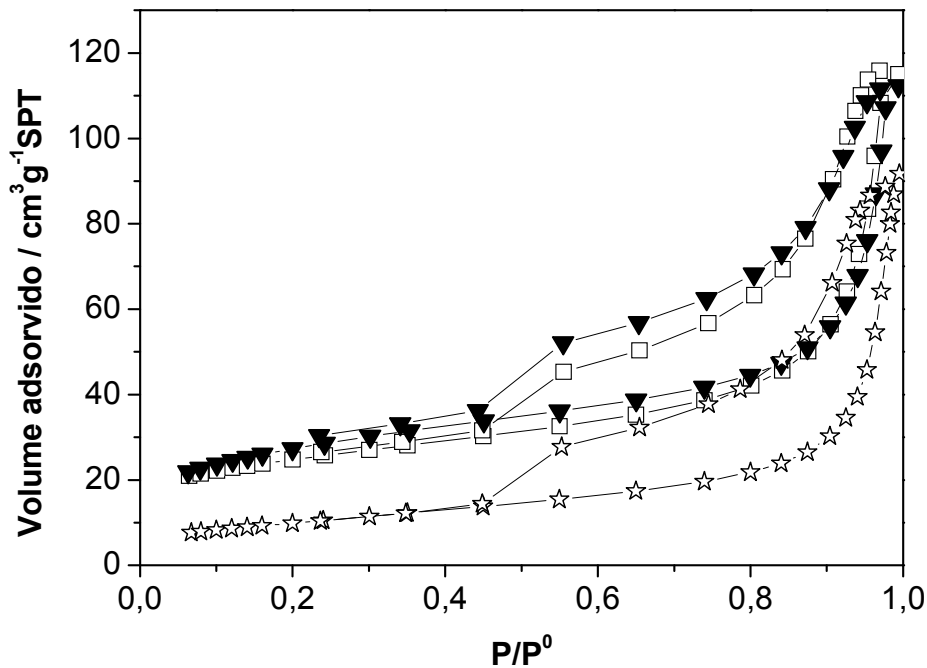


Figura 4.14 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras CP0 (\square), CP0D (\blacktriangledown) e CP0D (\star).

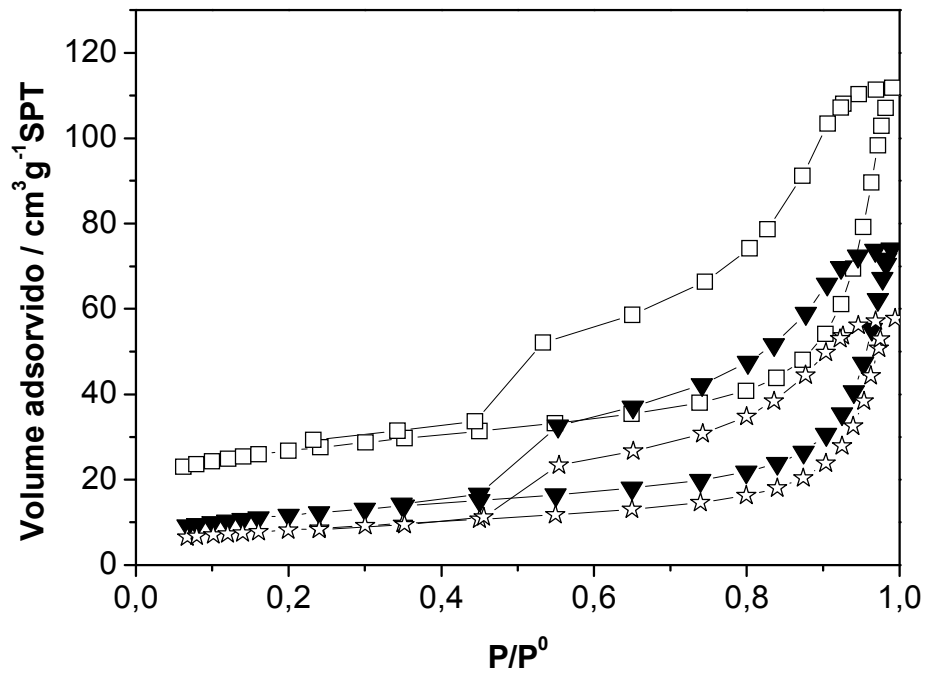


Figura 4.15 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras CP6 (□), CP6D (▼) e CP6DS (☆).

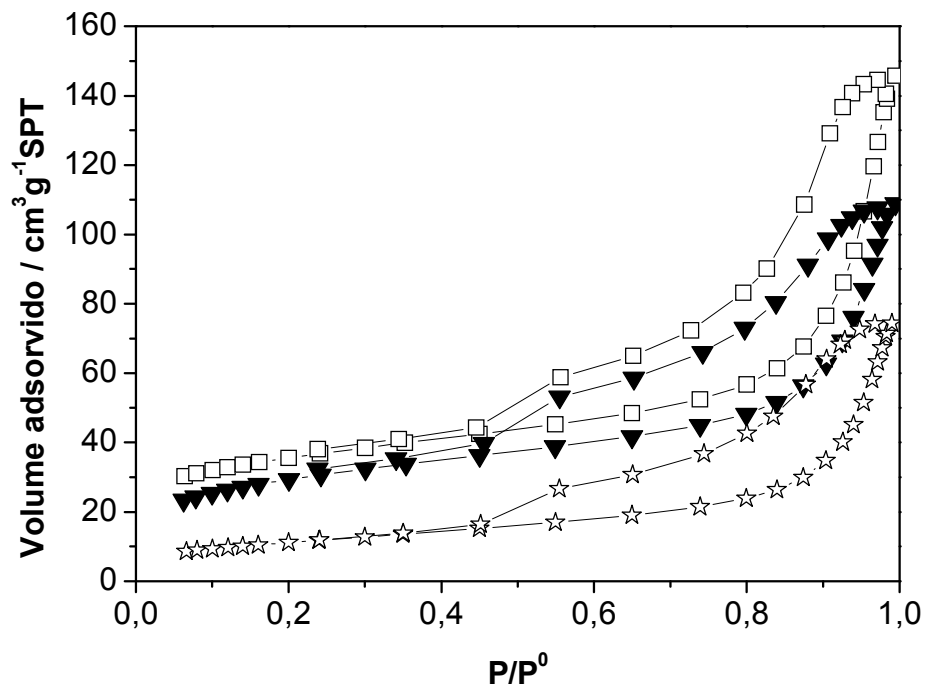


Figura 4.16 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras CP12 (□), CP12D (▼) e CP12DS (☆).

Na Figura 4.17, 4.18 e 4.19 estão as isotermas dos catalisadores mássicos M0, M6 e M12, respectivamente, antes e após a reação de DCE com e sem vapor. Observamos que há uma diminuição no volume adsorvido devido a diminuição na S_{BET} com a reação, Tabela 5, 6 e 7, sendo mais pronunciado este efeito sem o vapor de água. Essa diminuição do volume adsorvido é decorrente da diminuição da área superficial específica ocasionada pelo colapso e sinterização da estrutura porosa do material.

