



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Soraia Jesus de Oliveira**

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO  
CONTENDO MAGNÉSIO PARA A SÍNTESE DE ESTIRENO**

Salvador

2012

**Soraia Jesus de Oliveira**

**OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO  
CONTENDO MAGNÉSIO PARA A SÍNTESE DE ESTIRENO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, como requisito à obtenção do grau de Doutora em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

**2012**

## Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Oliveira, Soraia Jesus de

Obtenção de catalisadores de óxidos de ferro contendo magnésio para a síntese de estireno. / Soraia Jesus de Oliveira. - 2014.

148 f. : il.

Inclui apêndices.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Rangel Santos Valera.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Óxidos de ferro. 4. Estireno. 5. Óxidos de magnésio. 6. Hematita. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



iii

**Soraia Jesus de Oliveira**

OBTENÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE FERRO CONTENDO  
MAGNÉSIO PARA SÍNTESE DE ESTIRENO

Tese apresentada como requisito à obtenção do grau de Doutora em Química,  
Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em 13 de dezembro de 2012.

**Banca Examinadora**

**Maria do Carmo Rangel Santos Varela - Orientadora** \_\_\_\_\_

Doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil (1991).  
Professora Titular da Universidade Federal da Bahia, Brasil.

**Marluce Oliveira da Guarda Souza** \_\_\_\_\_

Doutorado em Química pela Universidade Federal da Bahia, Brasil (2000).  
Professora Titular da Universidade do Estado da Bahia, Brasil.

**Marcos Malta dos Santos** \_\_\_\_\_

Doutorado em Química (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo, Brasil (2004).  
Professor Adjunto da Universidade Federal da Bahia, Brasil.

**Luiz Antônio Magalhães Pontes** \_\_\_\_\_

Doutorado em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia Química, Brasil (1997).  
Professor Adjunto da Universidade Federal da Bahia, Brasil.

**Soraia Teixeira Brandão** \_\_\_\_\_

Doutorado em Engenharia Química pela Università degli Studi di Milano / Politecnico di Milano, Itália (1993). Docente permanente do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (IQ-UFBA), Brasil.

Dedico essa tese a Deus em primeiro lugar, pela graça de viver,  
À minha família pelo amor, dedicação e apoio nessa caminhada,  
Em especial ao meu pai Jaime Lima de Oliveira com muito carinho e  
a minha avó Maria de Lourdes Lima (*in memoriam*) com gratidão.

## Agradecimentos

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel por sua orientação, cobrança e compreensão que contribuíram muito ao meu crescimento intelectual e profissional.

Ao Professor Dr. Sérgio Gustavo Marchetti, pelas análises de espectroscopia Mössbauer e valiosas discussões importantes no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Professor Dr. Alberto Albornoz pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

À Professora Luciana Bagdeve pelo envio dos artigos e amizade.

A Professora Rosana Veiga pelo incentivo, atenção e carinho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia que contribuíram para o meu aprendizado.

Ao meu pai Jaime Lima pelo amor e confiança durante toda a minha vida.

A minha avó paterna e mãe de criação Dona Lourdes (*in memoriam*) pela determinação e ensinamentos.

A minha mãe Eleilza e irmãs, Joana e Rosângela, pela compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus amores Luiz Carlos pelo apoio e Luana pela compreensão.

A minha tia e madrinha Ernestina pelo carinho e atenção sempre constantes.

Aos todos os demais familiares por acreditarem na capacidade de realização deste trabalho que embora não estejam aqui listados, merecem a minha atenção.

A Dona Lilita, Marcos e Mônica pelo carinho e apoio durante toda a graduação.

Aos (as) amigos (as) e colegas do GECCAT que contribuíram de maneira direta e indireta para a realização desta pesquisa, logo merecem o meu mais profundo respeito e apreciação. Em especial Marcinha, Sirlene, Hadma, Antonia, Guillermo, Amália, Ana Paula, Manuela, Jadson, Jessília, Caio e Peterson.

Aos (as) amigos (as) e colegas do C. E. Euricles de Matos por acreditarem na minha capacidade. Em especial, Acácia, Alexandre, Benigna, Carmem, Ivana, Rosângela, Simone e Vivaldo.

Aos (as) amigos (as) e colegas do C. E. P. Maria Bernadete Brandão pelo apoio e incentivo. Em especial Cíntia, Clécio, Deize, Dulce, Ednalva, Edson, Fátima, Fidel, Helaine, Jones, Juliana, Lilian, Neide, Nilzete Santana, Rodrigo, Yoná e Tânia.

Aos queridos estudantes pela demonstração de carinho e respeito.

Ao Sr. Pereira e Sr. Marivaldo pela atenção durante o curso.

À FAPESB pela bolsa concedida durante o mestrado.

## Índice de Figuras

Figura 1	Principais aplicações do monômero estireno.....	20
Figura 2	Implementação da primeira fábrica de monômero de estireno em 21 de outubro de 1957.....	24
Figura 3	Desidrogenação do etilbenzeno no modo adiabático.....	27
Figura 4	Caminho reacional (produtos e subprodutos) na reação de desidrogenação do etilbenzeno. ....	28
Figura 5	Energias de ligação do etilbenzeno.....	30
Figura 6	Mecanismo reacional proposto da desidrogenação do etilbenzeno sobre a hematita.....	34
Figura 7	Estrutura cristalina da hematita, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (001). Fe: círculos sombreados; O: círculos brancos. ....	54
Figura 8	Estrutura da magnetita. A) Modelo poliédrico com camadas tetraédricas e octaédricas alternada. B) Modelo esfera-vareta. Cella unitária delineada. C) Modelo esfera-vareta do arranjo tetraédrico e octaédrico.....	56
Figura 9	Estrutura cristalina da maghemita, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100). Fe: círculos sombreados e O: círculos brancos.....	56
Figura 10	Representação esquemática de diferentes sítios do Fe na estrutura cristalina da maghemita, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	57
Figura 11	No cristal hexagonal, os eixos designados por <i>a</i> forma dois lados de um hexágono regular em um plano horizontal. A altura <i>c</i> é independente de <i>a</i> , a razão <i>c:a</i> que descreve a distância atômica do cristal. ....	58
Figura 12	A estrutura de espinélio da ferrita que mostra os sítios octaédricos (pequenas esferas pretas) e sítios tetraédricos (pequenas esferas cinza). O oxigênio é representado por grandes esferas cinzas claras.....	59
Figura 13	Fluxograma de preparação das amostras de óxido de ferro dopadas ou não com magnésio. ....	63
Figura 14	Esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A= forno; B= bomba peristáltica; C= saturador; D= banho de óleo; E= reator; F= condensador; G= indicador da temperatura do forno; H = controlador da temperatura; I= indicador de	

	temperatura do saturador; J= controlador de temperatura do banho de água; L= banho de água; M=cilindro de nitrogênio .....	68
Figura 15	Curvas TG/DTG do precursor da Amostra M (oxi-hidróxido de magnésio) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTG —TG.....	71
Figura 16	Curvas TG/DTA do precursor da Amostra M (oxi-hidróxido de magnésio) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTA —TG.....	71
Figura 17	Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra F) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTG — TG..	73
Figura 18	Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra F) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTA — TG...	74
Figura 29	Curvas TG das amostras obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	74
Figura 30	Curvas DTA das amostras obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Amostras F e M: oxi-hidróxidos puros de ferro e de magnésio, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	75
Figura 31	Espectro do FTIR dos catalisadores de óxido de ferro puro (amostra F), óxido de magnésio puro (amostra M) e óxido de ferro dopado com magnésio (Amostras M01, M03, M,6, M,9 e FM10).....	77
Figura 32	. Difractogramas de raios X dos catalisadores obtidos. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). (★) hematita, (○) óxido de magnésio, (□) ferrita de magnésio desordenado (●) ferrita de magnésio ordenado.....	79
Figura 33	Espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos a 298 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	82



Figura 34	Espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	85
Figura 35	Porcentagem Ferrita de Magnésio ( $MgFe_2O_4$ ) vs catalisador.....	88
Figura 36	Representação proposta para o comportamento observado nas amostras com pequenas quantidades de óxido de magnésio (MgO), amostras M01 e M03 e hematita pura, amostra F.....	89
Figura 37	Representação proposta para o comportamento observado na amostra com razão molar Mg/Fe igual a 0,06 (Amostra M06).....	90
Figura 38	Representação proposta para o comportamento observado nas amostras com maior quantidade magnésio (Amostras M09 e M10).....	91
Figura 39	Variação da área superficial dos catalisadores em função do teor de magnésio nos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	93
Figura 40	Perfis de TPR dos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	95
Figura 48	Espectro de XPS dos níveis Fe 2p da hematita (Amostra F).....	100
Figura 49	Espectro de XPS dos níveis Fe 2p do ferro no catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio, na razão Mg/Fe= 0,03 (Amostra M03).....	101
Figura 61	.Espectro de XPS do nível O 1s do magnésio (Amostra M).....	102
Figura 67	Razão molar Mg/Fe na superfície dos catalisadores (XPS) em função da razão molar Mg/Fe nominal. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	104

- Figura 68 Conversão do etilbenzeno e atividade e seletividade a estireno dos catalisadores obtidos em função do teor de magnésio, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. ■ Conversão ■ Atividade ■ Seletividade..... 105
- Figura 69 Conversão do etilbenzeno em função do tempo sobre os catalisadores obtidos. Amostra F (■): óxido de ferro puro. Amostras M01 (●), M03 (▲), M06 (▼) e M09 (◆)..... 109

## Índice de Tabelas

Tabela 1	Processos de obtenção do estireno e suas principais características.....	22
Tabela 2	Principais indústrias produtoras de estireno no Brasil .....	23
Tabela 3	Reações químicas dos principais subprodutos obtidos na desidrogenação do etilbenzeno.....	28
Tabela 4	Composição aproximada do catalisador comercial utilizado na desidrogenação do etilbenzeno.....	34
Tabela 5	Catalisadores alternativos para a desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água.....	48
Tabela 6	Nomes e razões molares Mg/Fe dos catalisadores obtidos. Volumes e concentrações das soluções dos catalisadores precursores dos catalisadores.....	64
Tabela 7	Temperatura máxima dos picos nas curvas TG e DTA. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido misto de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	75
Tabela 8	Composição química dos catalisadores. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidroxido misto de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	78
Tabela 9	Distâncias Interplanares e os Índices de Muller das amostras dos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1)..	80
Tabela 10	Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 298 K (25 °C). Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	83
Tabela 11	Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	86

Tabela 12	Valores do campo hiperfino magnético (Hobs) da espécie $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do tamanho de partícula da amostra correspondente.....	89
Tabela 13	Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K, espécies identificadas e porcentagem de ferrita de magnésio identificada. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1)...	91
Tabela 14	Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	93
Tabela 15	Temperatura inicial dos picos nas curvas de TPR. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	95
Tabela 16	Consumo de hidrogênio por massa de catalisador durante os experimentos de TPR e porcentagem de massa reduzida. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	97
Tabela 17	Grau de redução (%) obtido a partir dos perfis de TPR. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).....	98
Tabela 18	.Energias de ligação (eV) obtidos por XPS. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	99
Tabela 19	Composição superficial dos catalisadores obtidos por XPS. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). .....	103
Tabela 20	Conversão (X) do etilbenzeno e atividade (a) e seletividade (S <sub>ES</sub> ) a estireno dos catalisadores obtidos, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. Amostras F e M: óxidos de ferro	

e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1)..... 105

Tabela 21      Rendimento ( $Y_{ES}$ ) a estireno sobre os catalisadores obtidos, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1)..... 109

## Sumário

<b>1.</b>	<b>Introdução e Objetivos.....</b>	<b>17</b>
1.1	Introdução.....	17
1.2	Objetivos.....	19
1.2.1	Geral.....	19
1.2.2	Específicos.....	19
<b>2.</b>	<b>Revisão da Literatura.....</b>	<b>20</b>
2.1	Propriedades e Importância do Estireno.....	20
2.2	Processos de obtenção do Estireno.....	21
2.3	Obtenção Industrial do Estireno.....	23
2.4	Relações termodinâmicas da desidrogenação do etilbenzeno.....	29
2.5	A cinética e o mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno.....	31
2.6	Características do catalisador industrial da desidrogenação do etilbenzeno.....	34
2.7	Desativação do catalisador industrial na desidrogenação do etilbenzeno.....	37
2.8	Problemas do processo de desidrogenação do etilbenzeno e outros processos alternativos de síntese do estireno.....	39
2.9	Catalisadores alternativos empregados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água.....	43
2.10	Estrutura e Propriedades dos Compostos de Ferro.....	51
2.11	Estrutura e Propriedades dos Compostos de Magnésio.....	58
2.12	Estrutura e Propriedades das Ferritas de Magnésio.....	59
<b>3.0</b>	<b>Parte Experimental.....</b>	<b>62</b>
3.1	Materiais utilizados.....	62
3.2	Preparação dos catalisadores.....	62
3.3	Caracterização dos Catalisadores.....	64
3.3.1	Termogravimetria e análise térmica diferencial.....	64
3.3.2	Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva.....	65
3.3.3	Difração de raios X.....	65
3.3.4	Medidas de área superficial específica.....	65
3.3.5	Redução à temperatura programada.....	66
3.3.6	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	66
3.3.7	Espectroscopia Mössbauer .....	67
3.3.8	Avaliação dos Catalisadores.....	67
<b>4.</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>70</b>
4.1	Análise Térmica.....	70
4.2	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	76
4.3	Análise Química.....	78
4.4	Difração de raios X.....	78
4.5	Espectroscopia Mössbauer.....	81

4.6	Área Superficial Específica.....	92
4.7	Redução à Temperatura Programada.....	94
4.8	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	98
4.9	Avaliação dos Catalisadores.....	104
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>110</b>
<b>6.</b>	<b>Perpectivas.....</b>	<b>113</b>
	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>114</b>
	<b>Apêndices.....</b>	<b>127</b>
	Apêndice 1 - Curvas de Análise Térmica.....	128
	Apêndice 2 - Curvas de Redução à Temperatura Programada.....	134
	Apêndice 3 - Espectros Fotoeletrônicos De Raios X.....	139

## RESUMO

A desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água é, sem dúvida, a principal via de produção de estireno, um produto de alto valor comercial, amplamente utilizado na manufatura de borrachas e vários polímeros. Os catalisadores típicos comerciais são baseados em hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) contendo óxido de cromo e óxido de potássio, que atuam como promotor textural e estrutural, respectivamente. Estes sistemas possuem diversas vantagens, tais como baixo custo e elevada resistência a venenos, mas apresentam algumas desvantagens, tais como a perda de potássio durante a reação, provocando a desativação do catalisador e a toxicidade do óxido de cromo. Visando a superar esses problemas, neste trabalho, foram preparados catalisadores de hematita dopada com magnésio, que foram avaliados na desidrogenação de etilbenzeno, a fim de obter sistemas isentos de cromo e de potássio para essa reação. Os catalisadores ( $\text{Mg/Fe}$  (molar)= 0; 0,01; 0,03; 0,06; 0,09 e 0,10) foram preparados por hidrólise simultânea de nitrato de ferro e de nitrato de magnésio, com hidróxido de amônio à temperatura ambiente, seguido de aquecimento a 600 °C. Os catalisadores foram caracterizados por análise química, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, medidas de área superficial específica, redução à temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Nas amostras com baixos teores de magnésio ( $\text{Mg/Fe}$ = 0,01 e 0,03) foram obtidos magnésia e cristais de hematita de 69 e 63 nm, respectivamente, enquanto na amostra com  $\text{Mg/Fe}$ = 0,06 foram produzidos cristais de hematita de 124 nm, co-existindo com ferrita de magnésio. Por outro lado, nas amostras mais ricas em magnésio ( $\text{Mg/Fe}$ = 0,09 e 0,1) foram obtidos cristais de hematita de 57 e 61 nm, respectivamente, co-existindo com magnésia e ferrita de magnésio. A adição de magnésio a catalisadores de hematita alterou a área superficial específica dos sólidos; a magnésia atua como um espaçador na produção de pequenos cristais de hematita. O magnésio também diminuiu a temperatura de redução da hematita mas não se observou uma tendência regular com o seu conteúdo. Em todos os catalisadores, o magnésio tende a depositar-se na superfície e este efeito aumenta com o seu teor, gerando superfícies sólidas parcialmente cobertas com magnésia e/ou ferrita de magnésio. Todos os catalisadores dopados com magnésio foram mais ativos que a hematita na desidrogenação de etilbenzeno, em presença de vapor d'água e seletiva ao estireno. A atividade e a seletividade da hematita variaram de forma irregular com o teor de magnésio, um fato que pode ser relacionado com as diferentes fases nos sólidos. Foi proposto que a magnésia atua como promotor textural, levando à produção de pequenos cristais de hematita, que são cataliticamente mais ativos, enquanto a ferrita de magnésio aumenta a atividade dos sítios de ferro devido às interações eletrônicas na estrutura do espinélio. A combinação destes efeitos conduz à formação do catalisador mais ativo ( $\text{Mg/Fe}$ = 0,9), consistindo de hematita parcialmente coberta por magnésia e ferrita de magnésio. Ele tem a vantagem de não ser tóxico, sendo promissor para aplicações comerciais. Além disso, o catalisador com o mais baixo teor de magnésio ( $\text{Mg/Fe}$ = 0,1), consistindo de hematita parcialmente coberta por magnésia, também é atrativo para aplicações comerciais, devido à sua elevada selectividade (quase 100%), o que pode evitar a reciclagem do etilbenzeno e as operações de separação, levando a uma redução nos custos operacionais.

Palavras-chave: etilbenzeno, estireno, hematita, óxido de magnésio, magnésio ferrite



## ABSTRACT

Catalytic ethylbenzene dehydrogenation in the presence of steam is by far the main route for the production of styrene, a high value chemical, widely used in the manufacture of several rubbers and polymers. The typical commercial catalysts are based on hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) containing chromium oxide and potassium oxide which act as textural and structural promoter, respectively. These systems have several advantages such as low cost and high resistance to poisons but have some disadvantages such as potassium loss during reaction, leading to the catalyst deactivation and the toxicity of chromium oxide. In order to overcome these drawbacks, magnesium-doped hematite catalysts were prepared and evaluated in ethylbenzene dehydrogenation in this work, aiming to get chromium and potassium-free catalysts for the reaction. The catalysts (Mg/Fe (molar)= 0; 0.01, 0.03, 0.06, 0.09 and 0.10) were prepared by simultaneous hydrolysis of iron nitrate and magnesium nitrate with ammonium hydroxide at room temperature, followed by heating at 600 °C. The catalysts were characterized by chemical analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, specific surface area measurements, temperature programmed reduction and X-ray photoelectronic spectroscopy. For the poorest-magnesium samples (Mg/Fe = 0.01 and 0.03) both magnesia and hematite crystals of 69 and 63 nm, respectively, were found while for the sample with Mg/Fe= 0.06 hematite crystals of around 124 nm were produced, coexisting with magnesium ferrite. Conversely, for the richest-magnesium samples (Mg/Fe = 0.09 and 0.1) hematite crystals of 57 and 61 nm, respectively, were found co-existing with magnesia and magnesium ferrite. The addition of magnesium to hematite-based catalysts changes the specific surface area of the solids, magnesia acts as a spacer to produce small crystals of hematite. Magnesium also decreases the reduction temperature of hematite but no regular tendency with its content was found. For all catalysts, magnesium tends to deposit on the surface, this effect increases with its amount, generating solid surfaces partially coated with magnesia and/or magnesium ferrite. All magnesium-doped catalysts were more active than pure hematite in ethylbenzene dehydrogenation in the presence of steam and selective to styrene. The activity and selectivity of hematite vary irregularly with magnesium content, a fact that can be related to the different phases in the solids. It was proposed that magnesia acts as textural promoter, leading to production of small crystals of hematite, which are catalytically more active while magnesium ferrite increases the activity of iron sites due to electronic interactions in the spinel structure. The combination of these effects leads to the most active catalyst (Mg/Fe = 0.9), consisting of hematite partially covered by magnesia and magnesium ferrite. It has the advantage of not being toxic and then is promising for commercial applications. In addition, the magnesium-poorest catalyst (Mg/Fe = 0.1), consisting of hematite partially covered by magnesia, is also attractive for commercial application due to its high selectivity (almost 100%), which could prevent ethylbenzene recycle and separation operations, leading to a reduction in operating costs.

Keywords: ethylbenzene, styrene, hematite, magnesium oxide, magnesium ferrite.

## **1.0 Introdução e Objetivos**

### **1.1. Introdução**

A catálise é uma ciência que proporciona um meio eficaz de desenvolver os processos químicos, empregando energia e matéria-prima de forma eficiente e minimizando o impacto ambiental. Nos processos catalíticos heterogêneos são utilizados catalisadores sólidos, tornando possível superar certas dificuldades como, por exemplo, a corrosão do reator, a poluição ambiental, a regeneração e a reutilização do catalisador (BAIKER, 2001; CARDOSO, 1987; CLARK; RHODES, 2000; SILVESTRE, 2007).

Diversas são as reações catalíticas heterogêneas, entre as quais podem ser citadas as reações de desidrogenação, que possuem grande importância na indústria petroquímica, pois são amplamente empregadas na produção de hidrogênio, olefinas, polímeros e compostos oxigenados, entre outros (TANABE, 1989). Esses compostos podem ser utilizados como material de partida e/ou como intermediários na síntese de outros produtos obtendo-se, desta maneira, materiais de uso cotidiano tais como plásticos, detergentes, fertilizantes, combustíveis, solventes, dentre outros (FARRAUTO; BARTHOLOMEW 1997). Alguns exemplos dessas reações são a desidrogenação de álcoois, de propeno a isobuteno, a desidrogenação oxidativa do metano e a desidrogenação do etilbenzeno a estireno, entre outras (SATTEFIELD, 1980).

Em geral, as reações de desidrogenação são conduzidas sobre catalisadores sólidos, usualmente óxidos metálicos tais como óxido de alumínio, de ferro, de cobre e de zinco. Também são utilizados zeólitas e vidros porosos (SATTEFIELD, 1980).

Na reação de desidrogenação do etilbenzeno, em particular, os catalisadores comerciais típicos são materiais baseados em óxido de ferro na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), contendo óxido de cromo e óxido de potássio, que atuam como promotor textural e estrutural, respectivamente. Esses sistemas apresentam diversas vantagens, tais como baixo custo e alta resistência a venenos, mas apresentam algumas desvantagens como a perda de potássio durante a reação, que promove a desativação do catalisador, a toxidez do óxido de cromo, que é prejudicial ao homem e ao meio ambiente (LEE, 1973).

Nesse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores baseados em óxidos de ferro, preparados na forma de hematita e contendo diferentes teores de magnésio. Espera-se que o magnésio possa atuar simultaneamente como promotor textural e estrutural, substituindo o óxido de cromo e de potássio. Dessa forma, esses materiais terão sítios básicos, que promovem a reação, sem o uso do potássio, o que deverá diminuir a desativação do catalisador. Por outro lado, ao se evitar o óxido de cromo, se terá um catalisador não prejudicial ao homem e ao meio ambiente.

O presente trabalho está inserido na linha de pesquisa do GECCAT - Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, instalado no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Geral**

Desenvolver catalisadores destinados à desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno, que sejam isentos de cromo e de potássio e que possuam elevada atividade e seletividade a estireno, além de não serem nocivos ao homem e ao meio ambiente.

### **1.2.2 Específicos**

**1.2.2.1** Avaliar o efeito da presença e do teor de magnésio nas características texturais da hematita.

**1.2.2.2** Avaliar o efeito da presença e do teor de magnésio nas propriedades catalíticas da hematita na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.

## 2.0 Revisão da Literatura

### 2.1 Propriedades e Importância do Estireno

O monômero estireno é um líquido límpido, incolor, inflamável e tem efeito irritante aos olhos e pele; seu odor é desagradável e aromático. Ele é utilizado como matéria-prima na fabricação de uma grande variedade de produtos poliméricos tais como termoplásticos, elastômeros, látexes, resinas plásticas, poliéster insaturado e poliestireno (JAMES; CASTOR, 1994).

O estireno é um produto negociado internacionalmente e as suas principais aplicações, mostradas na Figura 1, incluem a fabricação de plásticos (79 %), resinas sintéticas (11 %), elastômeros (6,5 %) e tintas e vernizes (2,4 %), entre outros (GOMES; DVORSAK; HEIL, 2005). O poliestireno consome 65 % da produção mundial de estireno e outros plásticos. Estes plásticos estão presentes no cotidiano na forma de embalagens, brinquedos e utilidades domésticas, dentre outros (MCCAUGHEY, 2000).

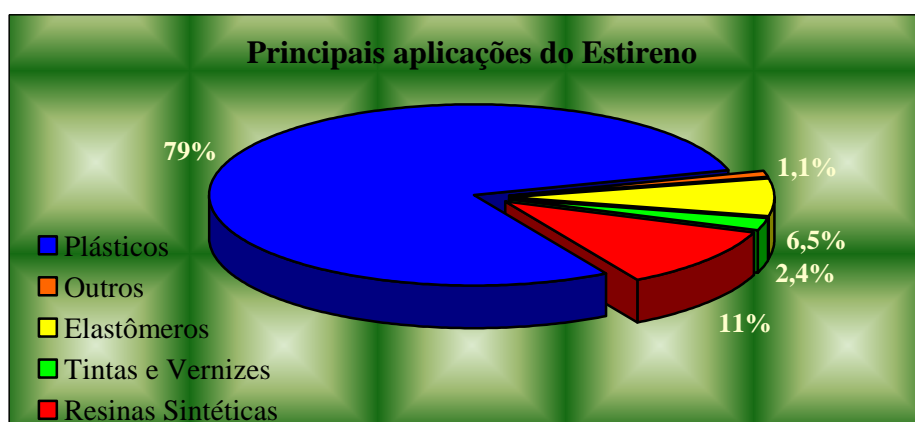


Figura 1. Principais aplicações do monômero estireno (GOMES; DVORSAK; HEIL, 2005).

Ao contrário do poliestireno, a fabricação de estireno não atende à demanda nacional, ocorrendo um déficit, que foi cerca de 85.000 toneladas, em 2003. Além disso, as unidades existentes são de pequena escala, com a produção total atingindo 530.000 toneladas por ano. De forma a atender essa demanda, existem projetos das empresas para a implantação de unidades com escala adequada, capazes de atender à demanda interna e exportar excedentes, que aumentariam a competitividade da produção de estireno no Brasil (GOMES; DVORSAK; HEIL, 2005).

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas à produção do estireno vem despertando cada vez mais, o interesse da comunidade científica e tecnológica, desde a implantação do primeiro processo comercial. Isto se deve ao elevado valor agregado deste intermediário químico, amplamente empregado na fabricação de resinas, borrachas sintéticas e polímeros (MEIMA; MENON, 2001).

## **2.2 Processos de Obtenção do Estireno**

As mais importantes rotas da produção comercial do estireno são a desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água e a oxidação do etilbenzeno ao hidroperóxido de etilbenzeno, que reage subsequente com o propeno (epoxidação do propeno) para produzir estireno e óxido de propeno (CAVANI; TRIFIRO, 1995, p.220). A desidrogenação do etilbenzeno em presença do vapor é a tecnologia dominante para a produção do estireno, um dos produtos químicos mais importantes de elevado valor (SANTOS et al., 2008). Esse processo é responsável por cerca de 90 % da capacidade mundial (DULAMITA, et al., 2005). Esses, e outros processos alternativos, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Processos de obtenção do estireno e suas principais características.

Processo	Principais características
Desidrogenação catalítica do etilbenzeno	Principal rota de obtenção comercial, a desidrogenação do etilbenzeno ocorre em presença de vapor d'água e de um catalisador baseado em óxido de ferro (JAMES; CASTOR, 1994; LEE, W.; FROMENT, 2008; ROSSETTI, I. <i>et al.</i> , 2005; BURRI, 2007).
Epoxidação do propeno	A segunda rota, denominado processo PO/SM para produção do óxido de propeno (PO), em que o estireno (SM) é o subproduto. O etilbenzeno é convertido em hidroperóxido do etilbenzeno, em presença de agentes oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio ou oxigênio molecular. Essa reação ocorre em presença de um catalisador baseado em titânio e sílica, produzindo óxido do propeno e 1-fenil-etanol (metil-fenil-carbinol), que é posteriormente desidratado produzindo o estireno, sobre um catalisador baseado em alumina. Este processo depende da demanda do óxido do propeno, além de outros problemas inevitáveis, tais como a instabilidade do catalisador (GIL'MANOV, 2007, p.692).
Estireno-butadieno	O estireno pode ser obtido através da dimerização de Diels-Alder do 1-3 butadieno a 4-vinil-ciclo-hexeno-1 (JAMES; CASTOR, 1994, p.332; NEUMANN; DROR, 1998, p.68).
Estireno-tolueno	Obtém-se estireno através da oxidação do tolueno, que é oxidado a estilbeno; em seguida, este reage com o etileno formando o estireno (JAMES; CASTOR, 1994) ou através da alquilação do tolueno com metanol (SERRA <i>et al.</i> , 2003, p.425);
Estireno-etano/benzeno	Também denominado processo SNOW, desenvolvido conjuntamente pela Snamprogetti e Dow (SNOW= Snamprogetti + DOW), em que o reator é alimentado com benzeno e etano, que é desidrogenado, produzindo uma quantidade estequiométrica de etileno necessária para alquilar o benzeno. Em uma outra versão alternativa, a unidade SNOW pode ser alimentada com etileno e benzeno, similarmente à tecnologia convencional (SANFILIPPO <i>et al.</i> , 2007).
Pirólise da gasolina	Ocorre a partir de uma mistura aromática (gasolina de pirólise), contendo estireno, que pode ser obtida a partir do craqueamento térmico da nafta ou do gásóleo (JAMES; CASTOR, 1994).
Desidrogenação oxidativa do etilbenzeno	Algumas indústrias empregam esse processo como uma via alternativa, produzindo água como produto secundário, em vez do hidrogênio; neste caso, a reação é exotérmica. Podem-se destacar dois tipos: (i) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio (LIU, 2008; CHANG, 2003; ZHAO, 2007); (ii) desidrogenação do etilbenzeno, seguida pela oxidação do hidrogênio (CAVANI; TRIFIRO, 1995); (iii) desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (OLIVEIRA, S. B., 2008; HONG <i>et al.</i> , 2008; BURRI <i>et al.</i> , 2007a, 2007b; MONTEIRO, 2005; SAITO <i>et al.</i> , 2003; MIMURA; SAITO, 2000, 1999; MIMURA <i>et al.</i> , 1998);
Desidrogenação do etilbenzeno utilizando reatores de membrana	Neste processo, emprega-se um reator contendo um cilindro adicional de algum material poroso, que constitui a membrana. Esses sistemas combinam a reação com a separação para aumentar a conversão dos reagentes. Um dos produtos de uma dada reação é removido do reator através da membrana, forçando o equilíbrio no sentido direto, de acordo com Princípio de Le Chatelier, aumentando a sua produção. Os reatores de membrana são usados geralmente nas reações de desidrogenação, em que somente um dos produtos (hidrogênio) é permeável à membrana. Isto eleva a conversão para a reação, tornando o processo mais econômico (FOGLER; GÜRMENT, 2008).

### 2.3 Obtenção Industrial do Estireno

O estireno é um dos mais importantes intermediários na indústria petroquímica com uma produção mundial excedendo 20 milhões de toneladas por ano (ROSSETTI et al, 2005; MEDEIROS; RANGEL, 2010). A implantação do primeiro processo comercial de estireno, pela desidrogenação do etilbenzeno, ocorreu em 1930, independente e simultaneamente, pela BASF (na Alemanha) e pela *DOW Chemical*, nos Estados Unidos da América (MEIMA; MENON, 2001; MEDEIROS; RANGEL, 2010).

No Brasil, as principais indústrias produtoras de estireno, a partir da desidrogenação do etilbenzeno, são: a Estireno do Nordeste S/A (EDN), a Companhia Brasileira de Estireno (CBE) e a INNOVA Química S/A, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Principais indústrias produtoras de estireno no Brasil (INNOVA, 2012, UNIGEL, 2012).

Indústrias	Localização	Capacidade de produção anual de Estireno
Estireno do Nordeste S.A. (EDN), pertence à Unigel	Pólo Petroquímico de Camaçari (Bahia)	160.000 toneladas
Companhia Brasileira de Estireno (CBE), pertence à Unigel	Cubatão (São Paulo)	120.000 toneladas
Innova, pertence a Petrobras	Pólo Petroquímico de Triunfo (Rio Grande do Sul)	260.000 toneladas

A unidade Estireno do Nordeste S.A. localizada no município de Camaçari, a cerca de 42 quilômetros de Salvador (Região Metropolitana de Salvador), adquirida em 2008 da Dow Química, atualmente pertencente à Unigel. A empresa reiniciou suas operações oficialmente com o objetivo de produzir 180 mil toneladas por ano de etilbenzeno e 160 mil toneladas por ano de estireno (BAHIA, 2009). A meta da Unigel foi tornar-se o maior produtor nacional com a produção prevista de 280 mil



toneladas por ano de estireno através da Estireno do Nordeste, no Pólo Petroquímico de Camaçari, somando a unidade já existente da Companhia Brasileira de Estireno (CBE), em Cubatão-SP (BAHIA, 2009). Para a reativação da unidade Estireno do Nordeste, a Unigel recebeu do Governo do Estado incentivos do Programa de Desenvolvimento Industrial e de Integração Econômica (Desenvolve), que tem como objetivo conceder incentivo fiscal a indústrias e agroindústrias para instalar um novo empreendimento, ampliar ou modernizar sua matriz produtiva. (BAHIA, 2009).

A unidade de estireno da Companhia Brasileira de Estireno (CBE), localizada em Cubatão-SP, ilustrada na Figura 2, iniciou a produção de monômero de estireno em 21 de outubro de 1957, com uma capacidade nominal de 5 000 toneladas por ano (COUTO, 2003). Como parte de planos futuros, a CBE poderá ser ampliada em até 220 mil toneladas de estireno. O grupo Unigel rivaliza com a Innova, uma subsidiária da Petrobras, com capacidade de 260 mil toneladas de monômero de estireno (INNOVA, 2012).



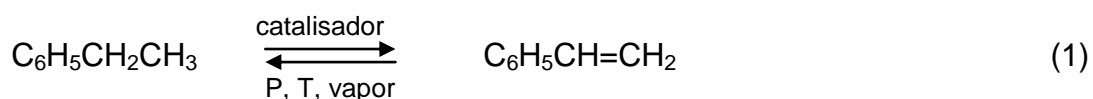
Figura 2. Implementação da primeira fábrica de monômero de estireno em 21 de outubro de 1957 (CÂMARA MUNICIPAL DE CUBATÃO).

A Innova foi criada em 1996 e a unidade de Estireno entrou em operação em janeiro de 2000. A planta fazia parte da estratégia da multinacional argentina Perez Companc (PeCom) de expandir seus negócios em diversos países da América Latina. Está instalada em posição estratégica para o Mercosul, no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS (INNOVA, 2012).

Em 2003, a Petrobras comprou a PeCom Energía, na Argentina, dando origem à Petrobras Argentina. Em abril de 2011, a Innova passou a ser controlada integralmente pela Petrobras, Brasil (INNOVA, 2012).

Industrialmente, o estireno também tem sido obtido através do processo PO/SM, que produz o óxido de propeno (PO) e o estireno (SM) como subproduto; este processo é mais econômico que o processo convencional de desidrogenação do etilbenzeno. Nesta rota, empregada pela Arco, Shell e Repsol, obtém-se 2,5 tonelada de estireno para cada 1 tonelada de óxido de propeno. Menos de 10 % da oferta mundial de estireno é oriundo deste processo, que depende basicamente da conjuntura do mercado de óxido de propeno. (MONTENEGRO, SERFATY, 2002)

Por outro lado mais de 80% do estireno, utilizado em todo o mundo, são produzidos comercialmente pela desidrogenação de etilbenzeno em presença de vapor d'água, (ROSSETTI et al., 2005, p.118; BURRI et al., 2007a, p.58), empregado desde 1957 (JAMES; CASTOR, 1994, p.332). A reação é altamente endotérmica ( $\Delta H_{600^{\circ}\text{C}}=129,4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e limitada pelo equilíbrio (MCCAUGHEY, 2000; MEIMA, MENON, 2001; LEE,1973), de acordo com a reação principal representada pela Equação 1.

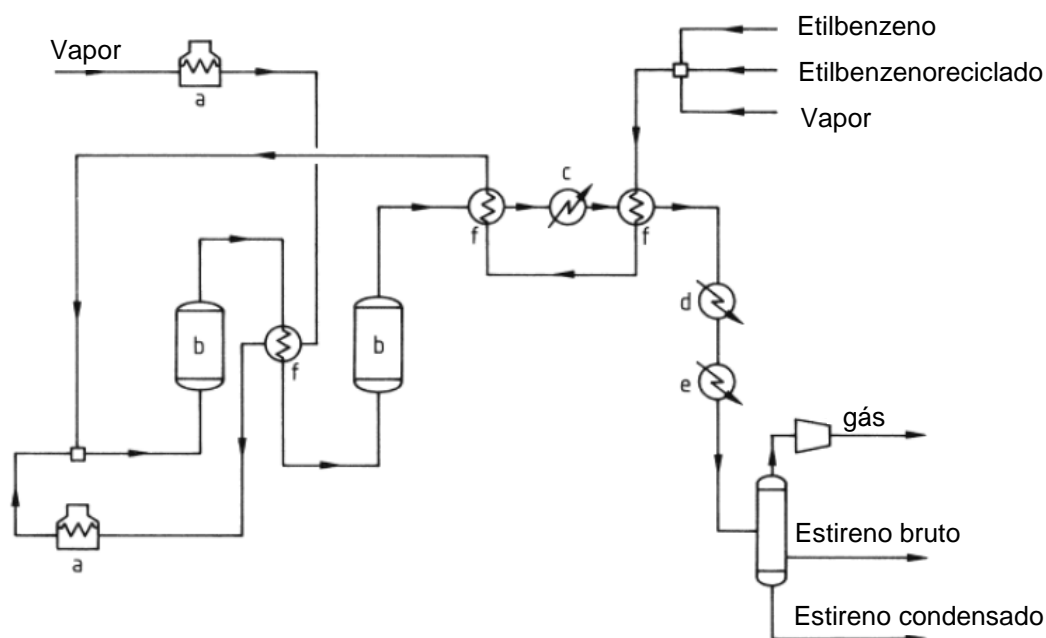


O processo industrial é conduzido de modo adiabático ou isotérmico sobre um reator de leito fixo (ROSSETTI et al., 2005, p.118) em que os reagentes são passados sobre o leito do catalisador empregando um fluxo radial ou axial (MEIMA; MENON, 2001, p.239).

O vapor d'água superaquecido é utilizado como diluente no meio reacional, com os seguintes objetivos, desejáveis para a síntese do estireno: (i) deslocar o equilíbrio para concentrações mais altas do produto, devido à redução da pressão parcial de hidrocarbonetos; (ii) fornecer parte do calor necessário (capacidade calorífica elevada da água) para promover um alto nível de conversão e alta velocidade de reação devido à endotermicidade da reação. A utilização do vapor evita, também, o aquecimento excessivo das paredes do reator, pelo aquecimento externo, que poderia levar à pirólise do etilbenzeno; (iii) diminuir os depósitos carbonáceos através da reação de reforma a vapor, retardando a formação de coque. Isto ocorre com a remoção desses depósitos da superfície do catalisador e sua conseqüente gaseificação pelo vapor, conduzindo à produção de dióxido de carbono e (iv) evitar a redução e a desativação do catalisador através do controle do estado de valência do ferro, isto é, impedir a redução ao estado metálico e limitá-lo à magnetita sob as condições da reação. O vapor d'água serve como agente oxidante, mantendo o catalisador num estado de oxidação altamente seletivo ao estireno (DEVOLDERE; FROMENT, 1999). Além destes fatores, o vapor d'água apresenta a vantagem adicional de ser facilmente separado da fase orgânica formada durante a reação.

No processo de produção convencional do estireno, a desidrogenação do etilbenzeno é conduzida de modo adiabático, como mostra a Figura 3. A reação ocorre em reatores múltiplos ou reatores com leitos em série. A mistura reacional é

pré-aquecida, com vapor a cerca de 650 °C, sob vácuo. Após o pré-aquecimento, a carga é introduzida no primeiro de uma série de dois reatores com leitos catalíticos constituídos por óxidos metálicos (por exemplo, óxido de cromo, de ferro, de zinco, de alumínio e de vanádio, entre outros). O primeiro opera sob vácuo e o segundo sob pressão positiva. O efluente sai do reator a 580 °C, passando para as etapas de separação e purificação. A conversão do etilbenzeno é próxima a 35% no primeiro reator e 65% no segundo reator (JAMES; CASTOR, 1986, p.333).



a – vapor superaquecido; b– reatores com o leito catalítico;  
c – vapor a alta pressão; d- vapor a baixa pressão; e– condensador; f- trocador de calor.

Figura 3. Desidrogenação do etilbenzeno no modo adiabático, adaptado de JAMES e CASTOR (1986),

No processo isotérmico de desidrogenação do etilbenzeno, a carga pré-aquecida a 750 °C é introduzida em um reator multitubular, onde ocorre a reação principal. O efluente sai do reator a 660 °C e, de modo semelhante ao processo anterior, passa para as etapas de separação e purificação. Os catalisadores são também baseados em óxidos metálicos. Em ambos os processos, a purificação do

estireno é uma operação muito delicada devido, não só às dificuldades de separação do estireno do etilbenzeno não convertido, como também à grande tendência do estireno polimerizar. As operações de separação e purificação são conduzidas sob vácuo, usando inibidores de polimerização.

Além da reação principal produzindo o estireno, podem ocorrer outras reações em paralelo produzindo outros subprodutos, como mostrado no esquema da Figura 4 e na Tabela 3.