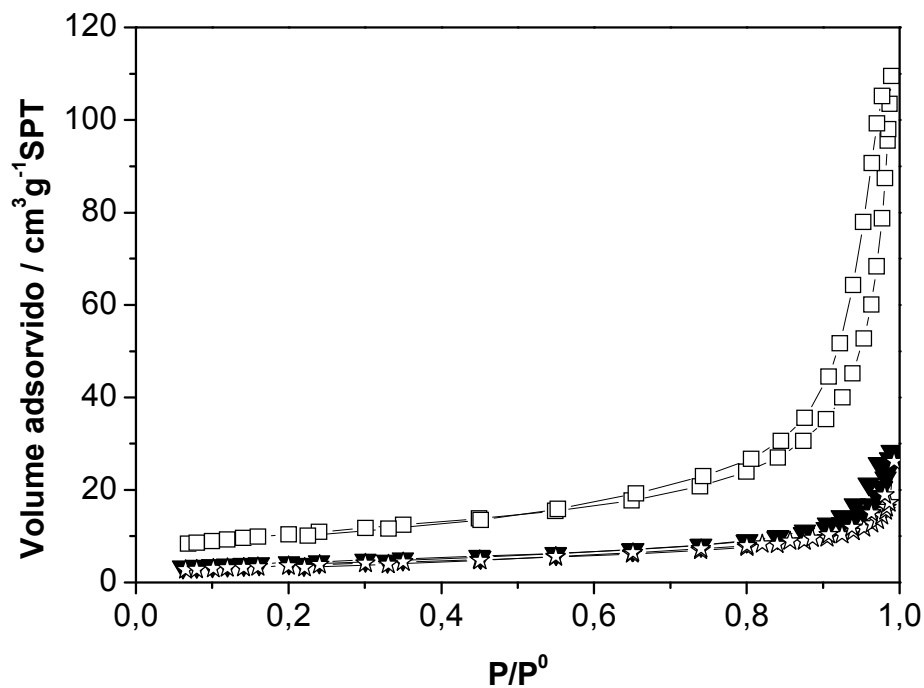


Figura 4.17 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras M0 (□), M0D (▼) e M0DS (☆).

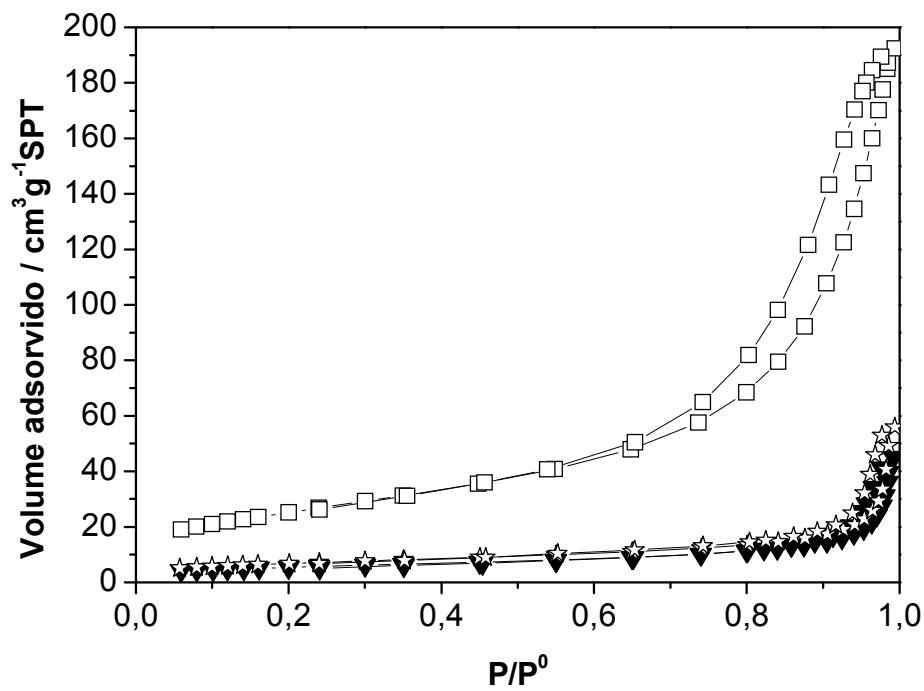


Figura 4.18 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras M6 (\square), M6D (\blacktriangledown) e M6DS (\star).

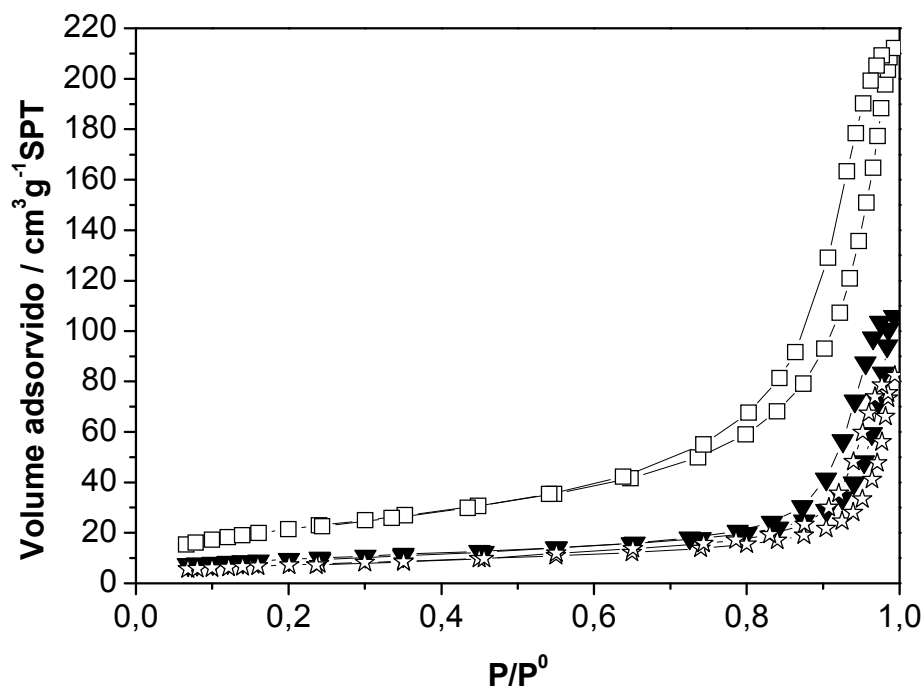


Figura 4.19 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras M12 (\square), M12D (\blacktriangledown) e M12DS (\star).

Na Figura 4.20 temos as isotermas do catalisador comercial antes e após a reação de DCE com e sem vapor. Como nos demais catalisadores podemos observar a diminuição no volume adsorvido ocasionada pela sinterização e formação de coque. Este comportamento é mais acentuado na reação sem vapor de água.

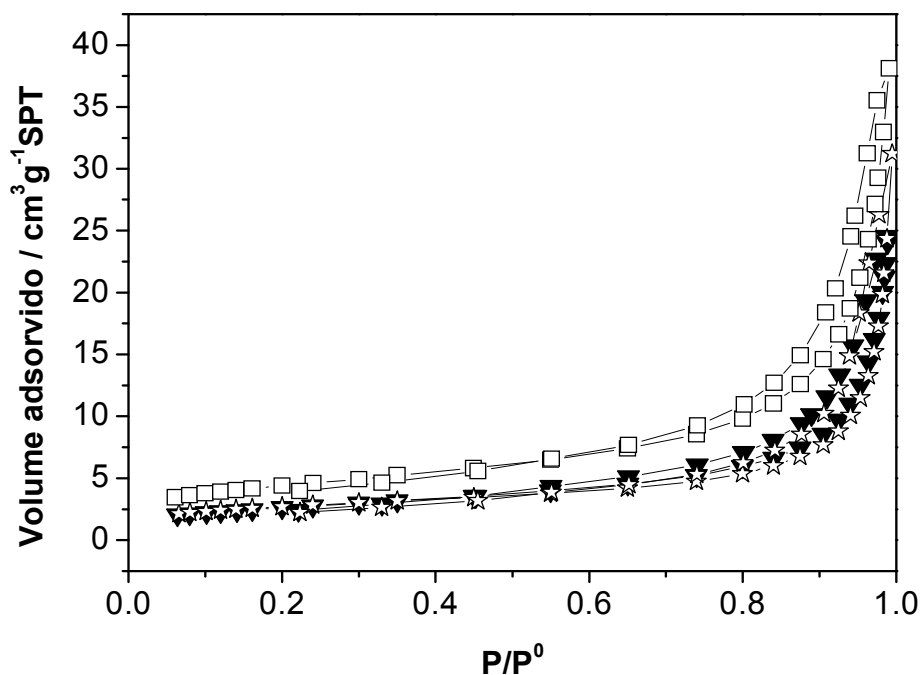


Figura 4.20 – Curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras Comercial (\square), ComercialD (\blacktriangledown) e ComercialDS (\star).

A curva de distribuição de poros representada na Figura 4.21 é do suporte catalítico, antes e após a reação de DCE com e sem vapor d'água. Há pouca alteração na curva de distribuição com a reação, nota-se apenas uma pequena diminuição no volume de poro. O suporte catalítico apresenta apenas uma faixa de mesoporos de 6 a 40 nm tanto antes como depois da reação. Com o suporte catalítico não há a formação de tanto coque como nos outros catalisadores.

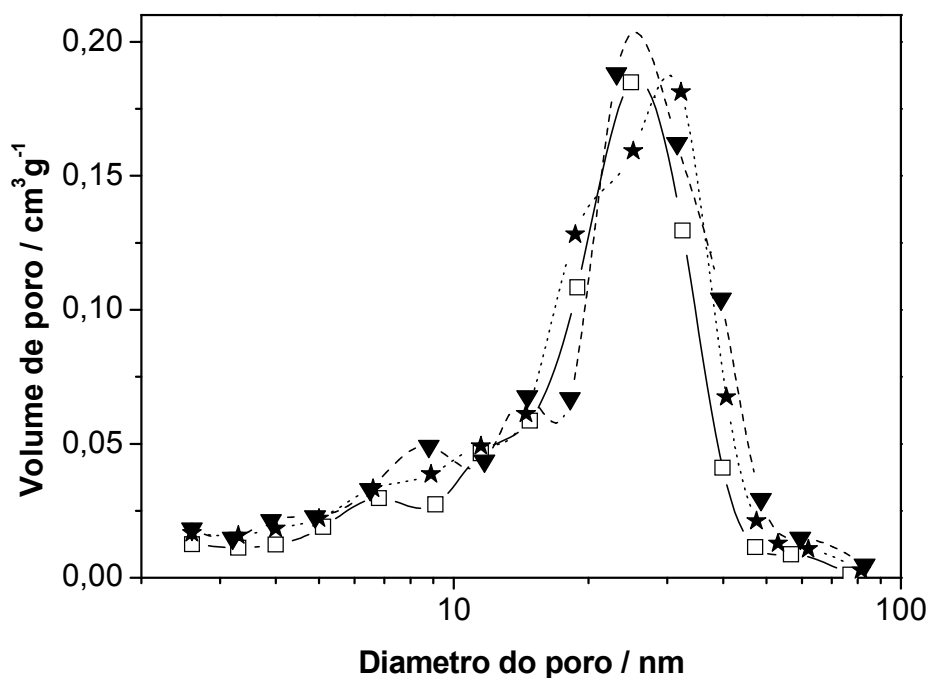


Figura 4.21 – Curvas de distribuição de poros das amostras CA (□), CAD (▼) e CADS (★).

As curvas de distribuição de poros representadas na Figura 4.22, 4.23 e 4.24 são dos catalisadores suportados, antes e após a reação de DCE com e sem vapor d'água. Para os catalisadores suportados as curvas mostram faixas de mesoporos de 3 a 4 e de 6 e 30 nm. Os catalisadores suportados antes e após a reação apresentam volume de poros menores que o suporte. Durante os ciclos de carga/coprecipitação há oxidação dentro de poros maiores que não ficam completamente preenchidos formando assim poros menores. Os gráficos mostram que após a reação de DCE há uma pequena diminuição do volume de poros em todos os catalisadores suportados, como consequência da obstrução dos poros por sinterização ou até mesmo depósito de coque. Os perfis das curvas de distribuição de tamanhos de poros dos suportes catalíticos não sofreram muita alteração com a reação de DCE.

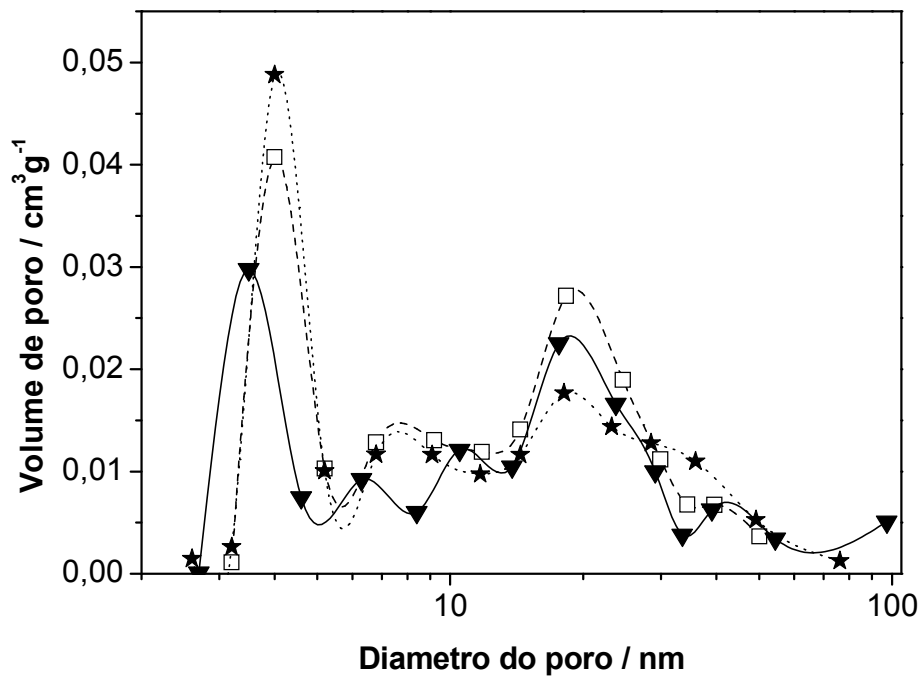


Figura 4.22 – Curvas de distribuição de poros das amostras CP0 (□), CP0D (★) e CP0DS (▼).

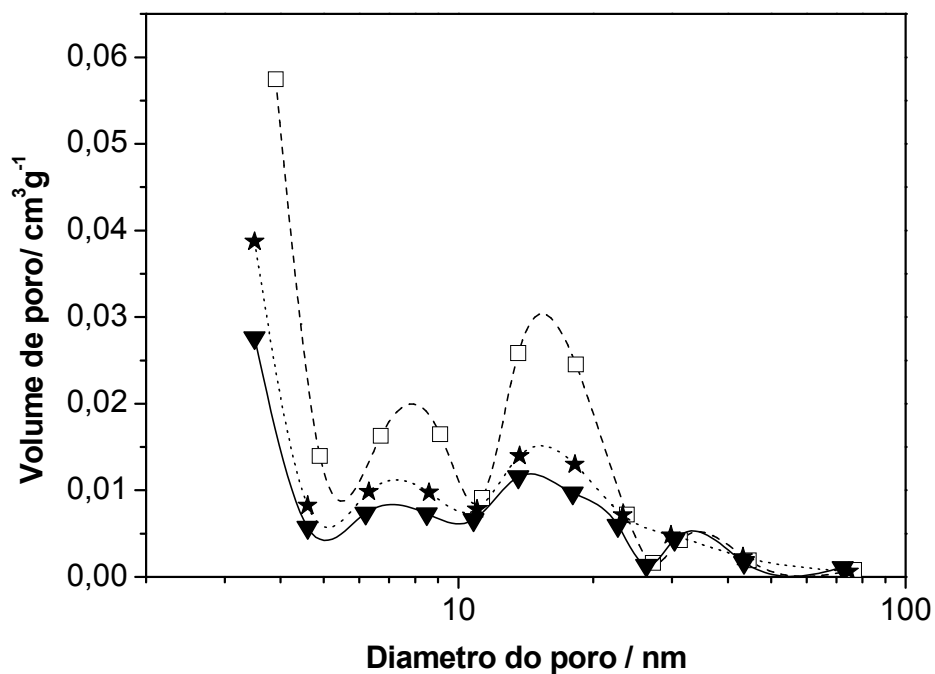


Figura 4.23 – Curvas de distribuição de poros das amostras CP6 (□), CP6D (★) e CP6DS (▼).