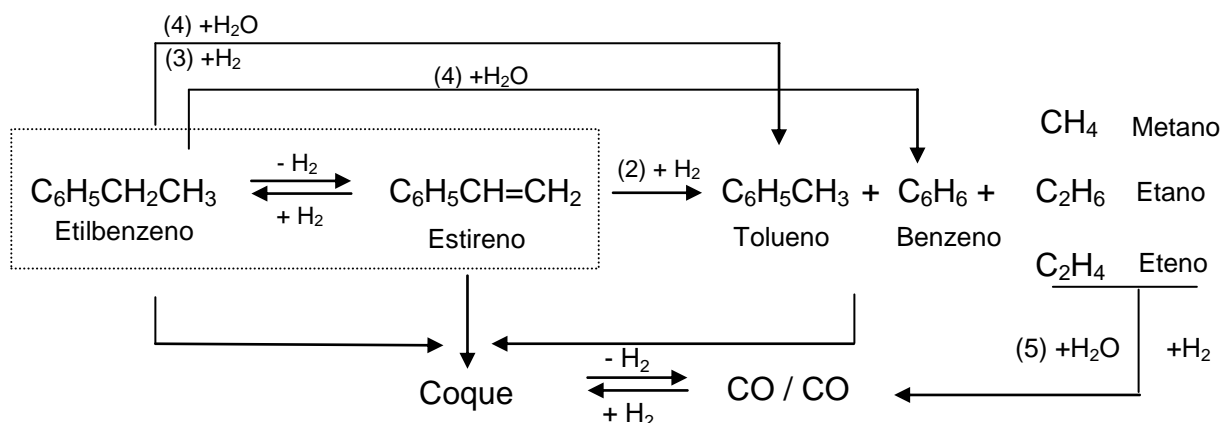


Figura 4. Caminho reacional (produtos e subprodutos) na reação de desidrogenação do etilbenzeno (SHEKHAH, 2004).

Tabela 3. Reações químicas dos principais subprodutos obtidos na desidrogenação do etilbenzeno (BURRI et al., 2009; DULAMITA et al., 2005, WEISS; RANKE, 2002).

Tipo de reação	Reações químicas	Equação química
Desalquilação (craqueamento)	$C_6H_5CH_2CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_2H_4$	(2)
Hidrodessalquilação (hidrogenólise)	$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + CH_4$	(3)
Desalquilação com vapor	$C_6H_5CH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CH_3 + CO + 2H_2$	(4)
	$C_6H_5CH_2CH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons C_6H_6 + 2CO + 3H_2$	(5)
Deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(6)
	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(7)
Desidrogenação	$C_6H_5CH_2CH_3(g) \rightarrow 8C + 5H_2(g)$	(8)
Deslocamento do vapor-gás	$8C + 16H_2O(g) \rightarrow 8CO_2(g) + 16H_2(g)$	(9)

O tolueno e o benzeno são formados através da reação de desalquilação, (Equação 2), reação do hidrodessalquilação (Equação 3), reação catalítica do etilbenzeno e desalquilação do vapor formado (Equações 4 e 5). Todas as reações são acompanhadas por formação do coque, que pode ser removido por combustão

com vapor de acordo com a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, representada na Figura 4 (SHEKHAH, 2004; WEISS; RANKE, 2002).

## 2.4 Relações termodinâmicas da desidrogenação do etilbenzeno

A desidrogenação do etilbenzeno a estireno é uma reação reversível, endotérmica ( $\Delta H=124,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) e limitada pelo equilíbrio, dependendo da pressão parcial dos componentes e da temperatura (JAMES; CASTOR, 1994; LEE, E., 1974; McCAUGHEY, 2000; MEIMA; MENON, 2001). Portanto, a produção de estireno requer altas temperaturas e baixas pressões parciais do etilbenzeno (RAMOS et al., 2008) como pode-se observar pela expressão da constante de equilíbrio da reação (Equação 10).

$$K = e^{(-\Delta G^0/RT)}$$

$$\log K_p = \log [(p_{\text{estireno}} \cdot p_{\text{hidrogênio}})/p_{\text{etilbenzeno}}] = - \Delta G^0/RT \quad (10)$$

sendo  $K_p$ , a constante do equilíbrio químico em termos de pressão parcial.

$p_{\text{estireno}}$ , pressão parcial do estireno

$p_{\text{hidrogênio}}$ , pressão parcial do hidrogênio

$p_{\text{etilbenzeno}}$ , pressão parcial do etilbenzeno

À temperatura ambiente, o equilíbrio da reação favorece a ocorrência de reações paralelas, como mostra a Tabela 3. Entretanto, ele pode ser deslocado para o sentido do produto principal através do aumento da temperatura, que aumenta a constante de equilíbrio devido à relação de van't Hoff e pela redução da pressão, desde que dois moles do produto são formados a partir de um mol de etilbenzeno (SHEKHAH, 2004). Conseqüentemente, a síntese industrial do estireno é conduzida

em torno de 600 °C com excesso do vapor d'água, ou seja, empregando-se uma razão molar vapor/etilbenzeno na faixa de 6-13:1 (RAMOS et al., 2008).

A 600 °C e sob pressões de 0,1 atm a conversão do etilbenzeno no equilíbrio é aproximadamente 83 % mas, em reatores industriais, são obtidos valores de conversões entre 50 e 60 % (WEISS; RANKE, 2002). Os produtos secundários típicos da desidrogenação do etilbenzeno são benzeno (aproximadamente 1 %) e tolueno (aproximadamente 2 %) formados pela desalquilação catalítica (Equação 2) e o hidrodessalquilação (Equação 3) do etilbenzeno, respectivamente (Tabela 3). Entretanto estes também podem ser formados pela desalquilação com vapor (Equação 4 e 5).

A existência de várias reações paralelas e consecutivas à reação principal de desidrogenação do etilbenzeno pode ser explicada considerando os valores da energia de ligação da molécula do etilbenzeno (DULAMITA et al., 2005). A fórmula molecular de etilbenzeno e os valores da energia de ligação correspondentes (em kJ/mol) são mostrados na Figura 5.

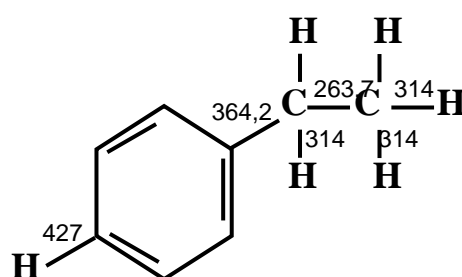


Figura 5. Energias de ligação do etilbenzeno (DULAMITA et al., 2005).

A reação principal (Equação 1) e as reações secundárias, descritas pelas Equações 2 e 9 (Tabela 4), são fortemente endotérmicas e favorecidas por altas temperaturas e baixas pressões, enquanto aquelas descritas pelas Equações 3 e 8

são exotérmicas e ocorrem em baixas temperaturas (DULAMITA et al., 2005). O coque formado pela reação da Equação 8 reage com o vapor de acordo com a reação mostrada na Equação 9 (CAVANI; TRIFIRO, 1995; MUHLER et al., 1989, 1990; WEISS; RANKE, 2002; SANTOS, 2007; SANTOS et al., 2008). Portanto, o processo global da síntese do estireno a partir do etilbenzeno é fortemente endotérmico. No processo convencional o vapor superaquecido sobre o catalisador  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  fornece o calor necessário para o processo (HERZOG; RASE, 1984).

## **2.5 A cinética e o mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno**

A capacidade anual da produção mundial do estireno, bem como sua importância industrial, tem despertado o interesse pela compreensão dos aspectos cinéticos do desidrogenação do etilbenzeno que, é de importância na otimização e simulação do processo (CARRA; FORNI, 1965; WATANABE et al., 2011; HIRANO, 1986c).

Dessa forma, os mecanismos de reação de desidrogenação de etilbenzeno utilizando catalisadores têm sido extensivamente investigados (WATANABE et al., 2011). É um consenso que a formação dos produtos ocorre em diferentes sítios, nos quais a velocidade da reação depende do equilíbrio de adsorção-dessorção do etilbenzeno e do estireno. Além disso, adsorção preferida do estireno pode conduzir a um efeito de obstrução do sítio pelo produto inibindo a adsorção do etilbenzeno (HIRANO, 1986a, 1986c; WEISS; RANKE, 2002, SHEKHAH, 2004).

Em um dos estudos sobre o mecanismo dessa reação, DULAMITA et al. (2005) investigaram o efeito de promotores na atividade catalítica e no desempenho de catalisadores dopados com óxidos de metais de transição. Eles observaram que



a atividade do catalisador poderia ser atribuída aos sítios ativos, redox e ácido-base, na superfície do catalisador, considerando a reação superficial das espécies adsorvidas como a etapa determinante do processo. O vapor d'água não participa da reação, isto é não está envolvido na velocidade da etapa determinante do mecanismo reacional, mas atua apenas como agente de diluição inerte. Além de diluente, ele também impede a formação de depósitos carbonáceos superficiais inativos e a redução do óxido do ferro a ferro metálico pelo hidrogênio, produzido na reação, como observado também por outros autores (WEISS; RANKE, 2002).

Em outros experimentos, envolvendo a reação sobre catalisadores baseados em óxido de ferro, observou-se que aqueles contendo potássio conduziam a uma energia de ativação entre 120 e 190  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e os óxidos de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) puros levavam a valores similares (150–170  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Foi sugerido que os sítios ativos consistiam de espécies  $\text{Fe}^{3+}$  provenientes da ferrita de potássio ( $\text{KFeO}_2$ ) formada nos catalisadores dopados com potássio (COULTER; GOODMAN; MOORE, 1995). Entretanto, Addiego et al. (1994) propuseram que a reação ocorria sobre os mesmos sítios superficiais de formação de estireno sobre catalisadores de óxido de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) puros ou dopados com potássio. Eles sugeriram que a principal diferença entre esses catalisadores seria o decréscimo nos subprodutos formados. Embora Carra e Forni (1965) tenham considerado que apenas um tipo de sítio ativo gere todos os produtos nas reações secundárias, Hirano (1986a, 1986b, 1986c, 1986d) sugeriu que os produtos das reações secundárias e principal eram formados em diferentes sítios do catalisador. Ele propôs que isso ocorria devido à interação de diferentes óxidos metálicos de potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário (HIRANO, 1986d), cério, molibdênio (HIRANO, 1986c) com o óxido de ferro, formando os sítios ativos.

Além disso, foi proposto que a superfície ativa do catalisador de óxido de ferro contendo potássio possui íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{K}^+$  em uma razão atômica de 1:1 (MUHLER; SCHLÖGL; ERTL, 1992), o que já havia sido sugerido por LEE (1974). De modo semelhante à desidrogenação oxidativa do butadieno sobre catalisadores do tipo  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (GIBSON; HIGHTOWER, 1976), foi postulada um mecanismo de duas etapas associado com um sítio ácido e básico para a desidrogenação do etilbenzeno, sobre óxido de ferro e sobre outros catalisadores baseados em óxidos de metal da transição (WANG; WU; CHUNG, 1985).

O mecanismo de Marsvan-Krevelen (KUHRIS et al., 2001; WEISS; RANKE, 2002), apresentado na Figura 6, é atualmente o mais aceito entre os autores. De acordo com esse mecanismo, a desidrogenação do etilbenzeno sobre um catalisador baseado em óxido de ferro é favorecida pela adsorção de etilbenzeno sobre a superfície do catalisador. Os grupos C-H, do grupo etil da molécula etilbenzeno, são desprotonadas em sítios altamente básicos de oxigênio e dois grupos hidroxila são formados na superfície (MIURA et. al., 1994). Simultânea, ou subsequentemente, é requerida uma transferência de elétrons aos sítios ácidos, íons  $\text{Fe}^{3+}$ , antes que a molécula do produto do estireno possa ser desorvida do catalisador. Finalmente, os átomos do hidrogênio que formam os dois grupos da hidroxila saem da superfície do catalisador, as espécies reduzidas (íons  $\text{Fe}^{2+}$ ) são reoxidadas a íons  $\text{Fe}^{3+}$  e os sítios básicos de oxigênio são reestabilizados para participar de um novo ciclo.

Este mecanismo foi confirmado por resultados de espectroscopia na região do infravermelho. Observou-se que o estireno formado pela desidrogenação do etilbenzeno está ligado à superfície do catalisador através do grupo vinil. Sendo que o estireno adsorvido da fase gasosa liga-se ao catalisador via anel aromático

(ADDIEGO et al., 1994). Na fase ativa superficial proposta ( $KFeO_2$ ), o potássio satura a ligação Fe-O aumentando a basicidade do sítio de oxigênio. Além disso, a molécula do etilbenzeno deve estar adsorvida em uma geometria adequada, em relação aos sítios ácidos  $Fe^{3+}$ , de modo que seja possível uma desprotonação eficaz do etilbenzeno (WEISS; RANKE, 2002).

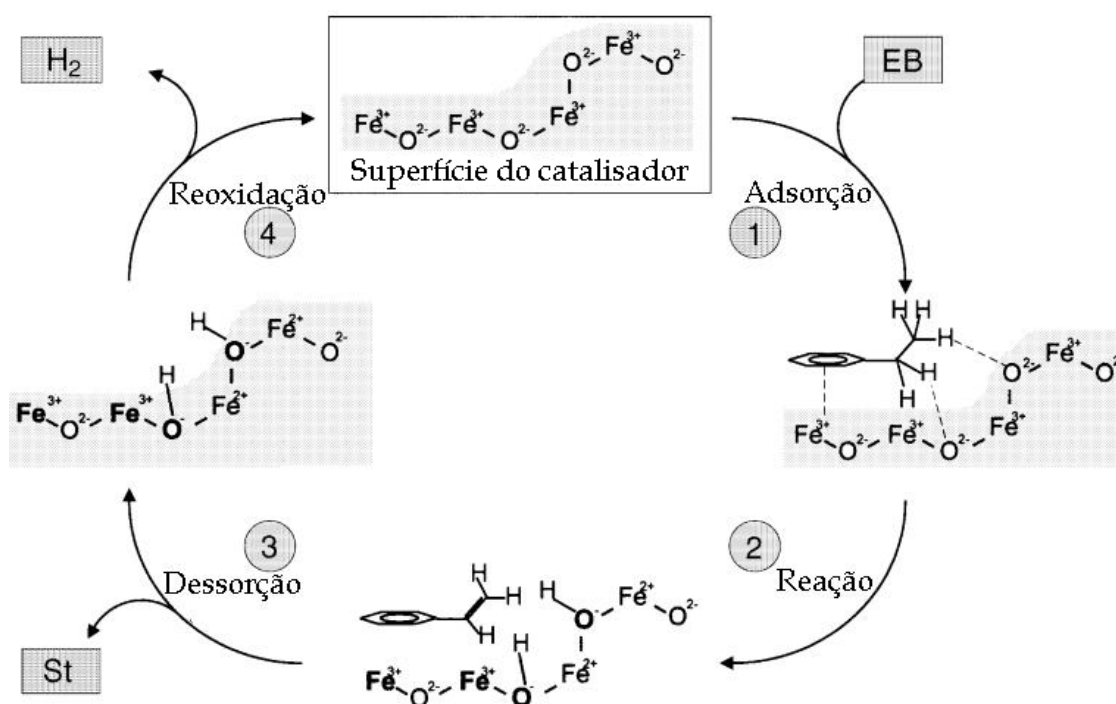


Figura 6. Mecanismo reacional proposto da desidrogenação do etilbenzeno sobre a hematita, adaptado de KUHRS et al. (2001); WEISS e RANKE (2002).

## 2.6 Características do catalisador industrial da desidrogenação do etilbenzeno

O catalisador comercial típico da desidrogenação do etilbenzeno é preparado pelo método da co-precipitação com a composição indicada na Tabela 4 (LEE, E., 1974).

Tabela 4. Composição aproximada do catalisador comercial utilizado na desidrogenação do etilbenzeno (LEE, 1974).

Oxido metálico	Composição aproximada
$Fe_2O_3$	84,0 - 88,0%
$Cr_2O_3$	2,4 - 2,5%
$K_2O$ ou $K_2CO_3$	9,5 - 13,3%

Os catalisadores industriais, de última geração, são sólidos baseados em óxido de ferro dopados com óxidos de cromo, de cério e de potássio. Esses sistemas são cataliticamente ativos e seletivos a estireno, mas possuem baixas áreas superficiais específicas e vida útil limitada devido à perda de potássio, que migra para o centro da pastilha (*pellet*) ou para a saída do reator e é arrastado pela corrente gasosa. Além disso, a toxicidade dos compostos de cromo dificulta o manuseio e o descarte desses materiais. Isto demanda o desenvolvimento de catalisadores isentos de potássio e com áreas superficiais específicas elevadas e estáveis (MEIMA; MENON, 2001).

A demanda da produção mundial do estireno torna lucrativa mesmo uma pequena melhoria dos catalisadores (WEISS; RANKE, 2002). Dessa forma, diversos trabalhos sobre o desenvolvimento de catalisadores da síntese do estireno têm sido publicados (CAVANI; TRIFIRO, 1995; LEE, E., 1974; MEDEIROS; RANGEL, 2010; SANTOS, et al., 2010; SANTOS et al., 2008; SHEKHAH et al., 2003; WEISS; RANKE, 2002).

Os trabalhos referentes aos catalisadores contendo potássio mostraram que o potássio aumenta a atividade dos catalisadores baseados em hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) em uma ordem de grandeza e acredita-se que ele desempenha um papel relevante na remoção de depósitos carbonáceos superficiais, catalisando a combustão do coque com vapor d'água (LEE, E., 1974). Além disso, supõe-se que o carbonato do potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) é o sítio ativo no processo de gaseificação do coque (MROSS, 1983).

Os catalisadores industriais são preparados com aproximadamente 80 % massa do óxido de ferro (hematita) e pelo menos 10 % massa de óxido do potássio. Também estão presentes pequenas quantidades de óxido de alumínio e de cromo,

que agem como promotores estruturais e aumentam a vida útil dos catalisadores (WEISS; RANKE, 2002). Os óxidos de vanádio, de cério, de tungstênio ou de molibdênio aumentam a seletividade, mas seu efeito é moderado (HIRANO, 1986c).

O potássio é o promotor alcalino mais usado em catalisadores comerciais de síntese do estireno (MROSS, 1983). Sob as condições operacionais, parte do óxido do ferro existe como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os íons alcalinos menores, por exemplo, espécies  $\text{Li}^+$ , podem migrar facilmente do retículo da magnetita e serem arrastados durante a reação de gaseificação. Por outro lado, os íons alcalinos maiores, tais como espécies  $\text{Cs}^+$ , catalisam a reação de gaseificação tão fortemente que causa a gaseificação do estireno, diminuindo a seletividade. Outro efeito importante, que deve ser levado em consideração, é o ponto de fusão dos compostos alcalinos no catalisador. Observou-se que a atividade do catalisador na gaseificação do carbono é quase inversamente proporcional aos pontos de fusão dos carbonatos metálicos, isto é,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Cs}_2\text{CO}_3 > \text{Rb}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  (MROSS, 1983).

Em estudos da reação catalítica de uma mistura vapor-etilbenzeno (COULTER; GOODMAN; MOORE, 1995), observou-se que a conversão do etilbenzeno a estireno aumentou gradativamente com o tempo, alcançando-se o estado de estacionário ao final de 20 h. Os experimentos indicaram a formação da fase ativa sob as condições da reação. Foi detectado que o catalisador usado consistia em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), um composto de potássio  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$  e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), coberto por um filme de hidróxido de potássio (SHEKHAH, 2004). Outro trabalho (HIRANO, 1986c) propôs que a fase ativa era uma ferrita de potássio ( $\text{KFeO}_2$ ). Esta proposta foi também sugerida posteriormente, por outros autores (MUHLER; SCHLÖGL; ERTL, 1992; WEISS; RANKE, 2002), que observaram que o precursor consistia em hematita e o composto  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ , que possui uma estrutura

cristalina cúbica similar àquela do espinélio da magnetita. Nas condições reacionais, acredita-se que a fase ativa do catalisador é formada de uma fina camada de ferrita de potássio ( $KFeO_2$ ) suportada em uma solução sólida de um composto de ferro e potássio em magnetita ( $K_2Fe_{22}O_{34}$  em  $Fe_3O_4$ ) e que a fase  $K_2Fe_{22}O_{34}$  poderia agir como um meio de armazenamento, a partir da qual a superfície ativa é continuamente alimentada de íons potássio (WEISS; RANKE, 2002).

## **2.7 Desativação do catalisador industrial na desidrogenação do etilbenzeno**

O catalisador comercial de desidrogenação do etilbenzeno desativa lenta e tipicamente, necessitando ser substituído num período de um a dois anos. Na perspectiva do processo em larga escala, esta é uma operação de custo elevado e, portanto, muitas pesquisas vêm sendo dedicadas à compreensão do mecanismo de desativação e aos meios de evitar este processo.

A desativação do catalisador ocorre através de diversos mecanismos: (i) deposição de coque; (ii) perda ou redistribuição dos promotores; (iii) redução da fase ativa do catalisador e (iv) degradação física do catalisador (HERZOG, RASE, 1984; DEVOLDERE; FROMENT, 1999; MEIMA; MENON, 2001; SHEKHAH, 2004).

A quantidade de coque depositada em um catalisador típico de óxido do ferro, durante a desidrogenação do etilbenzeno, depende de diversos fatores. Além do catalisador contendo promotores específicos, outras características importantes são a razão vapor/etilbenzeno e a temperatura utilizada. Em geral, razões de vapor/etilbenzeno baixas e elevadas temperaturas conduzem a níveis mais elevados de coque. Para eliminá-lo, pode-se regenerar o catalisador pela gaseificação contínua com vapor d'água, catalisada pelo carbonato de potássio. Em condições

típicas da síntese do estireno, existe um depósito de carbono, que permite a operação em estado estacionário por 1 a 2 anos (HERZOG; RASE, 1984).

Os metais alcalinos e alcalinos terrosos são promotores eficientes na gaseificação de depósitos carbonáceos (LEE, E., 1974). O promotor mais empregado nos catalisadores de síntese do estireno é o potássio que, como já mencionado, desempenha muitas funções neste processo. Devido ao importante papel desse promotor, as propriedades catalíticas do óxido de ferro são modificadas pela variação na sua composição do catalisador, perda ou migração. Estes efeitos têm sido considerados causas importantes na desativação. Em condições reacionais o composto de potássio, em especial o hidróxido de potássio, é ligeiramente volátil, conduzindo a um transporte em fase gasosa para a saída do reator. Além disso, o potássio migra da parte externa ao centro da pastilha do catalisador, devido a um gradiente de temperatura, como resultado da endotermicidade da desidrogenação do etilbenzeno.

Independente do conhecimento do mecanismo exato de desativação, todos os trabalhos (COUTY; LE PAGE, 1979; MUHLER et al., 1990; STOBBE et al., 1992) apontam para a ocorrência de transformações em fase sólida no catalisador, durante as condições da síntese do estireno e que a redução das fases contendo espécies  $Fe^{3+}$  deve ser evitada. Provavelmente, a formação do composto  $KFeO_2$  possui esta função, uma vez que estabiliza as espécies  $Fe^{3+}$ . Os catalisadores comerciais do estireno contêm freqüentemente diversos outros promotores tais como óxido de cromo III ( $Cr_2O_3$ ), óxido de cério III ( $CeO_3$ ), óxido de molibdênio III ( $MoO_3$ ), óxido de magnésio ( $MgO$ ), pentóxido de vanádio V ( $V_2O_5$ ), óxido de cobre II ( $CuO$ ) e óxido de tungstênio III ( $WO_3$ ) (CAVANI; TRIFIRO, 1995).

A degradação física do catalisador do óxido do ferro, durante a síntese do estireno também foi reconhecida como um problema importante na desativação desses sólidos. A principal causa está relacionada à mudança no estado da oxidação do óxido do ferro ( $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ ) (LEE, E., 1974). Sob as condições da reação, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que possui uma estrutura reticular hexagonal é reduzida à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que tem uma estrutura reticular cúbica. Essa mudança da estrutura do retículo cristalino, aliada às forças mecânicas elevadas no leito do catalisador, resulta na degradação ou pulverização das partículas do sólido. Também a perda do potássio conduz a níveis mais elevados de coque e os poros do catalisador podem tornar-se obstruídos (MEIMA; MENON, 2001). O resultado total desses processos é que a perda de carga no leito do catalisador aumenta, afetando adversamente a seletividade do catalisador e o rendimento do processo (LEE, E., 1974). Essa desativação pode parcialmente ser neutralizada, aumentando gradualmente a temperatura da reação e, assim, mantendo a conversão durante a vida do catalisador. Entretanto, isto conduz a um aumento de reações de craqueamento não seletivas e, eventualmente, o catalisador se torna inviável economicamente, necessitando ser substituído (MEIMA; MENON, 2001).

## **2.8 Problemas do processo de desidrogenação do etilbenzeno e outros processos alternativos de síntese do estireno**

Os problemas encontrados no processo de obtenção de estireno através da desidrogenação do etilbenzeno, assim como as possíveis soluções, são similares àqueles observados na desidrogenação dos alcanos. Isto permite uma análise cuidadosa dos processos alternativos, que têm sido propostos para a síntese do estireno. O processo de desidrogenação do etilbenzeno possui os seguintes



principais problemas (CAVANI; TRIFIRO, 1995): (i) a necessidade de se reciclar o reagente, devido à baixa conversão alcançada (devido às limitações termodinâmicas); (ii) a necessidade de elevadas razões do vapor d'água/hidrocarboneto; (iii) a elevada endotermicidade da reação e (iv) a desativação irreversível do catalisador, que possui vida útil de aproximadamente dois anos.

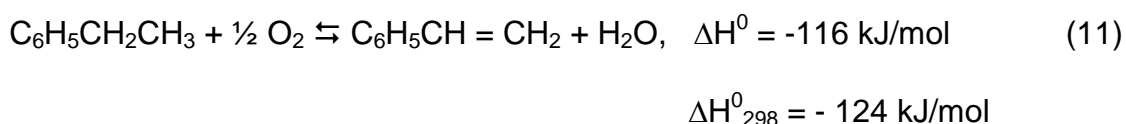
As seguintes alternativas foram propostas para solucionar os problemas descritos (CAVANI; TRIFIRO, 1995): (i) substituir o vapor d'água pelo oxigênio (desidrogenação oxidativa), a fim de conduzir uma reação exotérmica e deslocar completamente o equilíbrio para a formação do produto, assim como conduzir o processo numa temperatura mais baixa; (ii) conduzir a desidrogenação, seguida pela oxidação do hidrogênio, a fim fornecer o calor da reação, e em alguns casos (de acordo com a solução escolhida), deslocar o equilíbrio da reação; (iii) utilizar reatores de membrana, a fim deslocar o equilíbrio e conduzir a reação em temperatura mais baixa.

Com base nos problemas identificados no processo de desidrogenação do etilbenzeno, diversas tecnologias foram analisadas e consideradas como alternativas para superar as dificuldades encontradas. Dessa forma, os seguintes processos foram propostos como tecnologias alternativas para a síntese do estireno, em substituição à desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água (CAVANI; TRIFIRO, 1995): (i) a desidrogenação do etilbenzeno seguida pela oxidação do hidrogênio; (ii) a desidrogenação oxidativa catalítica e estequiométrica do etilbenzeno e (iii) a desidrogenação em reatores de membrana.

A desidrogenação oxidativa é uma tecnologia que foi proposta para superar a dificuldade da elevada endotermicidade da desidrogenação do etilbenzeno com

vapor e a separação dos produtos (SHEKHAH, 2004). Nesse processo, o equilíbrio da reação é deslocado em direção ao produto principal, utilizando um agente oxidante, que reage seletivamente com o hidrogênio. Em função do agente oxidante, vários processos alternativos foram propostos, tais como a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio, a desidrogenação do etilbenzeno, seguida pela oxidação do hidrogênio e a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono (CAVANI; TRIFIRO, 1995).

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio (Equação 8) é uma reação exotérmica, conduzida em uma temperatura mais baixa que no processo convencional, porém a combustão parcial dos hidrocarbonetos, etilbenzeno e estireno, conduz a seletividades inferiores a 90 % (VRIELAND; MENON, 1991). Empregando esta reação, pretende-se alcançar os seguintes objetivos: obter estireno numa conversão quase completa a fim diminuir os custos da separação (os processos do desidrogenação operam com conversões inferiores a 65%); eliminar ou diminuir fortemente o uso de vapor superaquecido (vapor/hidrocarboneto = 5/1 no desidrogenação); alcançar seletividades mais altas (90 %) para minimizar não somente o desperdício do etilbenzeno, mas também para simplificar a remoção do calor da reação e evitar o consumo total do oxigênio (CAVANI; TRIFIRO, 1995).



De modo a minimizar as reações da inserção do oxigênio e eliminar os problemas que aumentam em presença do oxigênio molecular (mistura inflamável), três tipos de soluções foram propostas: (i) oxidação catalítica em presença do oxigênio molecular sobre óxidos que possuem uma força ácida média e nenhuma ou

limitada propriedade redox (VRIELAND; MENON, 1991, p. 4); (ii) oxidação sobre óxidos do tipo-redox na ausência do oxigênio molecular (DELORME; CEREJO; GROOTJANS, 1990a, 1990b) e (iii) oxidação eletroquímica (MICHAEL; VAYENAS, 1984).

Diversos catalisadores tais como alumina (LISOVSKII; AHARON, 1994), óxidos mistos baseado em magnésio e vanádio (OGANOWSKI; HANUZA; KEPINSKI, 1998) e fosfatos de zircônio (EMIG; HOFMANN, 1983) foram empregados como catalisadores na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de oxigênio. Observou-se (ZHAO, 2007), também, que vários catalisadores baseados em carbono eram ativos e seletivos na faixa de 350-400 °C, mas esses sistemas são relativamente sensíveis ao oxigênio.

Apesar da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno não estar limitada pela termodinâmica, permitindo operações em temperaturas mais baixas, o oxigênio é um oxidante forte, que favorece a perda da seletividade ao estireno devido à produção de dióxido do carbono e de compostos oxigenados (CHANG, 2003, p.587).

A desidrogenação do etilbenzeno, em reatores de membrana, foi proposta como uma alternativa ao processo convencional com os seguintes objetivos (CAVANI; TRIFIRO, 1995, YI; XU, 2011): separar o hidrogênio do fluxo do produto da desidrogenação que ocorre em um lado da membrana, de modo que o hidrogênio puro é obtido no outro lado da membrana; separar o hidrogênio do fluxo do produto e para fazê-lo reagir, no outro lado da membrana, com um gás contendo oxigênio, permitindo que o oxigênio difunda seletivamente através de uma membrana a fim fazê-la oxidar o hidrogênio formado ou diretamente o hidrocarboneto, no outro lado da membrana. As vantagens associadas a esse processo são: (i) deslocar o equilíbrio da desidrogenação, de modo a aumentar também a conversão ao produto

com a possibilidade de operar em temperatura mais baixa para diminuir a ocorrência de reações paralelas; (ii) desenvolver um processo em regime autotérmico, acoplando uma reação endotérmica de desidrogenação (que ocorre em um lado da membrana) com uma reação exotérmica no outro lado (tal como a hidrogenação ou a oxidação do hidrogênio); (iii) conduzir uma desidrogenação oxidativa sem misturar o hidrocarboneto e o oxigênio minimizando, assim, reações indesejáveis de inserção do oxigênio e (iv) evitar os problemas relacionados à inflamabilidade das misturas e vazamentos (CAVANI; TRIFIRO, 1995).

A análise comparativa dessas diversas tecnologias mostrou que a desidrogenação do etilbenzeno é o único processo economicamente viável e, portanto, ainda extensamente usado em nível comercial (CAVANI; TRIFIRO, 1995). A desidrogenação catalítica do etilbenzeno é um dos dez processos mais importantes na indústria química (BAGHALHA; EBRAHIMPOUR, 2007). A produção anual do estireno excede 24 milhões de toneladas por ano (BURRI et al., 2007) da qual mais de 90% da produção é obtida por desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor utilizando catalisadores de óxido de ferro dopados com potássio (BURRI et al., 2007a, 2007b, 2008; SANTOS et al., 2008; RAMOS et al., 2008; HOLTZ et al., 2008).

## **2.9 Catalisadores alternativos empregados na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água**

A reação de desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água é conduzida sobre catalisadores contendo óxidos de ferro, comercializados na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) dopada com óxidos de potássio e cromo. Esses sistemas apresentam diversas vantagens como baixo custo e elevada atividade e

seletividade. Entretanto, devido à desvantagem da rápida desativação com o tempo, há a necessidade de se investigar sistemas alternativos.

Os catalisadores mais empregados na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, são óxidos inorgânicos contendo promotores (LEE; HOLMES, 1963; HERZOG e RASO, 1984). Diversos estudos mostraram que os óxidos de ferro contendo potássio e diferentes dopantes (metais do grupo IA, IIA, IVA, VB e VI), óxido de paládio, de platina e de paládio suportados, óxidos mistos de molibdênio e bismuto, sólidos contendo cobre, zinco, arsênio, antimônio, cromo, ferro e/ou cobalto e sistemas constituídos por estanho, antimônio e oxigênio são ativos na reação e seletivos a estireno (DEJAIFVE et al., 1988; CHU, 1988; HOELDERICH et al. 1987; IMAL et al., 1988; SARDINA, 1986; SATEK, 1986; BRICKER, 1987; IMAI; BRICKER, 1989; GERMAINE; DARNANVILLE, 1981; RANGEL et al., 1997, 2001, 2002a, 2003a, 2003b, 2003c, 2004a, 2004b, 2006, 2008a). Outros sistemas, tais como óxidos de cobalto, cobre, cromo, alumínio, manganês, ferro e zinco, com e sem promotores, também foram avaliados; em geral, a atividade catalítica de todos eles aumentou com a presença de potássio. A reatividade do óxido de ferro foi similar àquela do óxido de níquel e de cobalto, mas o efeito promotor do potássio aumentou a reatividade do óxido de ferro, em relação à produção de estireno, em mais de uma ordem de grandeza (LEE, E.; HOMES, 1963).

Os catalisadores baseados em óxido de titânio e de zircônio,  $TiO_2-ZrO_2$  (WU et al., 1984), também foram avaliados, observando-se que a atividade máxima era obtida com uma razão equimolar de óxido de titânio e de zircônio, o que foi atribuído à formação de cristais do composto  $ZrTiO_4$ , assim como à presença de sítios ácidos e básicos.

Além disso, os catalisadores baseados em óxidos com estrutura de espinélio também se mostraram promissores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. Esses compostos, com fórmula geral  $AB_2O_4$ , são termicamente estáveis e apresentam estabilidade de desempenho catalítico em diversas reações industrialmente importantes. Em estudos conduzidos com sistemas do tipo  $NiCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ,  $CuCr_2O_4$ ,  $CuAl_2O_4$  e  $CuFe_2O_4$  (JEBARATHIAM et al., 1994), foi observado que as atividades catalíticas das cromitas de níquel, zinco e cobre eram similares às daquelas do aluminato de níquel e superiores àquela da ferrita de cobre, na desidrogenação do etilbenzeno. Entretanto, a seletividade a estireno seguiu a seguinte ordem: ferrita > cromita > aluminato. A razão benzeno-tolueno foi superior à unidade sobre o aluminato de cobre e inferior à unidade sobre os demais catalisadores. Isto foi atribuído à presença de sítios ácidos e básicos nos sólidos; os sítios ácidos, no aluminato de cobre, favorecem o craqueamento do carbono ligado ao grupo fenil, conduzindo a uma razão benzeno/tolueno maior do que a unidade, enquanto os sítios básicos, sobre as cromitas, favorecem a ruptura da ligação carbono-carbono elevando essa razão.

Nesses estudos (JEBARATHIAM et al., 1994), observou-se que a atividade dos materiais variava significativamente com os cátions nos sítios octaédricos, o que motivou novos trabalhos (JEBARATHIAM et al., 1996), com o sistema  $ZnCr_2O_4$ , um espinélio normal com os cátions  $Cr^{3+}$  nos sítios octaédricos, em que o íon  $Cr^{3+}$  foi gradualmente substituído por cátions  $Fe^{3+}$ , obtendo-se sistemas ternários do tipo  $Zn(Fe_xCr_{2-x})O_4$ . A seletividade a estireno aumentou com o teor de ferro nos sólidos até  $x=1$  e, em seguida, diminuiu. Comparando os resultados de medidas de acidez e basicidade, concluiu-se que ambos os cátions eram responsáveis pela atividade catalítica, que atingiu o valor máximo em  $x=1$ . A acidez dos catalisadores aumentou

com o teor de cromo nos sólidos e a basicidade seguiu uma ordem inversa; esses resultados foram relacionados à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e ao íon  $\text{O}^-$  ligado ao  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente; com a substituição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , a acidez aumentou e basicidade diminuiu.

A correlação da atividade e seletividade catalíticas com as propriedades ácidas e básicas dos materiais também foi observada com outros sistemas. Vicente et al. (2002), estudando argilas pilarizadas com alumínio e cromo, observaram que a saponita não pilarizada ou pilarizada com alumínio apresentava quase exclusivamente atividade de desidrogenação, enquanto a presença de cromo induzia a atividade de craqueamento, diminuindo a seletividade a estireno. Esses resultados foram explicados considerando-se que o processo de pilarização gerava novos sítios ácidos, dependendo do cátion usado como pilar. Foi proposto que o cromo contribuía para gerar uma elevada acidez de Brønsted aumentando a atividade de craqueamento e diminuindo a seletividade a estireno. Por outro lado, Gandía et al. (2005) observaram que a intercalação de uma saponita com elevado teor de ferro com alumínio induzia a um aumento na atividade de craqueamento, diminuindo a seletividade a estireno. Neste caso, também foi observado que a atividade e seletividade do catalisador estavam relacionadas às suas propriedades ácidas e básicas. Outros trabalhos (GONZÁLEZ e MORONTA, 2004), baseados em argilas pilarizadas com alumínio e contendo compostos de cobalto, confirmaram essa correlação.

Os materiais mesoporosos baseados em MCM-41 e as zeólitas, contendo diferentes metais, também apresentaram resultados promissores como catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno, em presença ou não de vapor d'água. Observou-se que hematita suportada em NaY, NaZSM-5 e  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  apresentaram elevada atividade e seletividade na desidrogenação do etilbenzeno, principalmente no caso dos

dois primeiros materiais (GAO, 1991). Outros estudos (KAN et al., 1992), envolvendo peneiras moleculares contendo ferro e outros heteroátomos (FeZSM-5, [Ba, Al, Ga, Fe] ZSM-5, FeZSM-12, FAPO e FAPSO-5), assim como ZSM-5 e  $\text{AlPO}_4$ -5 modificadas, mostraram que as peneiras moleculares contendo ferro possuíam atividades catalíticas mais altas que os aluminosilicatos tais como a ZSM-5 trocada com ferro e os aluminofosfatos. A perda de ferro na estrutura da ZSM-5 causou uma diminuição na atividade catalítica, enquanto as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  presentes nos sítios catiônicos da ZSM-5 ou localizadas nos canais de seis membros da FeZSM-12, assim como os sítios de Brönsted, conduziram ao craqueamento do etilbenzeno, diminuindo a seletividade a estireno. A inserção de outros heteroátomos (bário, alumínio, gálio), juntamente com o ferro na rede da ZSM-5, resultou em um decréscimo na seletividade, em comparação com a FeZSM-5, não existindo interação mútua entre os heteroátomos. Um estudo comparativo entre os catalisadores baseados em FeZSM-5 e FeMCM-41 (RANGEL et al., 2002b) mostrou que essas estruturas podem estabilizar o estado trivalente do ferro; a zeólita FeZSM-5 foi mais ativa e seletiva a estireno que a FeMCM-41, o que foi explicado em termos do teor mais elevado de espécies  $\text{Fe}^{3+}$  (fase ativa) sobre a superfície do catalisador. Esses sistemas foram também mais ativos e seletivos que a hematita, além de apresentarem a vantagem de atuarem na ausência de vapor d'água. Outros trabalhos (LIN et al., 2000; WONG; LIN; MOU, 2000) também mostraram o potencial da MCM-41 como suporte catalítico. Foi observado que a presença de defeitos no sólido conduzia a uma dispersão mais elevada do trióxido de molibdênio da superfície externa na estrutura interna do poro, aumentando a concentração de sítios ativos (possivelmente cátions de molibdênio). O desempenho dos catalisadores baseados em ferro foi inferior àqueles contendo molibdênio, o que foi atribuído ao baixo estado de oxidação do ferro.



Apesar do potencial desses materiais como catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno, aqueles baseados em óxido de ferro, potássio e óxido de cromo se mostraram superiores a qualquer outro sistema conhecido. Estes sólidos vêm sendo usados em plantas industriais, desde a comercialização do processo, há cerca de 60 anos (IMAL et al., 1988; GARDÓS; MEZÓ, 1987, MUHLER, 1989). O óxido de potássio aumenta a atividade intrínseca do óxido de ferro e o óxido de cromo atua como estabilizador estrutural (LEE, E.; HOLMES, 1963).

Uma quantidade significativa de trabalhos tem sido dedicada à substituição do óxido de cromo por dopantes não tóxicos. A Tabela 5 mostra diversos catalisadores

Tabela 5. Catalisadores alternativos para a desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água.