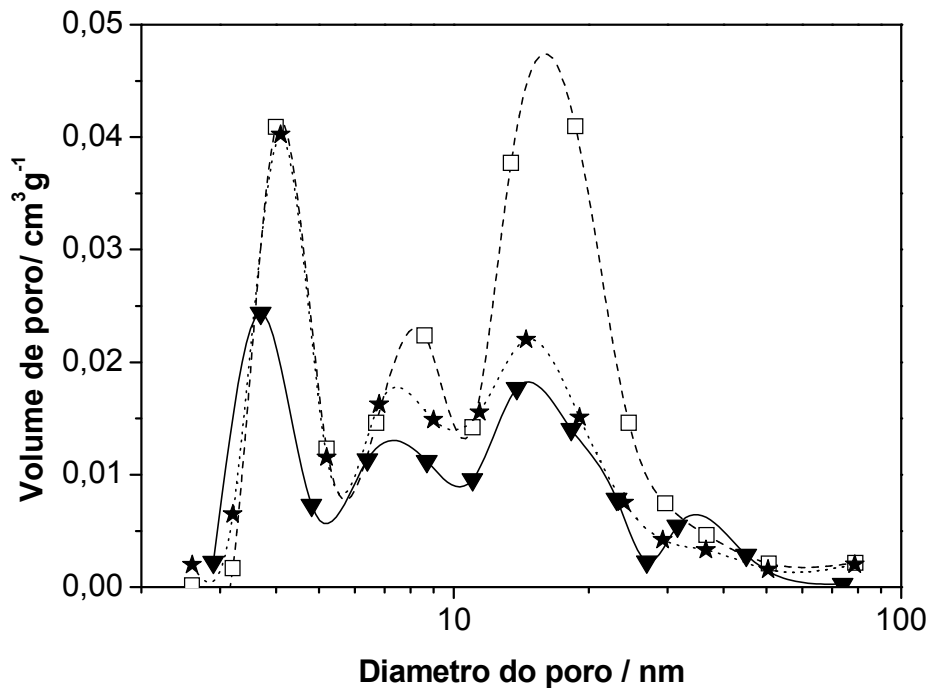


Figura 4.24 – Curvas de distribuição de poros das amostras CP12 (□), CP12D (★) e CP12DS (▼).

Nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 temos as curvas de distribuição de poros dos catalisadores mássicos, antes e após a reação de DCE com e sem vapor d'água. Observamos uma diminuição muito grande dos poros na faixa de 4 a 20 nm, após a reação de DCE com e sem vapor de água. Há uma diminuição do volume dos poros com diâmetro na faixa de 20 a 100 nm. Os poros de maior diâmetro são mais resistentes ao colapso. Estes fatos são ocasionados pela sinterização e depósito de coque.

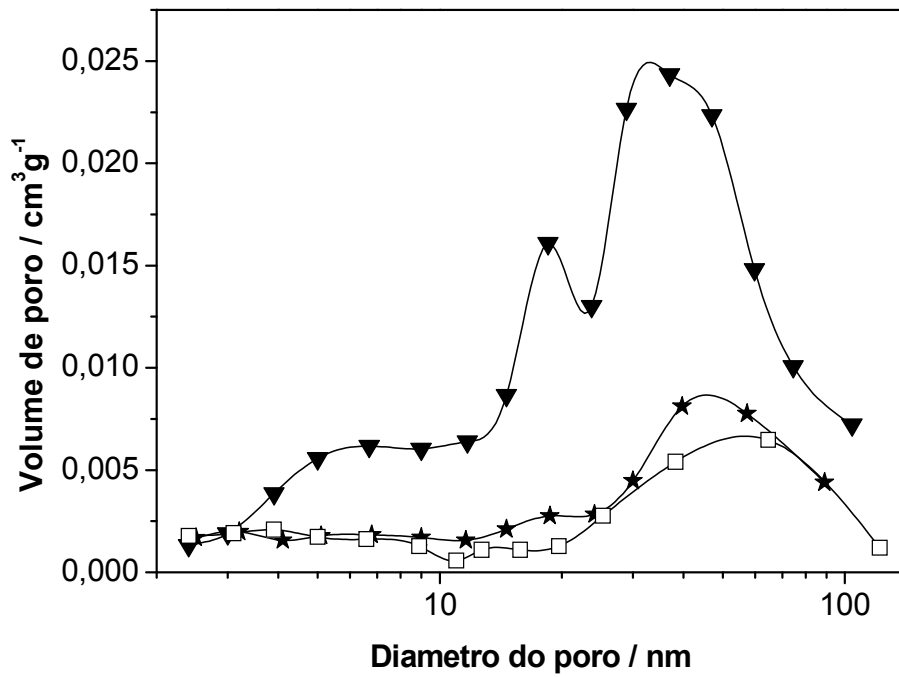


Figura 4.25 – Curvas de distribuição de poros das Amostras M0 (▼), M0D (★) e M0DS (□).

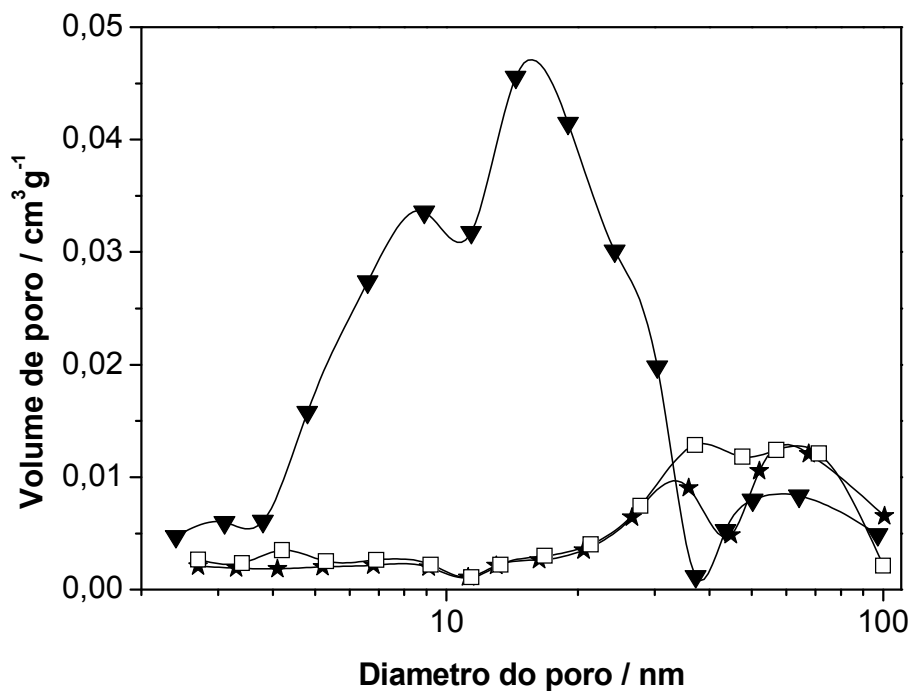


Figura 4.26 – Curvas de distribuição de poros das amostras M6 (▼), M6D (★) e M6DS (□).

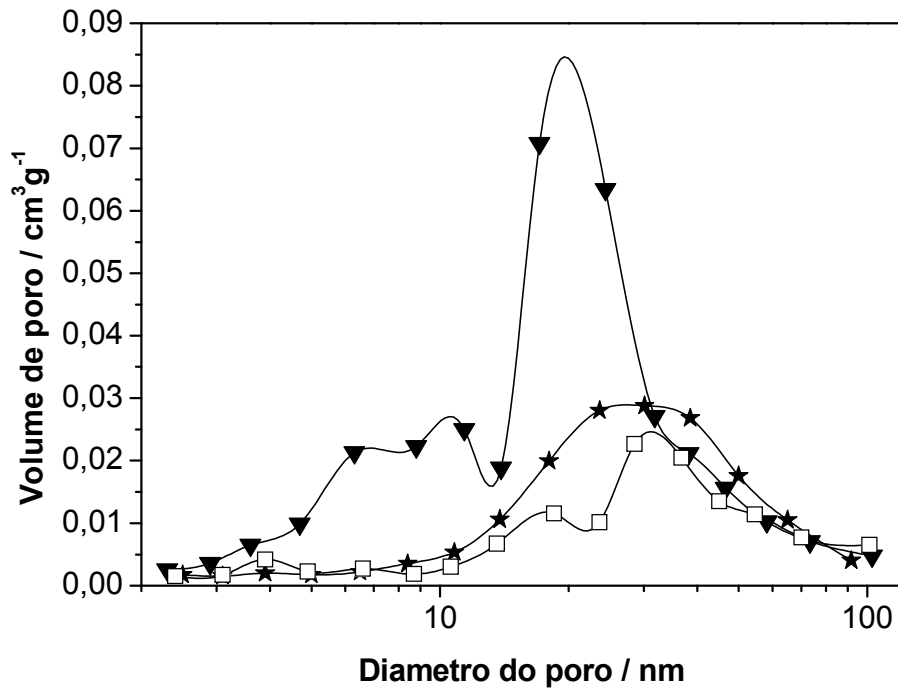


Figura 4.27 – Curvas de distribuição de poros das amostras M12 (▼), M12D (★) e M12DS (□).

Na Figura 4.28 temos as curvas de distribuição do catalisador comercial antes e após a reação de DCE com e sem vapor. Como nos demais catalisadores podemos observar a diminuição no volume de poros ocasionada pela sinterização e formação de coque. Há pouca diferença na curva de distribuição do catalisador comercial após a reação com e sem vapor.

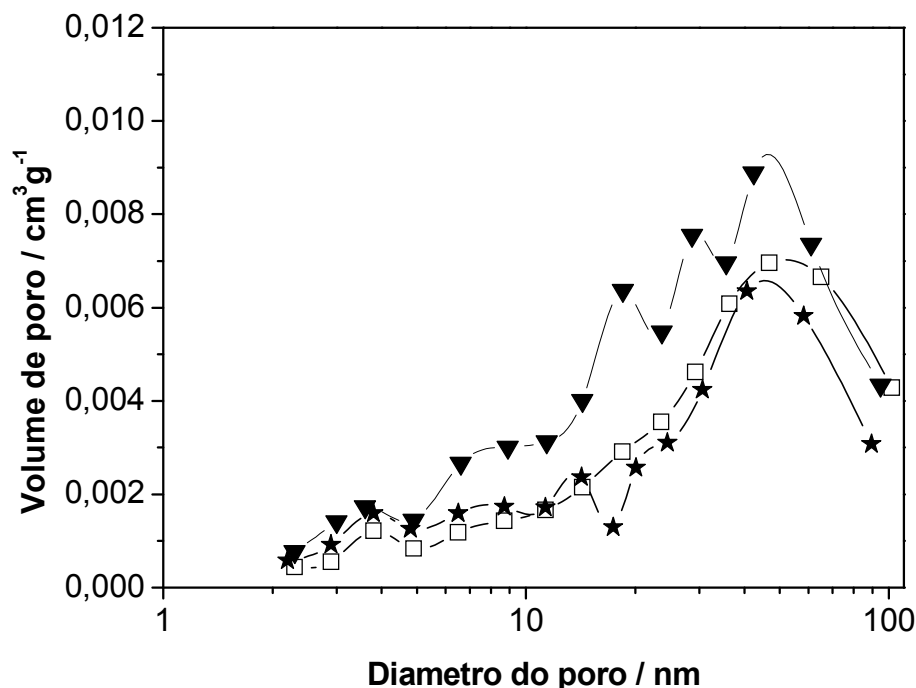


Figura 4.28 – Curvas de distribuição de poros das amostras comercial (▼), comercialD (★) e comercialDS (□).

4.3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Para testar a resistência térmica dos catalisadores foi realizada uma análise termogravimétrica das amostras em atmosfera de nitrogênio. As curvas de TG dos catalisadores suportados e mássicos são apresentadas nas Figuras 4.29 a 4.34. Podemos observar que os catalisadores suportados, Figuras 4.29, 4.30 e 4.31, apresentam uma perda de massa, cerca de 5 %, na faixa de temperatura de 50–120 °C referente a desorção ou eliminação de água. Há uma segunda perda de massa, cerca de 30 %, na faixa de 700–750 °C relacionada com o processo de carbonização e reestruturação da cadeia. Podemos observar que na temperatura de reação, 530 °C, os catalisadores suportados são estáveis termicamente.

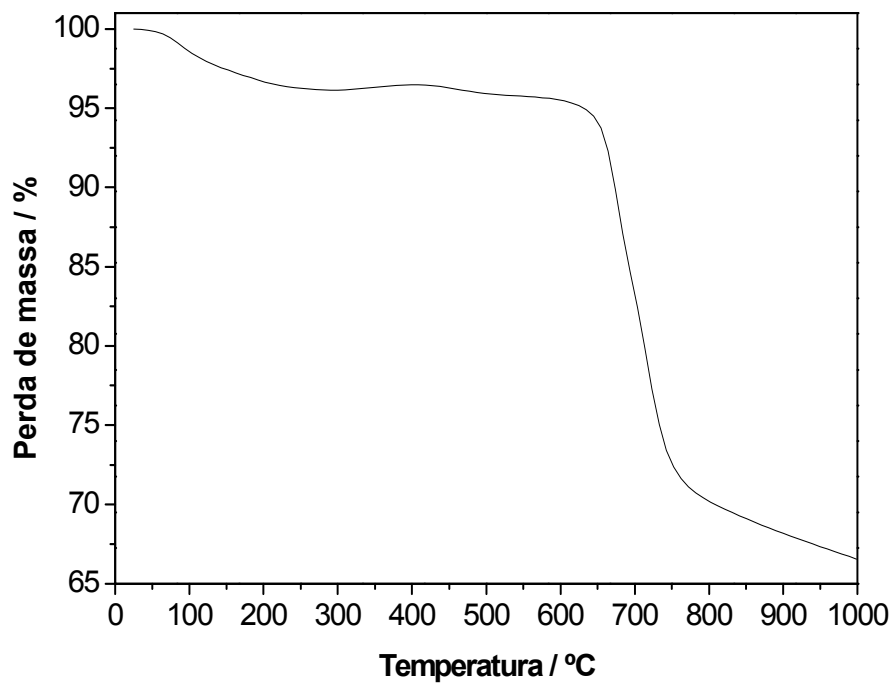


Figura 4.29 – Curva de TG da Amostra CP0.

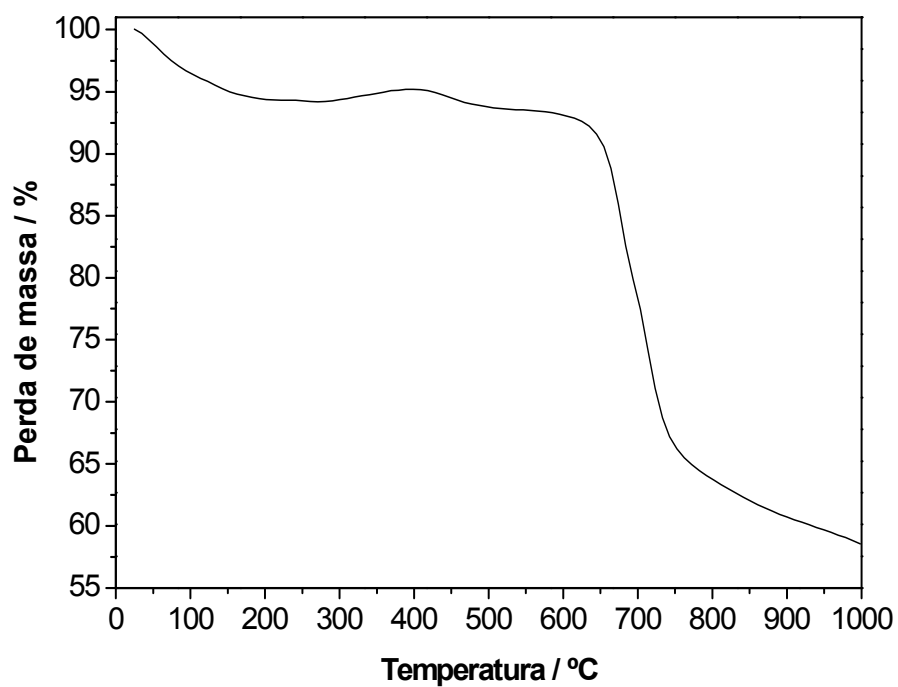


Figura 4.30 – Curva de TG da Amostra CP6.