Catalisador	Precusores	Papel do promotor	Referências
Fe/Al	Nitrato (Fe), Hidróxido (Na/amônio), Carbonato (Na)	Al atua como promotor textural	(MEDEIROS; RANGEL, 2010)
Fe/La	Nitrato (Fe/La), Carbonato (K) e Hidróxido de amônio	K atua como promotor textural	(SANTOS et al., 2010)
Fe/La	Nitrato (Fe/La), Carbonato (K/Ca), Hidróxido (sódio/amônio)	La atua como promotor textural	(SANTOS et al., 2008)
Fe/Nd/La/Al/Zr	Nitrato (Fe/Zr/La/Al), Hidróxido de amônio e Óxido de neodímio	Zr, La e Nd agem como promotores estruturais	(RAMOS et al., 2008)
Fe/Mg	Nitrato (ferro/magnésio), hidróxido de amônio	Mg atua como promotor textural	(OLIVEIRA et al., 2007)
Fe/Mg	Nitrato (ferro/magnésio), hidróxido de amônio	Mg atua como promotor textural	(OLIVEIRA S.; OLIVEIRA A.; RANGEL, 2002)
Fe/La	Nitrato (La/Fe) e hidróxido de amônia	La atua como promotor textural	(SANTOS; ALBORNOZ; RANGEL, 2006)
Fe/Zn	Nitrato (Fe/Zn) e hidróxido de amônio.	Zn atua como promotor textural	(LEITE, OLIVEIRA; RANGEL, 2004)
Fe/Al/	Nitrato (Fe/Al) e Hidróxido de amônio	Al atua como promotor textural e estrutural	(OLIVEIRA; RANGEL, 2003)
Fe	Nitrato, Sulfato e Cloreto (Fe)	Sem promotor	(OLIVEIRA; MARCHETTI; RANGEL, 2003)
Fe/Zn	Nitrato (Fe/ Zn) e Hidróxido de amônio	Zn atua como promotor estrutural	(BONFIM; OLIVEIRA; RANGEL, 2003)
Fe	Nitrato de ferro, sulfato de ferro e cloreto de ferro	Sem promotor	(OLIVEIRA et al., 2002a)
Fe/Mg	Nitrato (ferro/magnésio), hidróxido de amônio	Mg atua como promotor textural e estrutural	(OLIVEIRA et al., 2002b)
Fe/Mg	Nitrato (ferro/magnésio), hidróxido de amônio	Mg atua como promotor textural e estrutural	(LIMA Jr; BARBOSA; RANGEL, 1997)
Fe/Be	Nitrato, sulfato e carbonato (berílio/ferro) e hidróxido de amônio	Be atua como promotor estrutural	(BARBOSA; CARVALHO; RANGEL, 1997)

alternativos para a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor, que se mostraram promissores para a produção industrial do estireno. Todos esses sólidos, são constituídos por óxidos de ferro modificados por diferentes metais, visando à substituição do óxido de cromo. SANTOS et al. (2010, 2008), por exemplo, estudaram as propriedades texturais e catalíticas da hematita contendo lantânio, obtidas a partir de hidróxido de amônio e de sódio, que foram comparadas com aquelas preparadas empregando-se carbonato de sódio e de potássio e nitrato de ferro e de lantânio. Concluiu-se que o catalisador mais promissor era preparado adicionando-se lentamente os precursores metálicos e carbonato de potássio à água (SANTOS et al., 2010). O uso de carbonato de sódio ou de hidróxido de sódio, em vez de hidróxido de amônio, produziu sólidos mais reduzidos, com partículas maiores e com áreas superficiais específicas mais baixas. Além disso, as espécies de sódio foram encontradas principalmente sobre a superfície, cobrindo parcialmente os sítios ativos de ferro e causando uma diminuição na atividade catalítica (SANTOS et al., 2008). Avaliando-se o efeito de diferentes precipitantes, concluiu-se que o hidróxido de amônio favoreceu a formação de catalisadores mais ativos e seletivos. O estudo do efeito de diferentes teores de lantânio sobre as propriedades de catalisadores de ferro para a produção de estireno, utilizando diferentes agentes precipitantes e distintos métodos de preparação, levou à conclusão de que o sistema mais promissor era obtido quando se empregava uma razão molar ferro/lantânio de 10 e adicionava-se as soluções de nitrato de ferro, nitrato de lantânio e carbonato de potássio sobre a água (SANTOS, 2007). Por outro lado, quando se estudou a influência do método de preparação sobre as propriedades catalíticas de lantânio dopado com hematita, concluiu-se que os catalisadores mais ativos foram obtidos utilizando-se hidróxido de amônio (SANTOS; ALBORNOZ; RANGEL, 2006).

O efeito do agente precipitante nas propriedades de catalisadores de hematita também foi estudado em sistemas dopados com alumínio, concluindo-se que o catalisador mais ativo foi aquele preparado com hidróxido de amônio, seguido daquele preparado com carbonato de sódio. Entretanto os catalisadores mais estáveis foram os sólidos preparados com carbonato ou hidróxido de potássio (MEDEIROS; RANGEL, 2010).

Além do lantânio e do alumínio, outros dopantes também foram estudados. A avaliação do efeito de diferente metais (neodímio, alumínio lantânio, zircônio), sobre as propriedades texturais e catalíticas da hematita, mostrou que os dopantes aumentaram a atividade catalítica por área de hematita, exceto o alumínio que atuou apenas como promotor textural. O catalisador contendo neodímio mostrou elevada atividade e seletividade, sendo o mais promissor para a produção de estireno (RAMOS et. al., 2008).

Outros trabalhos (LEITE, OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2004, BONFIM; OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2003) mostraram que o zinco afeta as propriedades do óxido de ferro isentos de potássio e que esse metal atua como promotor estrutural devido à sua capacidade de estabilizar as espécies  $Fe^{3+}$ . O catalisador contendo zinco apresentou atividade quatro vezes superior àquela do óxido de ferro puro. Entretanto, as seletividades dos dois catalisadores foram próximas entre si.

A influência dos materiais de partida (nitrato, cloreto e sulfato de ferro), nas propriedades catalíticas do óxido de ferro também foi estudada. Observou-se que o nitrato de ferro era o precursor mais conveniente, mostrando-se mais ativo e seletivo e com área superficial específica mais elevada (OLIVEIRA, A. et al., 2002). Em trabalho posterior, verificou-se que esses precursores afetavam as temperaturas de formação da hematita, bem como as suas propriedades texturais formando

partículas com diâmetros diferentes, aumentando na ordem: sulfato de ferro (3,3 nm) << nitrato de ferro (15 nm) < cloreto de ferro (24 nm) (OLIVEIRA; MARCHETTI; RANGEL, 2003b).

Em um trabalho comparativo (OLIVEIRA. A.; RANGEL, 2003a), verificou-se que os catalisadores baseados em ferrita de alumínio eram mais ativos e mais resistentes à desativação por redução da fase ativa (hematita) que aqueles de hematita contendo alumínio, na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. Entretanto, o catalisador baseado em ferrita de alumínio foi menos seletivo que aquele de hematita e alumínio, o que foi atribuído a sítios de diferentes naturezas nos dois casos.

Outro estudo (BARBOSA; CARVALHO; RANGEL, 1997) avaliou o efeito de berílio nas propriedades texturais e catalíticas de óxido de ferro. Foi avaliada a influência da quantidade do dopante, do material de partida e da temperatura de calcinação sobre as propriedades desses sólidos. Concluiu-se que o berílio atua como promotor textural e estrutural e que a amostra com a razão molar Fe/Be= 3, calcinadas a 500 °C, foi a mais ativa e a mais seletiva. Os catalisadores preparados a partir de sulfato de berílio foram os mais promissores na desidrogenação do etilbenzeno, devido à sua elevada área de superfície que poderia conduzir a uma vida mais longa.

## **2.10 Estrutura e Propriedades dos Compostos de Ferro**

O ferro é o sexto elemento em abundância no universo e o quinto elemento mais comum na crosta terrestre. Os minérios de ferro mais comuns são a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonita,  $\text{FeO(OH)}$  e siderita,  $\text{FeCO}_3$  (SILVER, 1993).

Os óxidos e hidróxidos de ferro diferem em composição, valência do ferro e estrutura cristalina. A unidade básica dos óxidos de ferro é constituída de um octaedro, com os átomos de ferro coordenados por seis íons  $O^{2-}$  e  $OH^-$ . Os íons  $O^{2-}$  e  $OH^-$  podem formar uma estrutura hexagonal compacta (h.c.p), como na goetita e hematita ou cúbica de face centrada (c.c.p), como na lepidocrita e maghemita. Em ambas as estruturas, nos interstícios tetraédricos, também existem três íons  $O^{2-}$  ou  $OH^-$  entre o plano e o eixo (RAO; RAVEAU, 1995).

O óxido de ferro pode existir na forma amorfa,  $Fe_2O_3$ , ou como quatro polimorfos, alfa, beta, gama, e épsilon (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002). A espectroscopia Mössbauer do  $^{57}Fe$  tem sido largamente empregada para distinguir e identificar as formas estruturais individuais, amorfas e nanoestruturadas de partículas dos compostos de ferro e para analisar suas propriedades magnéticas e estudar seu mecanismo da formação durante reações térmica induzidas no estado sólido (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

Esta técnica apresenta diversas vantagens importantes, em comparação com outros métodos analíticos em estudar as transformações polimórficas dos óxidos de ferro e dos vários polimorfos do ferro metálico. Além disso, é uma técnica indestrutível, apropriada ao estudo de materiais cristalinos e amorfos, permitindo a execução de estudos *in situ*. Dos parâmetros de Mössbauer, podem ser obtidas diversas informações aplicáveis aos estudos dos óxidos de ferro, tais como estado de valência, número e identificação de posições não-equivalentes do ferro em um retículo cristalino, tipo de coordenação do ferro em suas posições individuais, nível de ordenamento e estequiometria, substituição do cátion, ordenamento magnético e temperatura de transição magnética (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

O óxido de ferro (III),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em todas suas formas, é um dos óxidos metálicos mais usados, com várias aplicações em muitos campos científicos e industriais. A estrutura polimórfica desse composto vem sendo estudada há muito tempo, tendo sido identificadas os polimorfos alfa e gama como sendo os mais comuns, encontrados na natureza como minerais de hematita e maghemita. Outros polimorfos, beta e épsilon, assim como as nanopartículas de ferro em todas as formas, têm sido sintetizados e estudados extensivamente (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002; WOO et al., 2004; MACHALA; ZBORIL; GEDANKEN, 2007; HERMANEK et al., 2007; PINKAS et al., 2008; DURÃES et al., 2011 ).

Os óxidos de ferro podem ser encontrados nas formas, hidratada ou anidra. Os mais comuns são (BARROS, 1992):

(i) **Akaganeita,  $\beta\text{-FeOOH}$** , que desidrata-se formando maghemita, acima de 150 °C. É um oxido-hidróxido de ferro comumente encontrado em ambientes com altas concentrações de cloro, tais como salmouras (GARCIA et al., 2009).

(ii) **Goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$** , que é a forma hidratada do óxido de ferro e termodinamicamente mais estável que os outros oxi-hidróxidos de ferro; sua desidratação leva à hematita. Pode ser sintetizada a partir de sistemas contendo espécies Fe(II) ou Fe(II). Na natureza, pode ser também encontrada em moluscos (GUEDES et al., 2004).

(iii) **Hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**  ou óxido de ferro III, que possui uma estrutura hexagonal centrada romboédrica do tipo *corundum*, com um retículo densamente empacotado, no qual 2/3 dos sítios (interstícios) octaédricos são preenchidos com espécies  $\text{Fe}^{3+}$ , como mostrado na Figura 7 (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002). Possui como características básicas estruturais: grupo espacial  $R3hc$ , parâmetros

reticulares  $a=5.0356 \text{ \AA}$ ,  $c=13.7489 \text{ \AA}$  e seis unidades de células unitárias (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

A hematita possui muitas características magnéticas importantes. Em baixas temperaturas ( $T < 260 \text{ K}$ ) é antiferromagnético com os spins orientados na direção do eixo de gradiente do campo elétrico. Na temperatura conhecida como temperatura

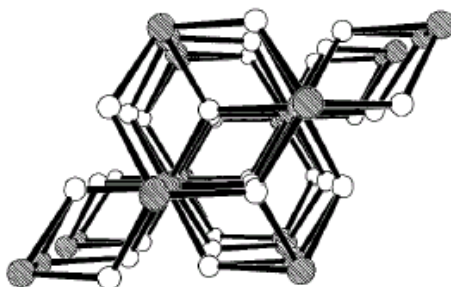


Figura 7. Estrutura cristalina da hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (001). Fe: círculos sombreados; O: círculos brancos (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

de Morin ( $T_M$ ), em torno de  $260 \text{ K}$ , ocorre uma reorientação dos spins por aproximadamente  $90^\circ$ , através da qual os spins tornam-se ligeiramente desorientados em relação ao outro spin (por  $\approx 5^\circ$ ), causando a desestabilização do seu arranjo antiparalelo perfeito e desenvolvimento do fraco ferromagnetismo entre as temperaturas de Morin e Neel ( $T_N$ ). A temperatura de Neel da transição magnética, na qual a hematita perde o seu ordenamento magnético e além da qual exibe características paramagnéticas, é mais freqüentemente registrada em  $950 \text{ K}$ . Contudo, é necessário destacar que as características magnéticas da hematita incluem os valores de temperatura de transições magnéticas, que podem ser influenciados por numerosos fatores, tais como pressão, campo magnético externo, defeitos reticulares, presença de impurezas, fenômenos superficiais e, em particular, pela substituição de íons e pelo tamanho das partículas (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

(iv) **lozita, FeO**, que possui uma estrutura de longo alcance semelhante à do cloreto de sódio e apresenta vacâncias catiônicas que provocam desvio na estrutura se comparada à estrutura do cloreto de sódio (BARROS, 1992; MONTEIRO, 2005).

(v) **Magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou FeO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, que é um óxido misto, não estequiométrico, que apresenta o ferro nos estados de oxidação +2 e +3. Possui estrutura do espinélio invertido, com os íons férricos, Fe<sup>3+</sup>, nos interstícios octaédricos de uma estrutura cúbica compacta (COTTON; WILKISON, 1996), como mostrado na Figura 8. Apresenta uma célula unitária com dezesseis íons férrico, Fe<sup>3+</sup>, oito íons ferrosos, Fe<sup>2+</sup> e trinta e dois íons de oxigênio, O<sup>2-</sup>, com oito íons férricos ocupando sítios A coordenados tetraedricamente (8 por célula unitária) e oitos íons férricos restantes juntamente com os íons ferrosos ocupando sítios B coordenados octaedricamente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

(vi) **Maghemita, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, que apresenta estrutura de um espinélio invertido com uma célula unitária cúbica ( $a=8,351 \text{ \AA}$ , grupo espacial  $P4132$ ). Possui, como na magnetita, cátions Fe<sup>3+</sup> em sítios tetraédricos A e sítios octaédricos B, mas existem vacâncias, usualmente em sítios octaédricos, compensando o aumento de carga positiva (Figura 9 e 10). Ele é termicamente instável e transforma-se em hematita em elevadas temperaturas, de modo irreversível. A temperatura e o mecanismo da transformação estrutural são dependentes das condições experimentais e particularmente do tamanho das partículas. Nos cristais bem desenvolvidos da maghemita, a temperatura de transformação é aproximadamente 400°C (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

(vii) **Lepidrocita, γ-FeOOH**, que é uma forma hidratada da maghemita. Ela apresenta uma estrutura ortorrômbica, com íons Fe<sup>3+</sup> ocupando sítios octaédricos (MONTEIRO, 2005). Precipita de soluções ácidas de íons Fe<sup>3+</sup> ou de sistemas



contendo espécies Fe (III) por um procedimento oxidativo/hidrolítico. É menos comum que a goetita, mas ocorre em ambientes naturais especialmente em determinados tipos de solos (BARROS, 1992).

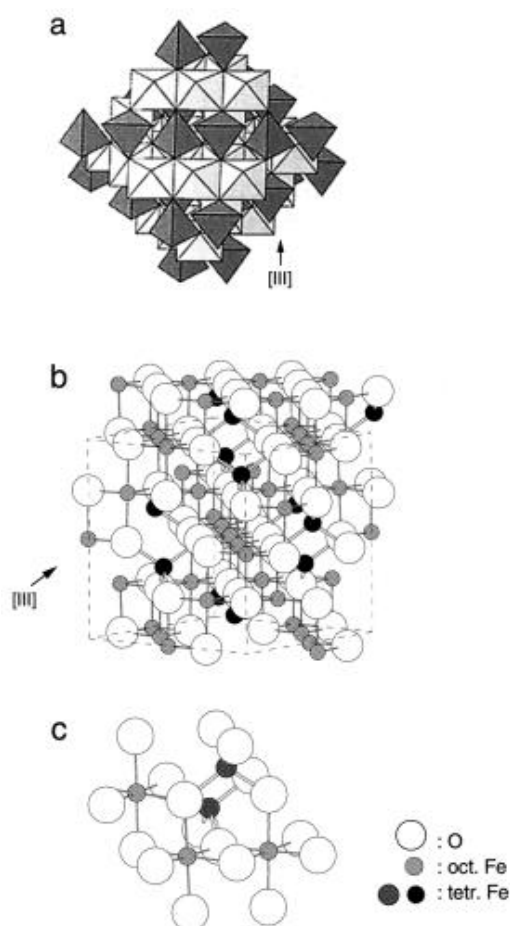


Figura 8. Estrutura da magnetita. (a) Modelo poliédrico com camadas tetraédricas e octaédricas alternadas. (b) Modelo esfera-vareta, mostrando a célula unitária em linhas tracejadas. (c) Modelo esfera-vareta do arranjo tetraédrico e octaédrico. (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003)

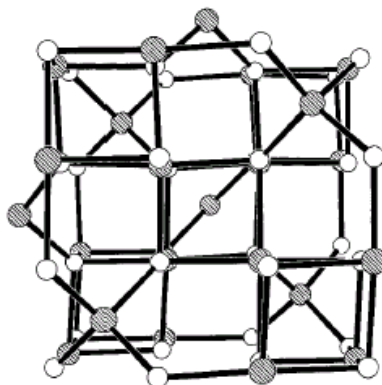


Figura 9. Estrutura cristalina da maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (100). Fe: círculos sombreados e O: círculos brancos (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

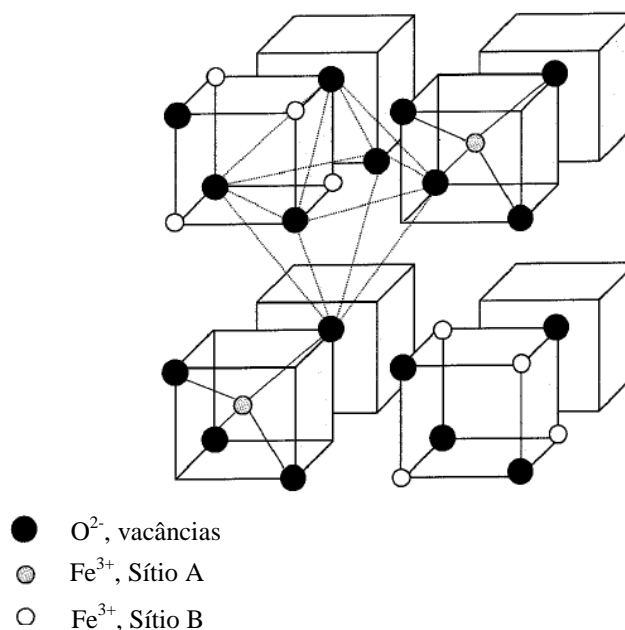


Figura 10. Representação esquemática de diferentes sítios do Fe na estrutura cristalina da maghemita,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

(viii) **Limonita,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$** , que é uma forma hidratada da goetita contendo cerca de 60% de ferro; possui índice de refração elevado e se torna magnética, quando aquecida em atmosfera redutora (BARROS, 1992; MONTEIRO, 2005).

As transformações térmicas de materiais baseados em ferro podem ser classificadas em diversos grupos, mas a descrição geral de cada grupo individual é muito difícil. Isto está relacionado com as reações específicas no estado sólido e a necessidade de fixar alguns dos muitos parâmetros experimentais (temperatura e tempo de aquecimento, pureza do material, massa e espessura e tamanho de partícula, entre outros) para obter dados comparáveis. As desidroxilações térmicas de polimorfos do composto  $\text{FeO}(\text{OH})$  (goetita, akaganeita, lepidocrocita, ferroxidrita e  $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$  sintético), para formar hematita, representam o único subgrupo das reações cujo mecanismo foi descrito com sucesso, através de um modelo físico geral. Uma característica comum da desidroxilação de todos os oxihidróxidos de

ferro é o desenvolvimento inicial da microporosidade, devido à expulsão da água. Isto é seguido pela coalescência destes microporos para forma mesoporos. A formação do poro é acompanhada por um aumento da área superficial específica da amostra. Em temperaturas mais altas, a sinterização das partículas e poros aumentam consideravelmente, com a consequente diminuição da área superficial específica (ZBORIL; MASHLAN; PETRIDIS, 2002).

### 2.11 Estrutura e Propriedades dos Compostos de Magnésio

O magnésio é um metal, estando entre os metais alcalinos terrosos mais abundantes e importantes, devido à sua ampla utilização. O magnésio puro possui uma estrutura hexagonal compacta, mostrada na Figura 11, com uma razão  $c:a$  igual a 1,6236, muito próxima do valor ideal de 1,633 de empacotamento atômico denso de esferas (LONGWORTH, 2001).

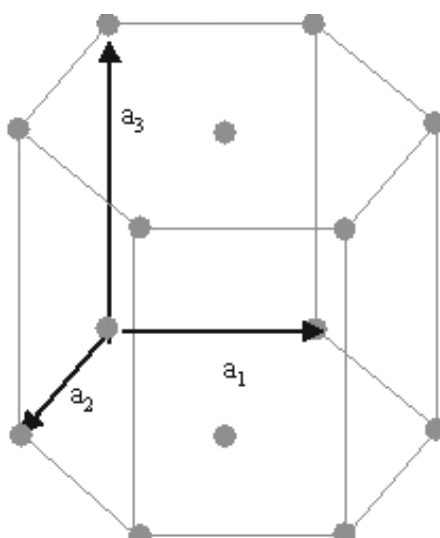


Figura 11. No cristal hexagonal, os eixos designados por  $a$  forma dois lados de um hexágono regular em um plano horizontal. A altura  $c$  é independente de  $a$ , a razão  $c:a$  que descreve a distância atômica do cristal.

## 2.12 Estrutura e Propriedades das Ferritas de Magnésio

As ferritas são óxidos com estrutura de espinélio constituídos por átomos de oxigênio, num arranjo cúbico densamente empacotado, Figura 12, que formam posições octaédricas ocupadas por átomos de ferro (LACORRE; HERVIEU; RAVEAU, 1984 apud OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2003). Esse material é de grande interesse tecnológico devido às suas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas (NAKAGOMI, 2008) possuindo, assim, um vasto campo de aplicação como materiais elétricos, eletrônicos e catalíticos. A variação na distribuição de cátions influencia diretamente as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas (NAKAGOMI, 2008), que variam de acordo com as propriedades químicas, tamanho de partículas e métodos de preparação (MELLO, 2008).