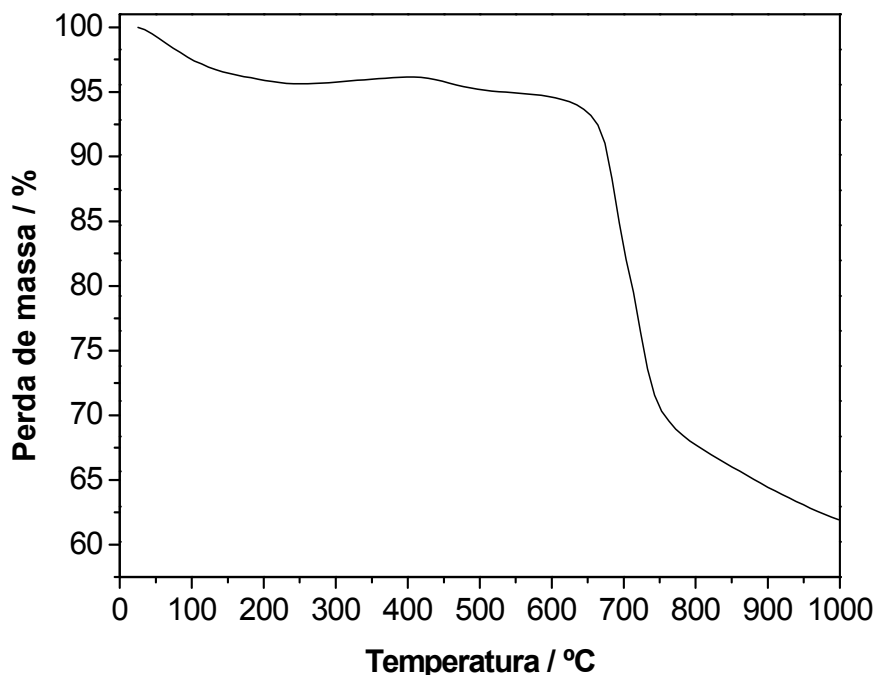


Figura 4.31 – Curva de TG da Amostra CP12.

As curvas de TG dos catalisadores mássicos são apresentadas nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34. As curvas de TG do catalisador M0 é característica de goetita, Figura 4.32. A curva de TG apresenta três picos de perda de massa, sendo que, o primeiro (40–80 °C) se refere a desorção ou eliminação de água. O segundo (240–300 °C) e o terceiro (500–600 °C) correspondem a formação de maghemita e hematita, respectivamente, Cudennec; Lecerf (2005) e Mitov *et al.* (2002). A perda de massa de cada pico foi de 7, 7 e 30 % respectivamente. Nos catalisadores M6 e M12 foi observado que houve a formação de mistura de goetita com ferrita de cobre, Figura 4.8. A curva de TG para estas amostras apresentam dois picos de perda de massa, sendo que, o primeiro (40–80 °C) se refere a desorção ou eliminação de água. O segundo (250–350 °C) corresponde a perda de compostos sulfatados.

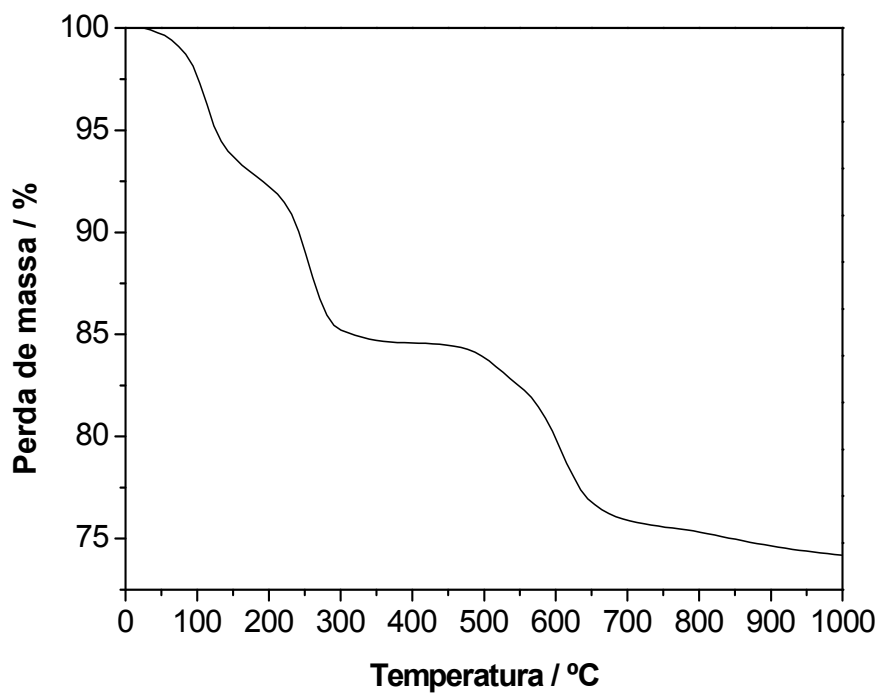


Figura 4.32 – Curva de TG da Amostra M0.

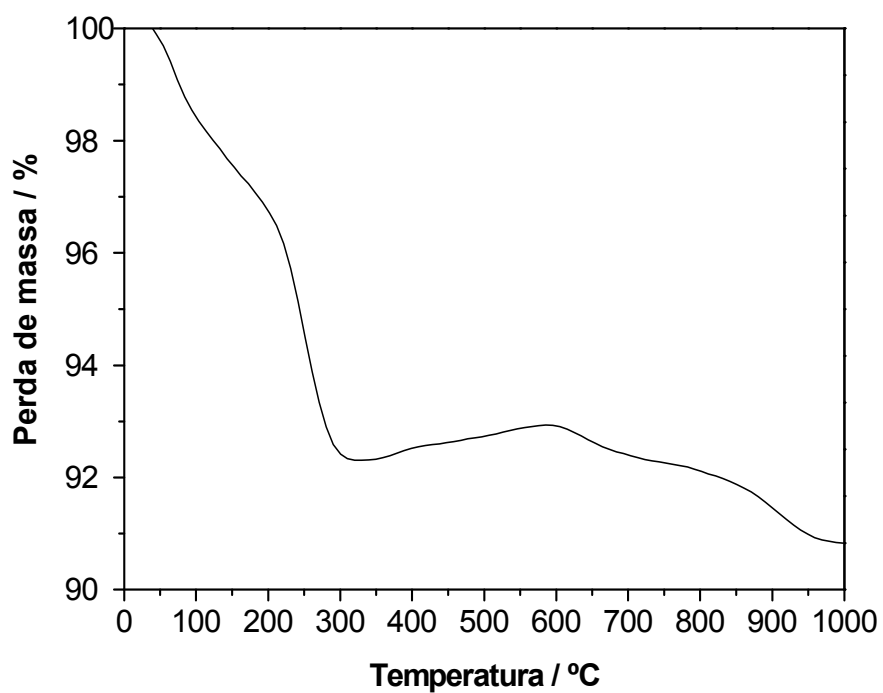


Figura 4.33 – Curva de TG da Amostra M6.