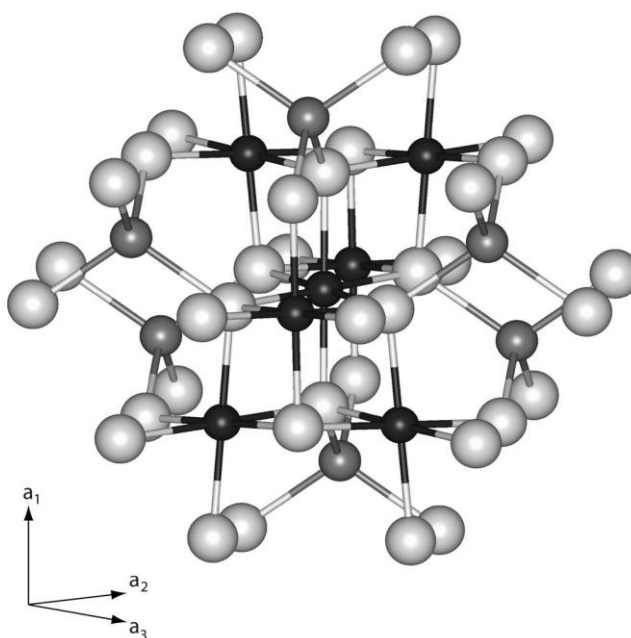


Figura 12. Estrutura do espinélio da ferrita mostrando os sítios octaédricos (esferas pretas) e sítios tetraédricos (esferas cinza). O oxigênio é representado por esferas cinzas claras (PATTRICK et al., 2002).

A grande dificuldade de sintetizar a ferrita de magnésio estequiométrica ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) é o controle do estequiometria (O'NEILL; ANNERSTEN; VIRGO, 1992), sendo que a obtenção de uma estequiometria ideal pode ocorrer em três situações: (1) substituição de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo magnésio, formando uma solução sólida semelhante ou enriquecida de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; (2) solução sólida semelhante ou enriquecida de maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); e (3) um excesso de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ). Os primeiros dois mecanismos estão bem estabelecidos na literatura (O'NEILL; ANNERSTEN; VIRGO, 1992).

Na estrutura espinélio da ferrita de magnésio não-estequiométrica (isto é, nenhum excesso de  $\text{MgO}$ ), pode-se observar é extremamente difícil detectar pequenas quantidades de óxido de magnésio. Através da análise de difração de raios X, todas as principais reflexões do óxido de magnésio coincidem com aquelas da ferrita de magnésio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), de modo que pequenas quantidades de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), inferiores a aproximadamente 2%, não possam ser detectadas (O'NEILL; ANNERSTEN; VIRGO, 1992).

Os espinélios do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_4$  podem ser considerados uma solução sólida do componente  $\text{B}_2\text{O}_3$  em temperaturas elevadas, desde que o cátion B não esteja em sítio octaédrico. A substituição de um excesso do componente  $\text{B}_2\text{O}_3$  no espinélio ocorre por mecanismo de vacância catiônica. Por outro lado, uma solução sólida com o componente AO deve ocorrer por interstícios catiônicos ou por vacâncias de oxigênio, mantendo-se se o balanço de carga (O'NEILL; ANNERSTEN; VIRGO, 1992).

A ferrita de magnésio tem estrutura semelhante ao espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  onde os íons metálicos divalentes e trivalentes ocupam ambos os sítios octaédricos e tetraédricos presentes no retículo cristalino. Na ferrita que possui uma estrutura de

espinélio normal, os íons metálicos divalentes ocupam os sítios tetraédricos e os íons trivalentes  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam os sítios octaédricos. Na estrutura de espinélio inversa, os íons metálicos divalentes estão nos sítios octaédricos.

A distribuição dos cátions nos sítios da ferrita de magnésio depende da temperatura (MITTAL, 2004; O'NEILL, ANNERSTEN, VIRGO, 1992), sendo influenciada pela composição bimetálica no espinélio. A ferrita de magnésio possui estrutura de espinélio inversa, mas em temperaturas próximas à ambiente, ela existe na forma de espinélio normal.

Diversos óxidos com estruturas de espinélios mostraram ser catalisadores promissores para a desidrogenação do etilbenzeno, tais como ferrita de alumínio, ferrita de cromo e ferrita de magnésio (MATJEVIC et al., 1986; OLIVEIRA; RANGEL, 2003).

### 3.0 Parte Experimental

#### 3.1 Materiais utilizados

- Nitrato de ferro nonahidratado,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98%)
- Nitrato de magnésio hexahidratado,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 98%)
- Hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Reagen, 28%)
- Etilbenzeno (Vetec, 99%)
- Ar sintético (AGA, 99,995%)
- Nitrogênio (AGA, 99,995%)
- Hidrogênio (AGA, 99,995%)
- Mistura gasosa (White Martins, 30,1% de nitrogênio e hélio como balanço)
- Mistura gasosa (White Martins, 5% de hidrogênio e nitrogênio como balanço)

#### 3.2 Preparação dos catalisadores

Os precursores dos catalisadores foram obtidos através do processo sol-gel por hidrólise simultânea do nitrato de ferro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e do nitrato de magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), em diferentes razões molares, com uma solução aquosa 25% (m/v) de hidróxido de amônio. Na preparação das amostras, 250 mL da solução  $1\text{molL}^{-1}$  (1M) de nitrato de ferro e 250 mL da solução de nitrato de magnésio foram adicionados separadamente a um béquer contendo água (aproximadamente 10 mL). Esse processo foi conduzido através de uma bomba peristáltica, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, atingindo um valor de pH de 10,2 ao final do processo. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, em seguida, foi centrifugado (2000 rpm, 5 min). O gel obtido foi lavado com água e novamente centrifugado. O processo de lavagem e

centrifugação foram repetidos até completar um total de seis lavagens. O gel foi seco em estufa a 120 °C, durante 12 h, passado em moinho de rolos e peneirado em 100 mesh.

Os catalisadores foram obtidos aquecendo-se (25 °C.min<sup>-1</sup>) os precursores, sob fluxo de nitrogênio (100 mL.min<sup>-1</sup>), até 600 °C e mantendo-os nesta temperatura por 2 h. O procedimento experimental utilizado está representado na Figura 13.

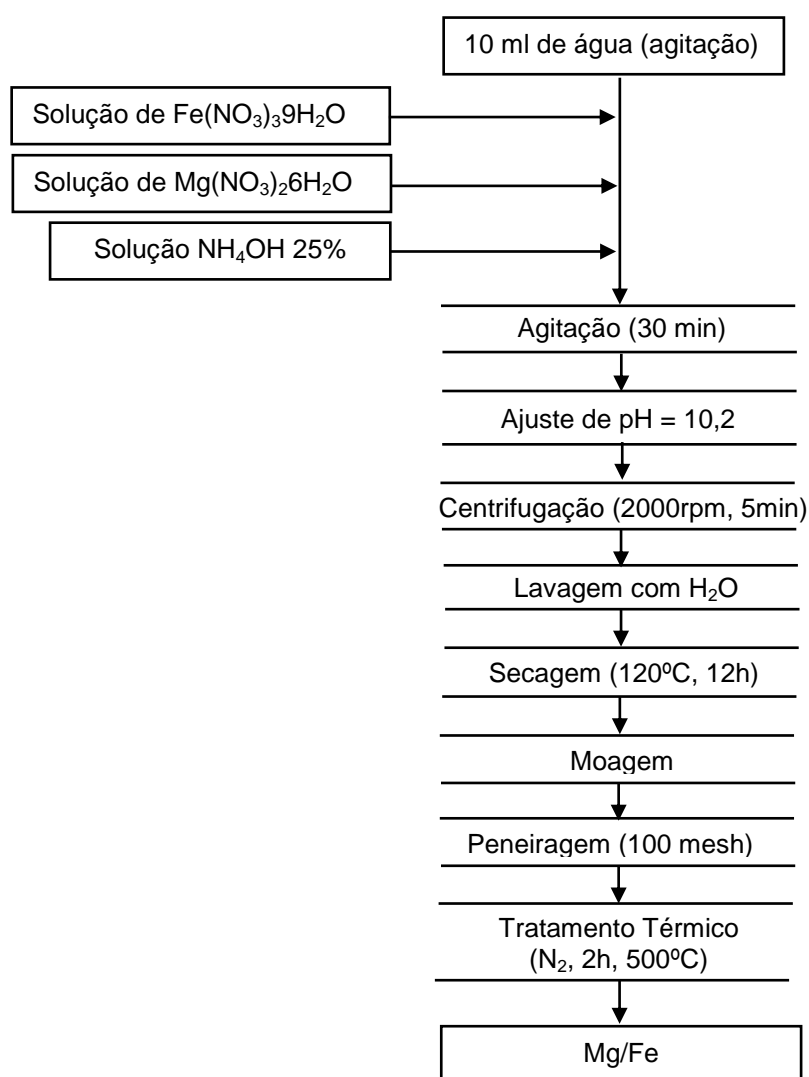


Figura 13. Fluxograma de preparação das amostras de óxido de ferro dopadas ou não com magnésio.

Foram obtidos sólidos com diferentes teores de magnésio, empregando o mesmo procedimento descrito, mas variando a razão molar Mg/Fe, utilizando as



soluções dos precursores nitrato férrico, nitrato de magnésio e hidróxido de amônio. como mostra a Tabela 6. Foram, também, preparados óxido de ferro puro e óxido de magnésio puro, usados como referência.

Tabela 6. Nomes e razões molares Mg/Fe dos catalisadores obtidos. Volumes e concentrações das soluções dos precursores dos catalisadores.

Nome da amostra	F (ferro puro)	M01	M03	M06	M09	M10	M (magnésio puro)
Mg/Fe (molar)	0	0,01	0,03	0,06	0,09	0,1	-
$m_{Mg}$ (g)	-	0,64	1,96	3,93	5,89	6,54	65,4
$n_{Mg}$ (mol)	-	0,003	0,008	0,015	0,023	0,026	0,255
Mg $C_{Mg}$ (g/L)	-	2,56	7,84	15,72	23,56	26,16	261,6
$C_{Mg}$ (mol/L)	-	0,01	0,03	0,06	0,09	0,10	1,0
$V_{\text{solução de Mg}}$ (ml)	-	250	250	250	250	250	250
$m_{Fe}$ (g)	103,06	103,06	103,06	103,06	103,06	103,06	-
Fe $n_{Fe}$ (mol)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	-
$C_{Fe}$ (mol)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	-
$V_{\text{solução de Fe}}$ (ml)	250	250	250	250	250	250	-
$V_{\text{Total das soluções dos precursores}}$	500	750	750	750	750	750	500

### 3.3 Caracterização dos Catalisadores

#### 3.3.1 Termogravimetria e análise térmica diferencial

Os precursores dos catalisadores sob estudo foram submetidos à análise por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA), realizada em um equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851. O experimento foi conduzido aquecendo-se o sólido, acondicionado em um cadinho de alumina, sob fluxo de nitrogênio a  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Antes de iniciar a análise da amostra, realizou-se uma corrida com cadinho vazio de alumina, nas mesmas condições da análise da amostra.

### **3.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva**

O teor dos metais nos catalisadores foi determinado através de espectrometria de fluorescência de raios X energia dispersiva de raios X (EDXRF). As análises foram realizadas em um equipamento marca Shimadzu, modelo EDX-700HS. Durante os experimentos, uma pequena quantidade da amostra em forma de pó foi colocada no porta-amostra de teflon e polipropileno que, por sua vez, foi colocado dentro da câmara do aparelho. Fechada a câmara, foi feito vácuo e procedeu-se a determinação dos teores metais. Nas análises químicas, foram realizadas usando-se as bandas de emissão FeK $\alpha$  e MgK $\alpha$ .

### **3.3.3 Difração de raios X**

Os experimentos de difração de raios X (DRX) foram conduzidos pelo método do pó, em um equipamento Shimadzu modelo XD3A, utilizando-se filtro de níquel e radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,54051$ ). Empregou-se uma velocidade de varredura no goniômetro de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , na faixa de  $2\theta= 10-80^\circ$ , tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e atenuação de 1000 cps. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

### **3.3.4 Medidas de área superficial específica**

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo ASAP 2020. Utilizou-se uma massa de cerca de 0,15 g

aconditionada em uma cela de vidro, que foi inicialmente evacuada até 10  $\mu\text{mHg}$  e, logo após, aquecida numa taxa de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo de nitrogênio (60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), até 200  $^{\circ}\text{C}$ . A amostra permaneceu nesta temperatura durante 30 min, com a finalidade de remover os compostos voláteis e a umidade. Em seguida, a amostra foi pesada e submetida a uma segunda etapa de limpeza sob um vácuo de 1  $\mu\text{mHg}$ . Posteriormente a cela foi imersa em nitrogênio líquido e procedeu-se a análise.

### **3.3.5 Redução à temperatura programada**

As medidas de redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas em um aparelho Micromeritics, modelo TPD/TPR 2900 Analyser. Utilizou-se uma massa de cerca de 80 mg acondicionada em uma cela de quartzo, previamente aquecida sob fluxo de nitrogênio (60  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), sob uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até 160  $^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 30 min, para a limpeza do sólido. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e, logo após, submetida a um aquecimento programado (10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), acompanhando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5 % $\text{H}_2/\text{N}_2$ , numa faixa de temperatura de 30 a 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

### **3.3.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X**

Os espectros fotoeletrônicos de raios X (XPS) foram obtidos em um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab 220i-XL, equipado com uma fonte de raios X com um ânodo de  $\text{MgK}\alpha$  (1253 eV) e um analisador de elétrons hemisférico. Usou-se uma porta amostra de alumínio fixado sobre um suporte de aço, com

dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. As amostras, em forma de pó, foram colocadas neste dispositivo e foram levemente compactadas. O porta-amostra foi introduzido na pré-câmara do instrumento, até atingir o vácuo de  $10^{-7}$  Torr; em seguida, foi transferido a câmara de análise, as análises foram realizadas num vácuo de  $10^{-10}$  Torr. As análises foram realizadas no *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas* (Caracas, Venezuela).

### **3.3.7 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro padrão de doze canais, com aceleração constante e geometria de transmissão. Foi utilizada uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em uma matriz de Rh de 50 mci normais. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a esse padrão, a 298 K e ajustados para quatro dubletos. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e ajustados através de um programa de mínimos quadrados não lineares com restrições. Para cada componente do espectro foram empregadas linhas Lorentzianas da mesma largura. O aparelho utilizado pertence à *Universidad de La Plata*, Argentina.

### **3.3.8 Avaliação dos Catalisadores**

A avaliação do desempenho dos catalisadores foi conduzida em teste microcatalítico na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, Figura 14. A reação catalítica, na fase vapor, foi realizada em um reator de leito fixo (3cm x  $\varnothing$ 1cm). O reator de aço inox foi aquecido até a temperatura da reação, através de um forno tubular, ajustado por um controlador de temperatura

digital à pressão atmosférica. A temperatura reacional foi medida por um termopar colocado na altura do leito do catalisador. O catalisador, dentro do reator, foi sustentado por uma camada fina de grânulos cerâmicos. Os produtos coletados após os primeiros 30 min foram desprezados e analisou-se os produtos coletados após este tempo.

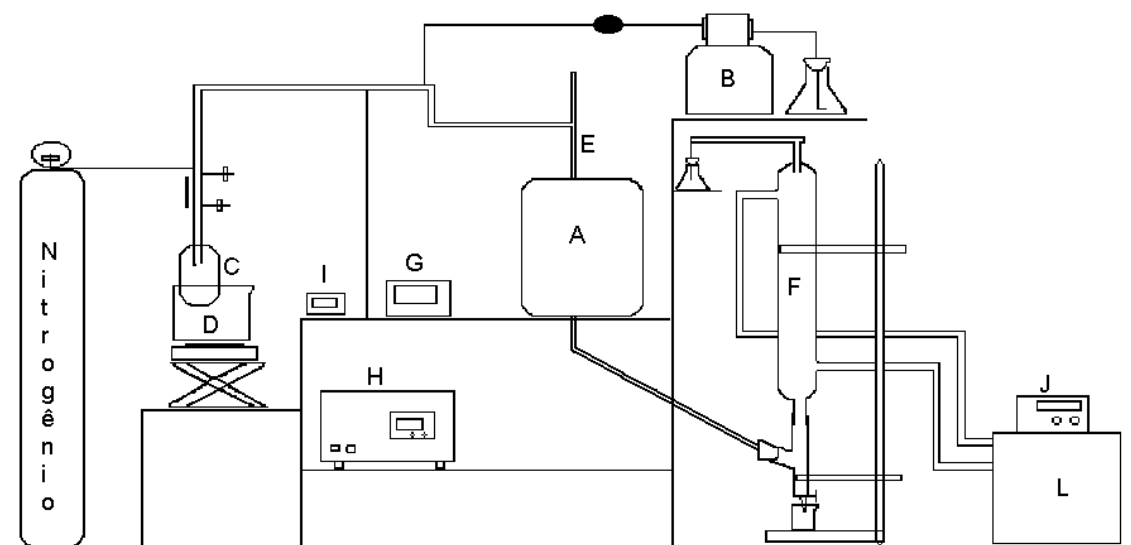


Figura 14. Esquema do teste microcatalítico empregado na avaliação dos catalisadores na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A= forno; B= bomba peristáltica; C= saturador; D= banho de óleo; E= reator; F= condensador; G= indicador da temperatura do forno; H = controlador da temperatura; I= indicador de temperatura do saturador; J= controlador de temperatura do banho de água; L= banho de água; M=cilindro de nitrogênio

Nos experimentos de avaliação catalítica, operando a 1atm e 530 °C, empregou-se uma razão vapor d'água/etilbenzeno igual a 10 e uma massa de catalisador de aproximadamente 0,3 g. O nitrogênio ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) foi alimentado a um saturador contendo etilbenzeno aquecido a 77 °C. O vapor d'água foi produzido através da adição de água por uma bomba peristáltica a uma linha aquecida a aproximadamente 150 °C. A mistura reacional etilbenzeno/vapor d'água foi obtida passando-se uma corrente de nitrogênio pelo saturador e, em seguida, pela linha aquecida onde se misturou com o vapor d'água. A corrente gasosa, assim formada, foi introduzida no reator, iniciando-se a reação. O efluente do reator foi recolhido em

condensador e a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa, num aparelho CG-35, munido de uma coluna carbowax 5% suportada em cromosorb e um detetor de ionização de chama. Para fins de comparação, foram medidas a atividade e a seletividade de um catalisador comercial. O tempo de análise cromatográfica foi aproximadamente 3 min.

O desempenho catalítico foi obtido utilizando as expressões de conversão (X) de Etilbenzeno (EB), atividade (a), seletividade (S) e rendimento (Y) a seguir:

$$X (\%) = [ \%Etilbenzeno_{\text{entrada}} - \%Etilbenzeno_{\text{saída}} / \%Etilbenzeno_{\text{entrada}} ] \times 100 \quad (12)$$

$$a (\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}) = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ mols Etilbenzeno}_{\text{entrada}} - \text{n}^{\circ} \text{ mols Etilbenzeno}_{\text{saída}}}{\text{massa}_{\text{catalisador}} \cdot \text{n}^{\circ} \text{ mols etilbenzeno}_{\text{entrada}}}$$

$$= \text{n}^{\circ} \text{ mols Etilbenzeno}_{\text{entrada}} X(\%) Etilbenzeno_{\text{convertido}} \cdot m_{\text{catalisador}}^{-1} \quad (13)$$

$$S_i (\%) = [(\text{Produto } i / Etilbenzeno_{\text{entrada}} - Etilbenzeno_{\text{saída}})] \times 100 \quad (14)$$

$$Y_{Es} (\%) = [Estireno / Etilbenzeno_{\text{entrada}}] \times 100 \quad (15)$$

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Análise Térmica

O comportamento térmico dos precursores dos catalisadores foi estudado através de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Esses experimentos foram conduzidos com o objetivo de acompanhar as transformações térmicas sofridas pelas amostras, quando submetidas a um aquecimento programado. Além disso, pode-se estudar a estabilidade dos óxidos de ferro obtidos.

As Figuras 15 e 16 mostram as curvas de termogravimetria e de análise térmica diferencial do precursor do óxido de magnésio (oxi-hidróxido de magnésio), respectivamente. A curva de termogravimetria exibe uma perda de massa em baixas temperaturas, que se torna mais intensa no intervalo de 300 a 400 °C, correspondente à saída de compostos voláteis, concomitante com a formação do óxido de magnésio. Essa decomposição do hidróxido de magnésio em uma única etapa está em concordância com trabalhos anteriores (BANERJEE, 1974; DING, 2001; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2008).

A ocorrência dos dois processos se torna mais evidente na curva de DTA da Amostra M (Figura 16), na qual podem ser observar dois processos endotérmicos. O primeiro pode ser atribuído à perda de água de hidratação, da temperatura ambiente até 200 °C e o outro é devido à decomposição térmica do hidróxido de magnésio, de 280 até 440°C (BANERJEE, 1974, MATABOLA, 2006, PEI, 2010). Não ocorre evento térmico acima de 600 °C.