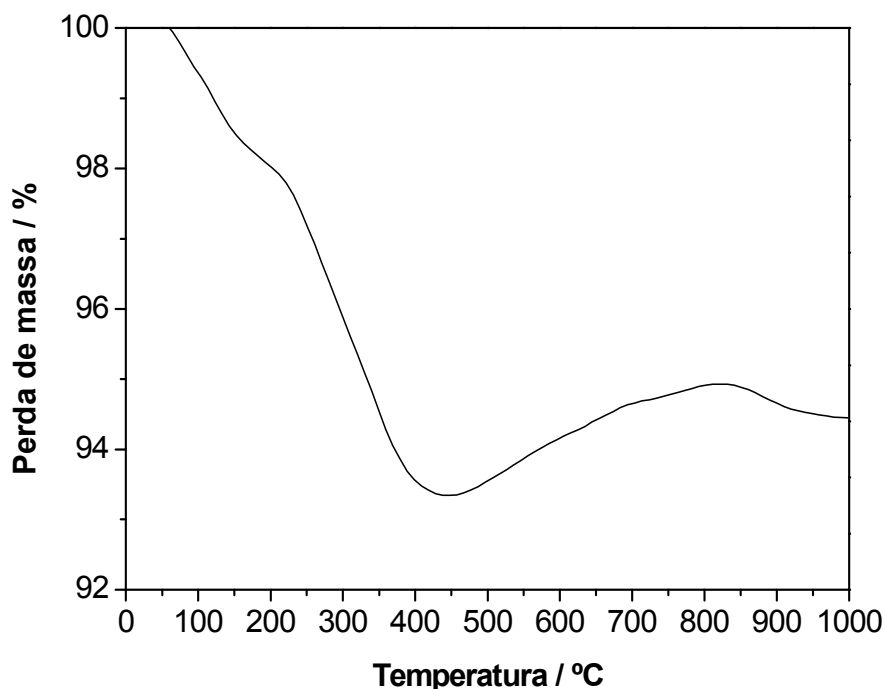


Figura 4.34 – Curva de TG da Amostra M12.

4.3.5 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO PARA PRODUÇÃO DE ESTIRENO

Na Tabela 8 temos os valores de conversão e seletividade do catalisador comercial, do suporte, dos catalisadores suportados e mássicos após 6 horas de reação, com vapor de água. Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de DCE. A conversão do catalisador comercial estabilizou, após as 6 horas de reação, em 13 % e seletividade de 98 %. Todos os catalisadores suportados tiveram valores de conversão e seletividade maior que o comercial, sendo o catalisador sem cobre o que apresentou maior conversão. Nos catalisadores suportados com cobre o aumento do teor de cobre proporciona um pequeno aumento na conversão e seletividade. Todos os catalisadores mássicos apresentaram valores conversão e seletividade abaixo do catalisador comercial. Entre eles podemos observar nitidamente o efeito do aumento da conversão e seletividade com o aumento da concentração de cobre.

Tabela 8 – Conversão e seletividade de etilbenzeno do catalisador comercial, suporte (CA) e dos catalisadores suportados (CP0, CP6 e CP12) e mássicos (M0, M6 e M12) após 6 h da reação de DCE com vapor d'água.

Amostra	Conversão / %	Seletividade / %
Comercial	13	98
CA	3	95
CP0	34	98
CP6	19	98
CP12	21	99
M0	1	91
M6	3	90
M12	8	97

Na Tabela 9 temos os valores de conversão e seletividade do catalisador comercial, do suporte, dos catalisadores suportados e mássicos após 6 horas de reação, sem vapor d'água. O comportamento dos catalisadores, na reação sem vapor de água, foi semelhante ao dos catalisadores submetidos à reação com vapor de água. Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de DCE sem vapor de água. A conversão do catalisador comercial estabilizou, após as 6 horas de reação, em 5 % e seletividade de 97 %. Todos os catalisadores suportados tiveram valores de conversão e seletividade maior que o comercial, enquanto que os catalisadores mássicos apresentaram valores abaixo do comercial. O catalisador suportado sem cobre o que apresentou maior conversão. O desempenho dos catalisadores é pior na reação sem vapor de água. O efeito da formação de coque é mais pronunciado devido a ausência do vapor de água para oxidá-lo. O coque promove o fechamento dos poros diminuindo a área de contato dos reagentes com os sítios ativos da reação. Resultando no colapso dos poros e perda de atividade do catalisador, conforme resultados da Tabela 5, 6 e 7.

Tabela 9 – Conversão e seletividade de etilbenzeno do catalisador comercial, suporte (CA) e dos catalisadores suportados (CP0, CP6 e CP12) e mássicos (M0, M6 e M12) após 6 h da reação de DCE sem vapor d'água.

Amostra	Conversão / %	Seletividade / %
Comercial	5	97
CA	9	96
CP0	24	99
CP6	17	99
CP12	23	99
M0	1	91
M6	2	92
M12	3	93

O suporte apresentou conversão de 3% e 9% na reação de DCE com e sem vapor de água, respectivamente. A atividade do suporte é atribuída à presença de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão (lactonas e anidridos carbonílicos), que catalisam a reação via mecanismo redox, Figueiredo (1999).

Na Figura 4.35 temos os gráficos de atividade versus tempo dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, do suporte puro e do catalisador comercial para a reação de desidrogenação do etilbenzeno com vapor de água. Podemos observar que os catalisadores não perdem a atividade rapidamente com o tempo. Os catalisadores suportados apresentaram atividade superior ao do comercial ($a = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) sendo a amostra sem cobre a que apresentou melhor resultado ($a = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). O suporte tem uma atividade intrínseca na reação de desidrogenação do etilbenzeno.

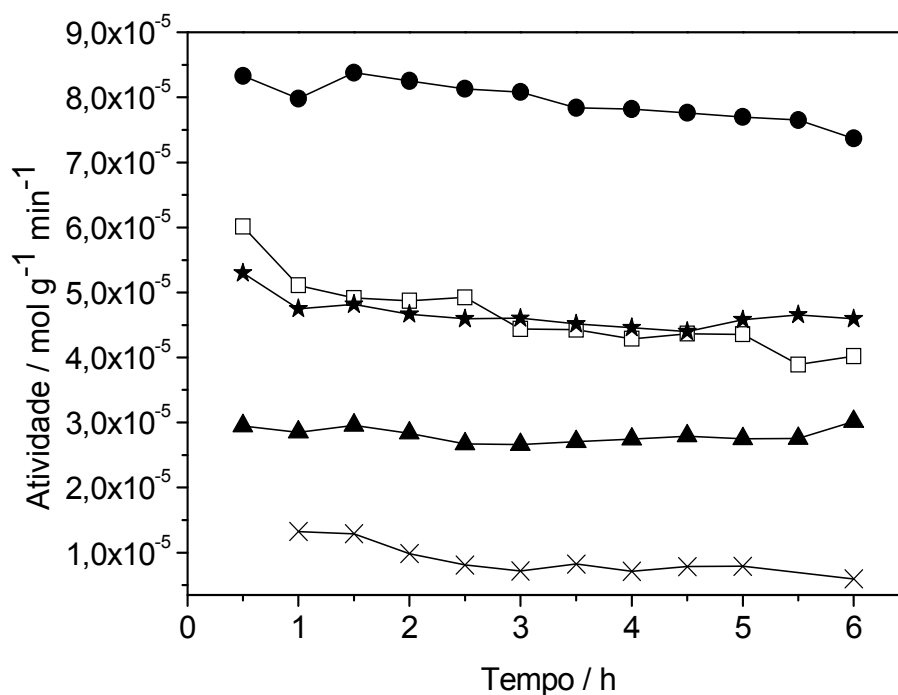


Figura 4.35 – Curva de atividade versus tempo dos catalisadores submetidos a reação de DCE com vapor d'água: CP0 (●), CP6 (□), CP12 (★) CAD (×) e Comercial (△)

Os catalisadores mássicos têm atividade menor do que os catalisadores suportados e o comercial (Figura 4.36), devido à pequena área superficial específica destes catalisadores (Tabela 6). Nos catalisadores mássicos quanto maior a concentração de cobre maior a atividade (Figura 4.36).

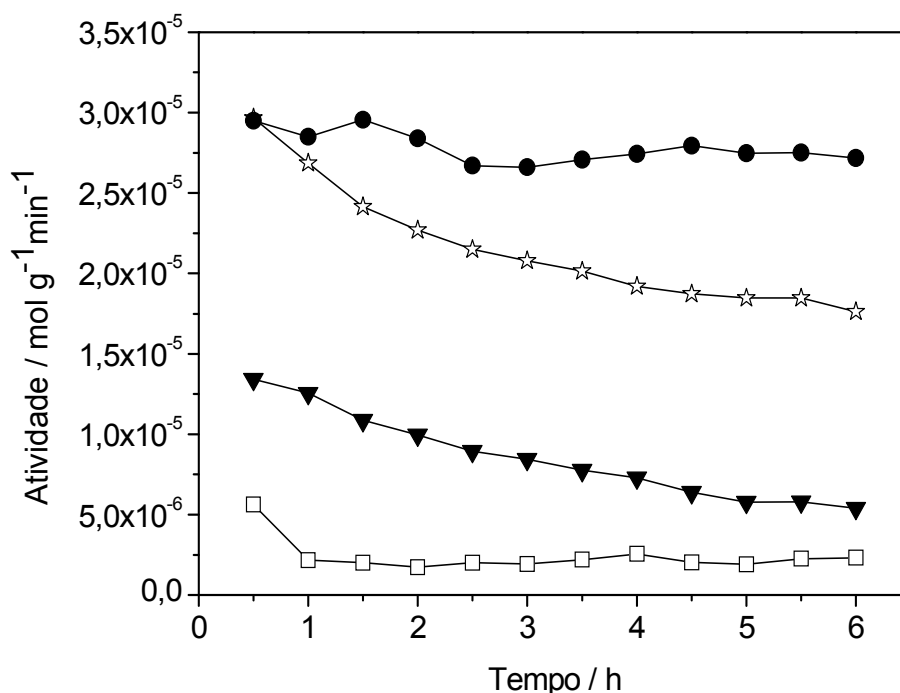


Figura 4.36 – Curva de atividade versus tempo dos catalisadores submetidos a reação de DCE com vapor d’água: M0 (□), M6 (▼), M12 (☆) e Comercial (●).

Na Figura 4.37 temos os gráficos de atividade versus tempo dos catalisadores de óxidos de ferro suportados, do suporte puro e do catalisador comercial para a reação de desidrogenação do etilbenzeno sem vapor de água. Os catalisadores perdem a atividade rapidamente com o tempo menos o suporte catalítico que também apresenta uma atividade intrínseca nesta condição de reação. Mesmo assim os catalisadores suportados apresentaram atividade superior ao do comercial ($a = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). A atividade dos catalisadores mássicos após 6 horas de reação sem vapor de água foi menor do que dos catalisadores suportados e do comercial (Figura 4.38). Os catalisadores mássicos assim como os suportados perderam atividade muito rapidamente com o decorrer da reação. Estes fatos estão associados a redução de área superficial específica destes catalisadores (Tabelas 5 e 7) devido a sinterização e depósitos de coque. Nos catalisadores mássicos o cobre tem pouca influencia na atividade do catalisador, Figura 4.38.

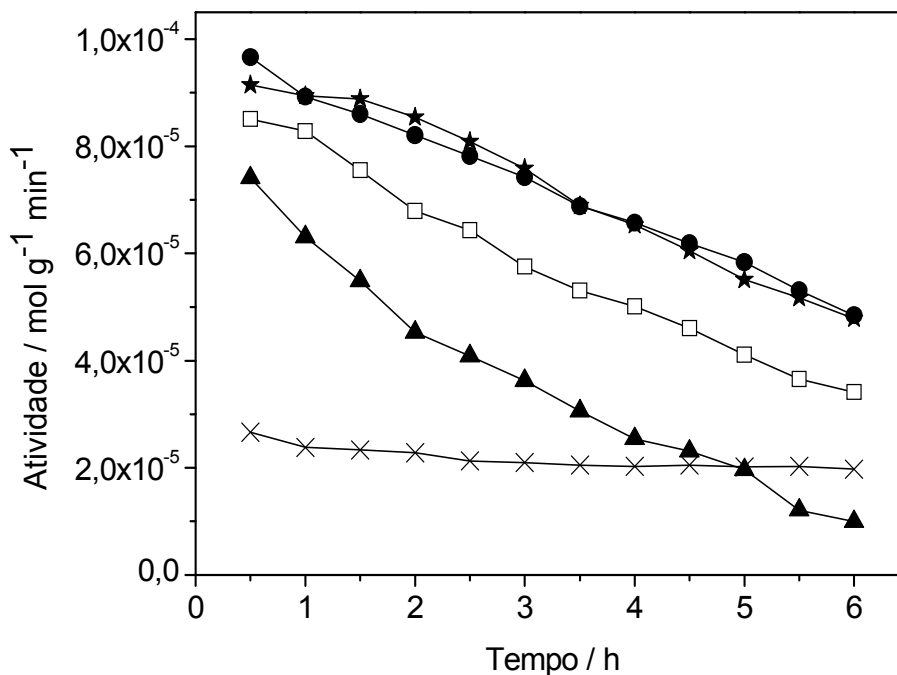


Figura 4.37 – Curva de atividade versus tempo dos catalisadores submetidos a reação de DCE sem vapor d'água: CP0 (●), CP6 (□), CP12 (★), CA (×) e Comercial (△).

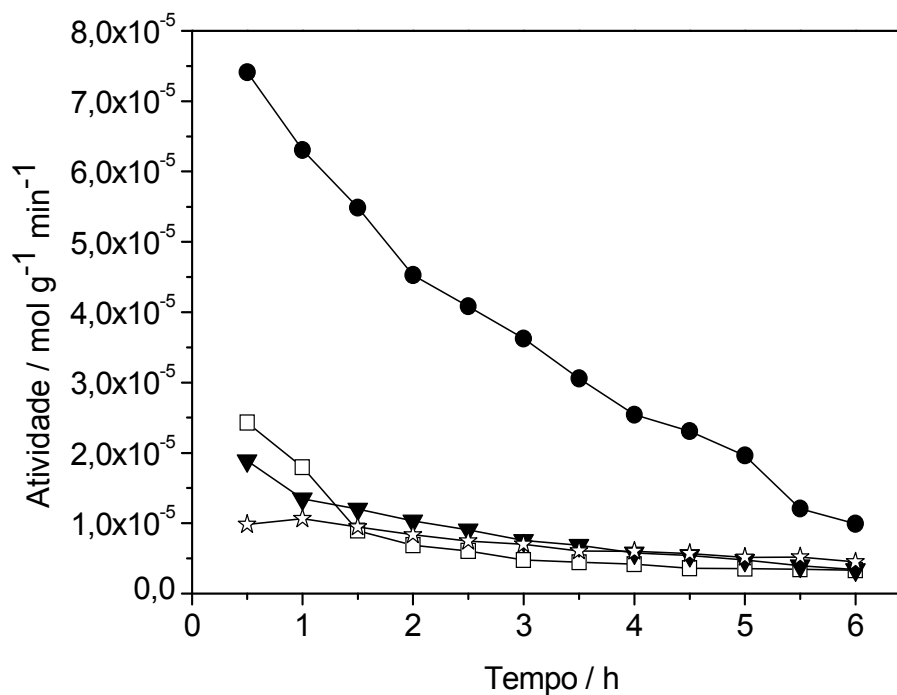


Figura 4.38 – Curva de atividade versus tempo dos catalisadores submetidos a reação de DCE sem vapor d'água: M0 (□), M6 (▼), M12 (☆) e Comercial (●).

Nas reações sem vapor d'água (Figura 4.37 e 4.38) os catalisadores mássicos e suportados perdem muito rápido a atividade em decorrência do colapso da estrutura porosa por sinterização e produção de coque. Os catalisadores de óxido de ferro suportados em carvão ativado (Figura 4.35 e 4.37) têm uma atividade catalítica superior ao catalisador comercial devido às suas maiores áreas superficiais específicas e maiores estabilidades texturais. Enquanto que os catalisadores mássicos de magnetita pura e dopada com cobre (Figura 4.36 e 4.38) apresentam atividade catalítica inferior à do catalisador comercial devido a sua tendência à sinterização ou formação de coque. Os catalisadores mais promissores foram os suportados pois apresentaram conversão, seletividade, atividade e propriedades texturais superiores ao comercial. Sendo que o catalisador sem cobre suportado o que apresentou os melhores resultados de desempenho catalítico.