A formação do óxido de magnésio ocorre de acordo com a Equação 16 e se deve à elevada razão carga/raio do magnésio que polariza o íon hidróxido formando

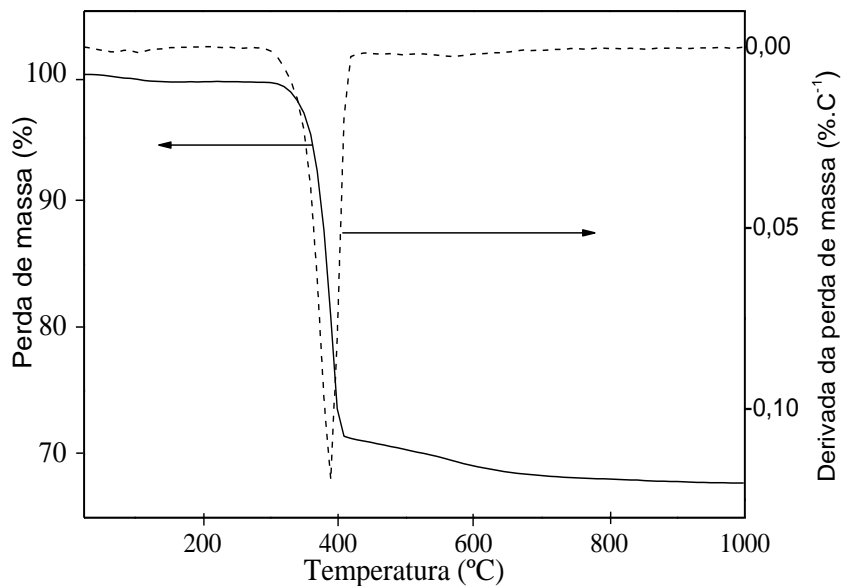


Figura 15. Curvas TG/DTG do precursor da Amostra M (oxi-hidróxido de magnésio) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTG —TG

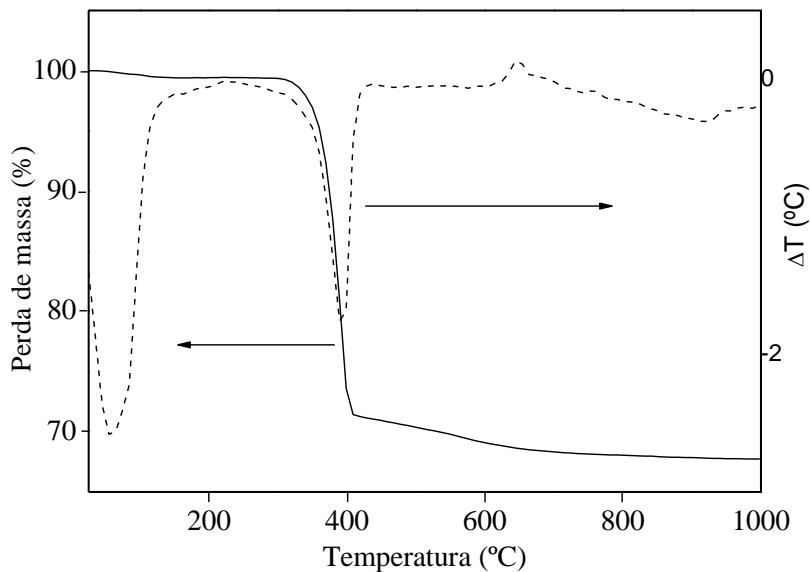


Figura 16. Curvas TG/DTA do precursor da Amostra M (oxi-hidróxido de magnésio) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTA —TG

a ligação Mg-O e liberando água, em temperaturas inferiores a 500 °C (BANERJEE, 1974; DING, 2001; MATABOLA, 2006).





A partir dos dados termodinâmicos e da energia reticular calculada pode-se inferir que, de fato, a formação do óxido de magnésio é termodinamicamente favorável, devido aos valores da entalpia de formação e da energia livre de Gibbs, assim como ao elevado valor da energia de estabilização do retículo (ROCHA, 1999).

A energia reticular (U) do óxido de magnésio pode ser calculada através da equação de *Born-Landé* (17), em que U é a energia reticular em kJ/mol;  $\nu$  é o número total de íons na fórmula do composto;  $Z^+$  é a carga do cátion;  $Z^-$  é a carga do ânion e  $r_0$  é a soma do raio iônico dos cátions e ânions (pm). No caso do óxido de magnésio a energia reticular é -3.227,7 kJ/mol, de acordo com a Equação 18.

$$U = 120.160 \times \nu(Z^+ \times Z^-)/r_0 \times (1-34,5)/r_0 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{Born-Landé}} &= 120160 [(4)(+2)(-2) / (86+126)](1-34,5)/(86+126)= \\ &= -3.227,7\text{KJ/mol} \end{aligned} \quad (18)$$

A Figura 17 mostra a curva de termogravimetria do precursor do óxido de ferro, o oxi-hidróxido de ferro hidratado (Amostra F). Nota-se uma perda de massa de 14 % até 400 °C, em três regiões distintas de temperatura, em concordância com outros trabalhos (NDLELA; SHANKS, 2003). A perda inicial de massa, na faixa de 50 a 120 °C, pode ser atribuída à saída de água fisissorvida no sólido. Outra perda de massa, observada na faixa de 250 a 400 °C pode ser devido à desidratação oxi-hidróxido de ferro hidratado (ARAÚJO; SOUZA; RANGEL, 2002). Este segundo evento, nos precursores dos catalisadores obtidos, apresentou uma perda de massa máxima em torno de 350 °C, como mostrado na curva de DTG.

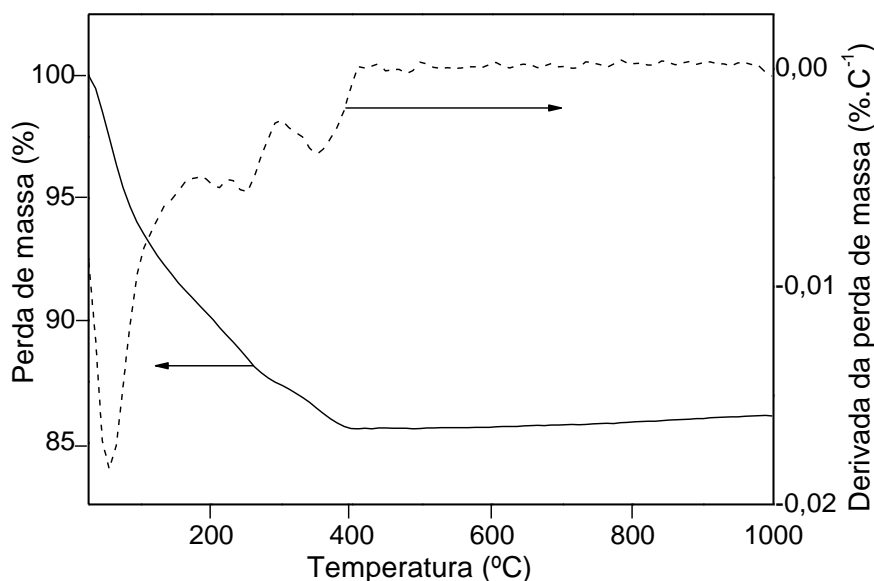


Figura 17. Curvas TG/DTG do oxí-hidróxido de ferro (Amostra F) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTG — TG

Em consistência com esses resultados, a curva de DTA do oxí-hidróxido de ferro hidratado (Figura 18) mostrou um pico endotérmico em cerca de 200 °C, associado à perda de água adsorvida e de desidratação. Observa-se, também, um pico exotérmico em cerca de 420 °C, relacionado à cristalização do óxido de ferro, em concordância com trabalhos anteriores (HERRANZ et al., 2006, SCHWERTMANN; CORNELL, 1991, ARAUJO; SOUZA, A.; RANGEL, 2002, SOUZA, J.; RANGEL., 2002, OLIVEIRA et al., 2002, SOUZA et al., 1998).

No caso dos precursores das amostras contendo magnésio, as curvas térmicas apresentam diferentes perfis, em função do teor desse dopante, como mostram as Figuras 29 e 30. Os valores de temperatura máxima dos eventos estão mostrados na Tabela 7 e as Figuras 19 a 28 do Anexo 1 mostram as curvas isoladas de cada amostra. De modo geral, são observados três eventos; o primeiro, em temperaturas inferiores a 100 °C, se deve à perda de massa associada a um evento

endotérmico, devido à saída de água adsorvida no sólido. Nas curvas de TG, o segundo e o terceiro eventos, nas faixas de 182 a 231 °C e de 290 a 330 °C, estão

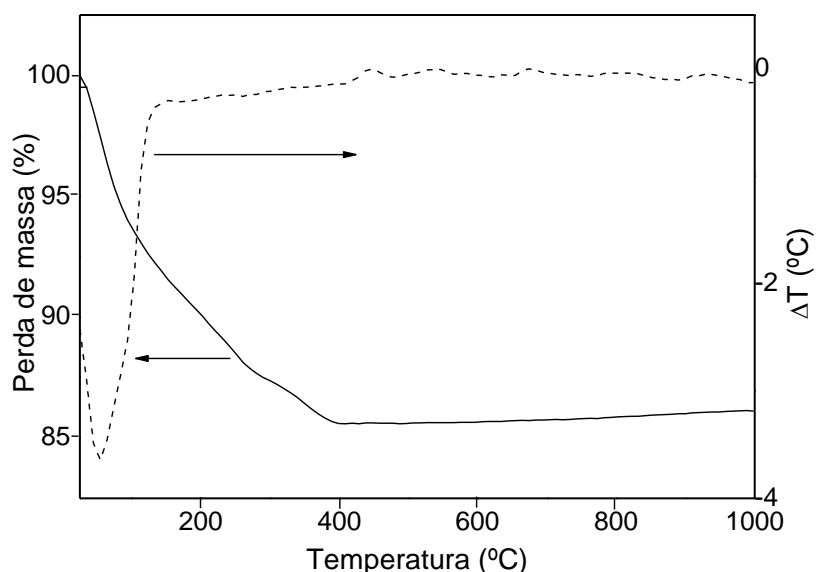


Figura 18. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra F) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. - - - DTA — TG

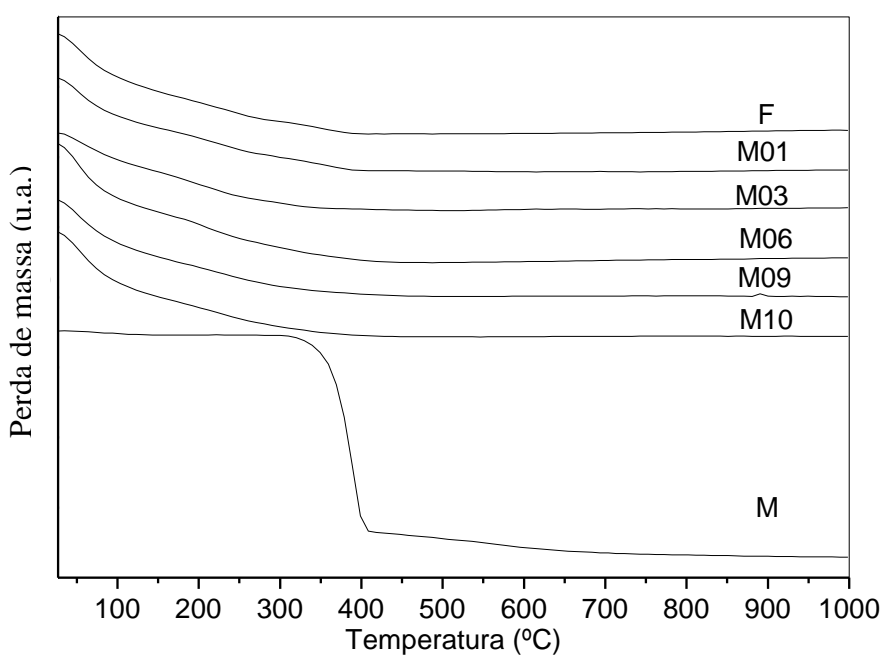


Figura 29. Curvas TG das amostras obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

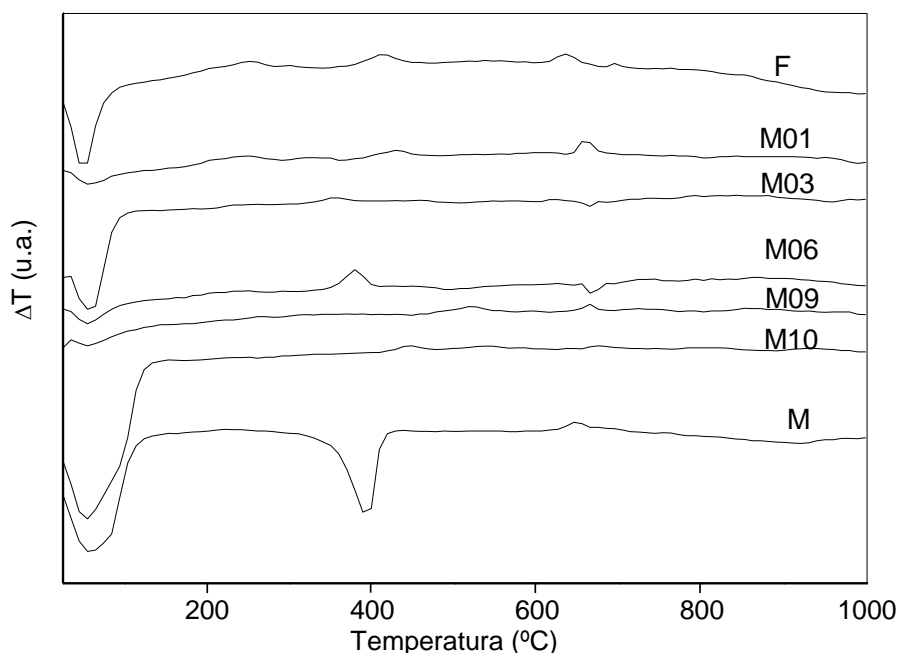


Figura 30. Curvas DTA das amostras obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. Amostras F e M: oxi-hidróxidos puros de ferro e de magnésio, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Tabela 7. Temperatura máxima dos picos nas curvas TG e DTA. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidróxido misto de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Mg/Fe (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Tmax (°C) / TG			Tmax (°C)/ DTA		
	Pico I	Pico II	Pico III	Pico I	Pico II	Pico III
F	54	202-231	330	54	408	635
M01	54	192-220	330	54	428	654
M03	54	182-202	290	54	350	660
M06	54	202	290	54	379	664
M09	54	172	-	54	517	664
M10	54	211	-	54	389	645
M	359	-	-	54	389	645

associados à perda de água referente à formação do óxido metálico a partir do hidróxido. Nas curvas de DTA, esses picos aparecem deslocados para diferentes temperaturas, mas não se observou uma variação regular desse deslocamento em função do teor de dopante nos sólidos, provavelmente devido às diferentes fases de compostos de ferro e de magnésio formados ao longo do processo.

## 4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 31 mostra os espectros no infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores e do brometo de potássio, usado na confecção das pastilhas. Observa-se que o espectro deste sólido apresenta bandas de absorção em 3467, 2928, 2862 e 1006  $\text{cm}^{-1}$  que estão relacionadas a grupos hidroxila (3434-3446  $\text{cm}^{-1}$ ), além de uma banda a 1635  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde aos modos de deformação da molécula de água (BENTLEY; SMITHSON; RZEK, 1968). Os espectros do óxido de ferro puro (Amostra F) e do magnésio puro (Amostra M) apresentaram uma banda em 3434  $\text{cm}^{-1}$  atribuída aos grupos hidroxila da água adsorvida no sólido (3434-3446  $\text{cm}^{-1}$ ), além de outra banda a 1635  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde aos modos de deformação da molécula de água (BENTLEY; SMITHSON; RZEK, 1968). Por outro lado, todos os espectros apresentaram uma banda em 1384  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento assimétrico do grupo nitrato (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975), sugerindo tratar-se de uma impureza do brometo de potássio. As bandas de absorção abaixo de 800  $\text{cm}^{-1}$  são associadas à ligação Fe-O na hematita ou na ferrita de magnésio com estrutura de espinélio (DURÃES et al., 2005, JEBARATHINAM; ESWARAMOORTHY; KRISHNASAMY, 1994).

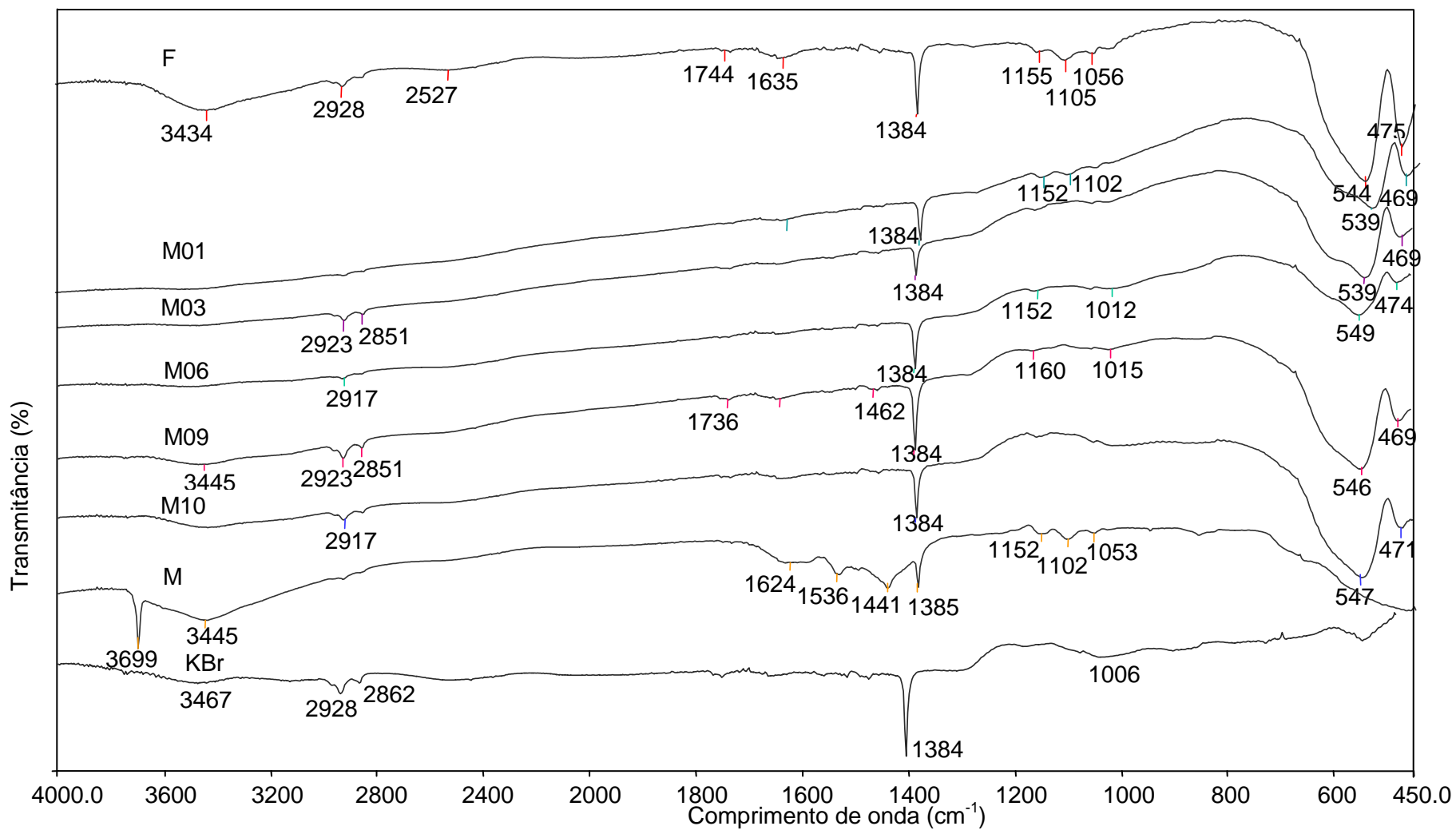


Figura 31: Espectro do FTIR dos catalisadores de óxido de ferro puro (amostra F), óxido de magnésio puro (amostra M) e óxido de ferro dopado com magnésio (Amostras M01, M03, M06, M09 e M10)

### 4.3 Análise Química

As composições químicas das amostras dos catalisadores estão mostradas na Tabela 8. Pode-se observar que as razões molares Mg/Fe foram abaixo dos valores esperados. Esses resultados podem ser associados à natureza semi-quantitativa da técnica empregada, uma vez que seriam esperados valores próximos devido as condições de precipitações.

Tabela 8. Composição química dos catalisadores. Amostras F e M: oxi-hidróxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: oxi-hidroxido misto de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Mg (% massa)	Fe (% massa)	n Mg	n Fe	Mg/Fe (Experimental)	Mg/Fe (Esperada)
F	-	98,786	-	1,769	-	-
M01	nd	98,162	nd	1,757	nd	0,01
M03	nd	99,610	nd	1,783	nd	0,03
M06	1,525	94,642	0,062	1,695	0,04	0,06
M09	1,851	97,731	0,076	1,750	0,04	0,09
M10	1,620	97,916	0,066	1,753	0,05	0,10
M	99,140	-	4,08	-	-	-

### 4.4 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores são apresentados na Figura 32 e as distâncias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, são mostradas na Tabela 10. Em todos os catalisadores contendo ferro foi identificada a presença de fases,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS nº 33-0664), enquanto naquela isenta de ferro foi detectado o óxido de magnésio, MgO (JCPDS nº 30-0794). No caso das amostras contendo ferro e magnésio, nota-se a presença de um pico (d= 2,08 a 2,10 Å) que pode ser atribuído ao óxido de magnésio ou à ferrita de magnésio, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS nº 36-0398 e 17-0464) que, entretanto, coincide com os picos da hematita. Por outro

lado, as amostras com teores mais elevados de magnésio (M06, M09 e M10) mostram difratogramas com um pico em  $d = 2,97 \text{ \AA}$  associado à ferrita de magnésio, enquanto o difratograma da Amostra M06 mostra um pico adicional em  $d = 1,62 \text{ \AA}$ , também atribuído a essa fase.

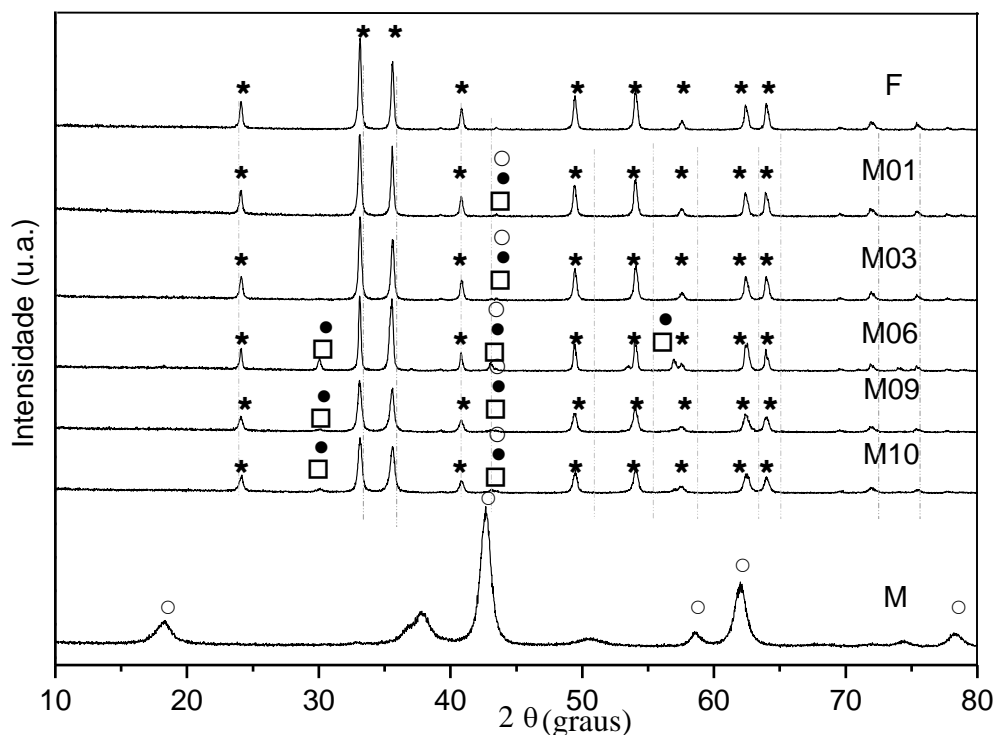


Figura 32. Difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1). (★) hematita, (○) óxido de magnésio, (□) ferrita de magnésio desordenado (●) ferrita de magnésio ordenado.

Dessa forma, a partir dos resultados de difração de raios X, pode-se concluir que teores de magnésio iguais ou superiores a  $\text{Mg/Fe} = 0,06$  levam à formação de ferrita de magnésio. Entretanto, não se pode afirmar a presença de óxido de magnésio nos sólidos e nem a presença de ferrita de magnésio nas amostras com teores mais baixos desse dopante (M01 e M03), devido à coincidência dos picos de óxido de magnésio e de ferrita de magnésio.



Tabela 9. Distâncias Interplanares e os Índices de Muller das amostras dos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Ficha JCPDS 33-0664 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ficha JCPDS 36-0398 $\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$	Ficha JCPDS 17-0464 $\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$	Ficha JCPDS 35-1393 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	Ficha JCPDS 30-0794 MgO	Distância Interplanar $d(\text{Å}) \pm 0,05$							
					F	M01	M03	M06	M09	M10	M	
-	4,85 (1,1,1)*	4,84 (1,1,1)*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,83
3,68 (0,1,2)*	-	-	-	-	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	3,69	-
-	2,965 (2,2,0)	2,96 (2,2,0)	-	-	-	-	-	2,97	2,97	2,97	2,97	-
2,69 (1,0,4)	-	-	-	-	2,70	2,70	2,70	2,70	2,71	2,71	2,71	-
2,51 (1,1,0)	2,529 (3,1,1)	2,525 (3,1,1)	2,46 (1,1,1)	-	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	2,52	-
-	-	-	-	2,34 (2,2,2)*	-	-	-	-	-	-	-	2,38
2,20 (1,1,3)	-	-	-	-	2,21	2,21	2,21	2,21	2,25	2,25	2,25	2,12
-	2,0960 (4,0,0)	2,09 (4,0,0)	2,1305 (2,0,0)	2,04 (4,0,0)	-	2,08	2,08	2,10	2,08	2,08	2,08	1,79
1,84 (0,2,4)	-	-	-	-	1,86	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	1,84	-
1,69 (1,1,6)	1,7120 (4,2,2)	1,70 (4,2,2)	-	-	1,70	1,69	1,69	1,70	1,69	1,69	1,69	-
1,60 (0,1,8)	1,6143 (5,1,1)	1,61 (5,1,1)	-	1,56 (5,1,1)	-	-	-	1,62	-	-	-	1,58
1,60 (0,1,8)	1,6143 (5,1,1)	1,61 (5,1,1)	-	-	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	-
1,48 (2,1,4)	1,4828 (4,4,0)	1,48 (4,4,0)	1,50 (2,2,0)	1,44 (4,4,0)	1,49	1,49	1,49	1,48	1,49	1,49	1,49	1,50
1,45 (3,0,0)	1,4180 (5,3,1)	-	-	-	1,45	1,46	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	-
1,31 (1,0,10)	1,3261(6,2,0)	1,32 (6,2,0)	1,2862 (3,1,1)	1,29 (6,2,0)	1,36	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,27
1,31 (1,0,10)	1,3261(6,2,0)	1,32 (6,2,0)	-	-	1,31	1,31	1,31	1,33	1,31	1,31	1,31	-
1,26 (2,2,0)	1,2792(5,3,3)	1,27 (5,3,3)	-	-	1,26	1,26	1,26	-	1,26	1,26	1,26	-
1,23 (3,0,6)	1,2108 (4,4,4)	1,20 (4,4,4)	1,23 (2,2,2)	1,22 (4,4,4)	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1,22

Fichas JCPDS 2000 Nº 33-0664 (Hematita), Nº 36-0398 (Ferrita de magnésio desordenado), Nº17-0464 (Ferrita de magnésio ordenada), Nº 35-1393 (Óxido de ferro e magnésio) Nº 30-0794 (Óxido de magnésio). \* Os valores entre parênteses se referem aos índices de Muller

Essa dificuldade já foi observada por outros autores (O'NEILL, ANNERSTEN, VIRGO, 1992), uma vez todas as principais reflexões do óxido de magnésio coincidem com aquelas da ferrita de magnésio ( $MgFe_2O_4$ ). Dessa forma, a ferrita de magnésio estequiométrica (isto é, sem excesso de MgO) é difícil de ser detectada, principalmente quando existem quantidades de óxido de magnésio inferiores a 2% em peso.

#### 4.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos a 298 K são mostrados na Figura 33 e os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 10. No caso do óxido de ferro (Amostra F) ou das amostras contendo baixos teores de magnésio (M01 e M03) os espectros foram ajustados com um único sextupletto cujos parâmetros hiperfinos correspondem à hematita (VANDENBERGHE et al., 1990). Entretanto, foram detectadas algumas diferenças nestas amostras. Ao se adicionar magnésio, ocorre uma diminuição no campo magnético hiperfino na ordem:  $H_F > H_{M03} > H_{M01}$ . No mesmo sentido se observa um aumento da largura da distribuição dos campos hiperfinos. Em princípio, estes efeitos poderiam ser atribuídos às seguintes causas:

1. Substituição isomórfica dos íons  $Fe^{3+}$  em sítios octaédricos da hematita por íons  $Mg^{2+}$ ;
2. Introdução dos íons  $Mg^{2+}$  em sítios tetraédricos vazios da hematita ou
3. Formação de uma fase segregada de óxido de magnésio (MgO) que cresce nas bordas da partícula de hematita, causando uma diminuição do tamanho dos cristais de hematita e um aumento na largura da distribuição dos tamanhos das mesmas.

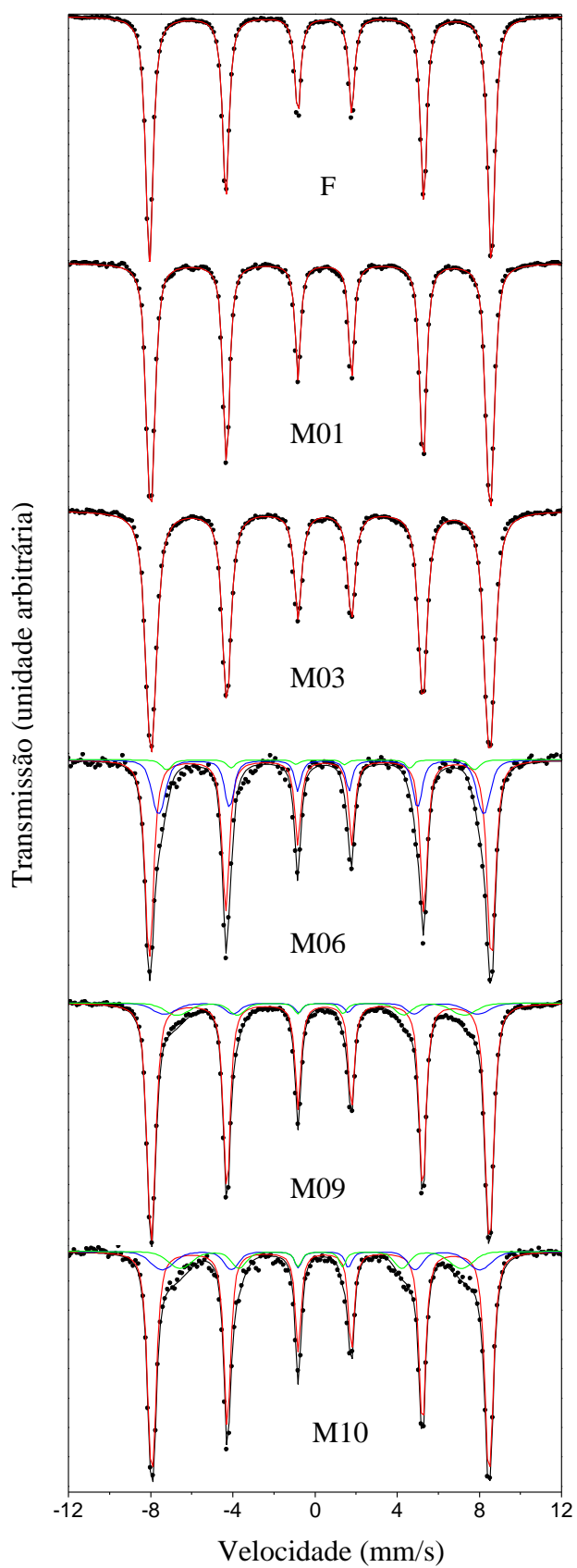


Figura 33. Espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos a 298 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Tabela 10. Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 298 K (25 °C). Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Espécies	Parâmetros Hiperfinos	F	M01	M03	M06	M09	M10
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	51,60 ± 0,01	51,23 ± 0,01	51,09 ± 0,01	51,62 ± 0,08	51,03 ± 0,01	50,88 ± 0,04
	$\delta$ (mm/s)	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-0,21 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	-0,22 ± 0,01	-0,21 ± 0,01	-0,21 ± 0,01
	%	100	100	100	69 ± 4	81 ± 2	73 ± 5
Fe <sup>3+</sup> em sítios B de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	-	-	-	49,0 ± 0,6	47 ± 1	48 ± 2
	$\delta$ (mm/s)	-	-	-	0,36 (*)	0,35 (*)	0,35 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-	-	-	-0,11 (*)	-0,11 (*)	-0,11 (*)
	%	-	-	-	27 ± 4	9 ± 1	14 ± 4
Fe <sup>3+</sup> em sítios A de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	-	-	-	46,5 (*)	43,4 (*)	42 ± 1
	$\delta$ (mm/s)	-	-	-	0,27 (*)	0,27 (*)	0,27 (*)
	2 $\epsilon$ (mm/s)	-	-	-	0,01 (*)	0,01 (*)	0,01 (*)
	%	-	-	-	4 ± 3	10 ± 1	13 ± 4

H – campo magnético hiperfino (Tesla);  $\delta$  – desdobramento isomérico (todos os deslocamentos isoméricos estão referidos ao  $\alpha$ -Fe, a 25°C) ; 2 $\epsilon$  - interação quadrupolar elétrica. (\*) Parâmetros mantidos fixos no ajuste.

Os espectros Mössbauer dos catalisadores M06, M09 e M10 obtidos à temperatura ambiente (298 K) apresentaram três sextupletos, Tabela 10 (página anterior). O sextupletos de maior intensidade apresenta parâmetros hiperfinos da hematita (VANDENBERGHE et al., 1990). Os outros dois sextupletos possuem parâmetros hiperfinos atribuídos aos íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em sítios octaédricos (sites B) e tetraédricos (sítios A) da ferrita de magnésio,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (De GRAVE et al., 1979). Os sinais dos dois sítios estão muito superpostos e, portanto, os valores das áreas e parâmetros possuem erros elevados; por isso, no caso do sítio A que possui uma porcentagem muito pequena, foi necessário fixar os parâmetros hiperfinos. Apesar dessas dificuldades, a formação da ferrita de magnésio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) pode ser confirmada. Convém ressaltar que, ao passar das Amostras M03 a M06 o campo hiperfino da hematita sofre um forte aumento ( $51,09 \pm 0,01$  T da M03 vs  $51,62 \pm 0,08$  T da M06). Entretanto, ao passar da Amostra M06 a M09, o campo hiperfino da hematita diminui novamente ( $51,62 \pm 0,08$  T da M06 vs  $51,03 \pm 0,01$  T da M09). Quando se compara as Amostras M09 e M10 constata-se que não existem diferenças significativas entre eles. Portanto, parece que teores de magnésio superiores àquele da razão molar  $\text{Mg/Fe} = 0,9$  não geram mudanças estruturais significativas.

Com o objetivo de distinguir entre as diferentes causas que podem levar à diminuição de campo magnético hiperfino da hematita, foram obtidos espectros Mössbauer a 30 K, mostrado na Figura 34. Os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 11. Os espectros dos catalisadores F, M01 e M03 foram ajustados como um sextupletos cujos parâmetros hiperfinos correspondem à hematita que passou pela transição de Morin e que, portanto, possui um tamanho de cristal maior aproxi-

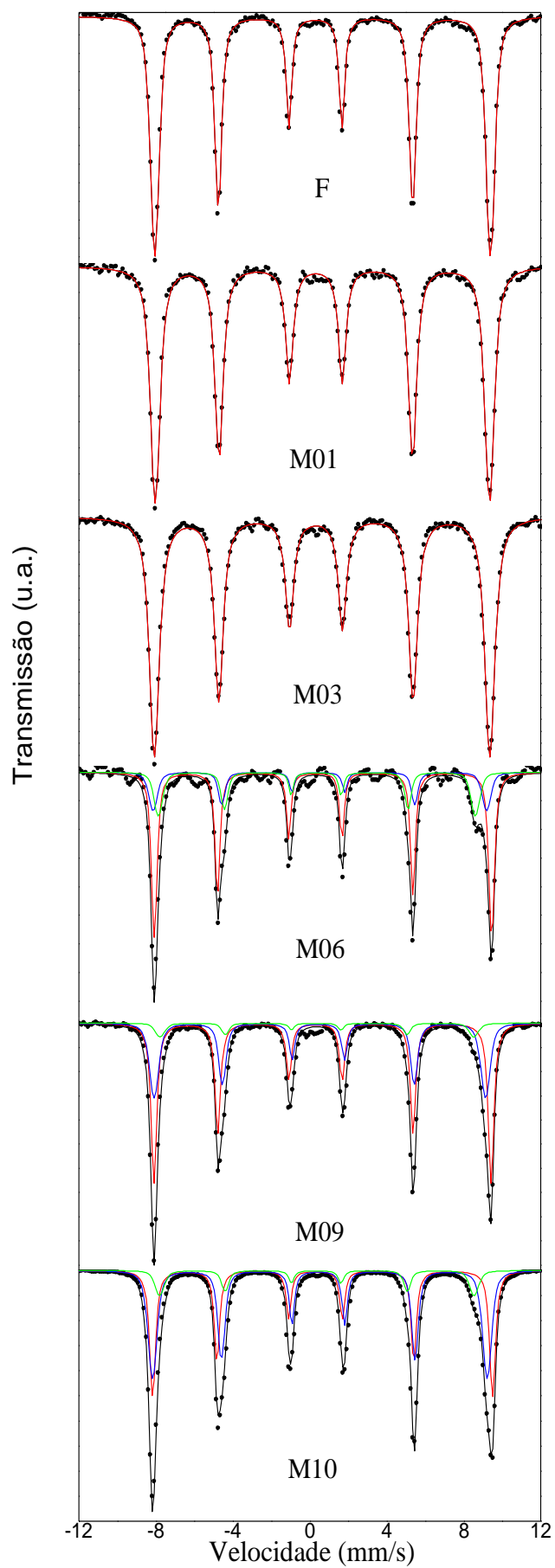


Figura 34. Espectros Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Tabela 11. Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Espécies	Parâmetros Hiperfinos	F	M01	M03	M06	M09	M10
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H (T)	54,09 ± 0,01	53,86 ± 0,02	54,07 ± 0,02	54,37 ± 0,02	54,33 ± 0,02	54,80 ± 0,01
	$\delta$ (mm/s)	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	0,37 ± 0,01	0,35 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,37 ± 0,01
	%	100	100	100	60 ± 2	56 ± 1	41 ± 1
Fe <sup>3+</sup> em sítios B de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	-----	-----	-----	53,7 ± 0,2	53,40 ± 0,08	53,92 ± 0,02
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0,48 (*)	0,48 (*)	0,48 (*)
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	0,08 (*)	0,08 (*)	0,08 (*)
	%	-----	-----	-----	19 ± 2	37 ± 1	48 ± 1
Fe <sup>3+</sup> em sítios A de MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H (T)	-----	-----	-----	51,1 ± 0,1	50,6 ± 0,2	50,68 ± 0,04
	$\delta$ (mm/s)	-----	-----	-----	0,35 (*)	0,35 (*)	0,35 (*)
	2 $\varepsilon$ (mm/s)	-----	-----	-----	0,04 (*)	0,04 (*)	0,04 (*)
	%	-----	-----	-----	21 ± 1	7 ± 1	11 ± 1

H – campo magnético hiperfino (Tesla);  $\delta$  – desdobramento isomérico (todos os deslocamentos isoméricos estão referidos ao  $\alpha$ -Fe, a 243°C, 30k) ; 2 $\varepsilon$  - interação quadrupolar elétrica. (\*) Parâmetros mantidos fixos no ajuste.

madamente 20 nm (VANDENBERGHE, 1990). O fato de que nas Amostras FM1 e FM3 a hematita tenha passado pela transição de Morin reforça a hipótese que magnésio está formando o óxido de magnésio (MgO) segregado e não substituindo isomorficamente os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ou localizados em sítios tetraédricos vazios da hematita. Isto se justifica uma vez que, quando outros íons substituem as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  na hematita, um dos efeitos mais frequentes é o desaparecimento da transição Morin (VANDENBERGHE, 1990).

Os espectros Mössbauer das Amostras M06, M09 e M10 obtidos a 30 K foram ajustados como três sextupletos. O sextupletos de maior intensidade possui parâmetros hiperfinos correspondentes à hematita que passou pela transição de Morin e que, portanto, possui um tamanho de cristal maior que cerca de 20 nm. Assim como nos outros catalisadores, pode-se descartar a possibilidade da inclusão de espécies  $\text{Mg}^{2+}$  na estrutura da hematita (VANDENBERGHE, 1990). Os outros dois sextupletos possuem parâmetros hiperfinos que podem ser atribuídos a íons  $\text{Fe}^{3+}$  localizados em sítios octaédricos (sítios B) e tetraédricos (sítios A) da ferrita de magnésio,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (De GRAVE, et al., 1979). A detecção da fase do espinélio da ferrita de magnésio,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , na Amostra M06 é consistente com os resultados obtidos a 298 K, só que existem diferenças nos percentuais detectados à temperatura ambiente. Estas diferenças podem ser atribuídas aos distintos fatores livres de retrocesso das várias espécies, sendo mais confiáveis os valores obtidos em 30 K. Conforme mostrado na Figura 35 dos percentuais de ferrita de magnésio em função do teor de magnésio, é necessário exceder um valor limite de teor de magnésio (valores entre aqueles das Amostras M03 e M06) para que o espinélio comece a se formar; em seguida, a percentagem desta fase vai aumentando com o teor de magnésio nos sólidos.



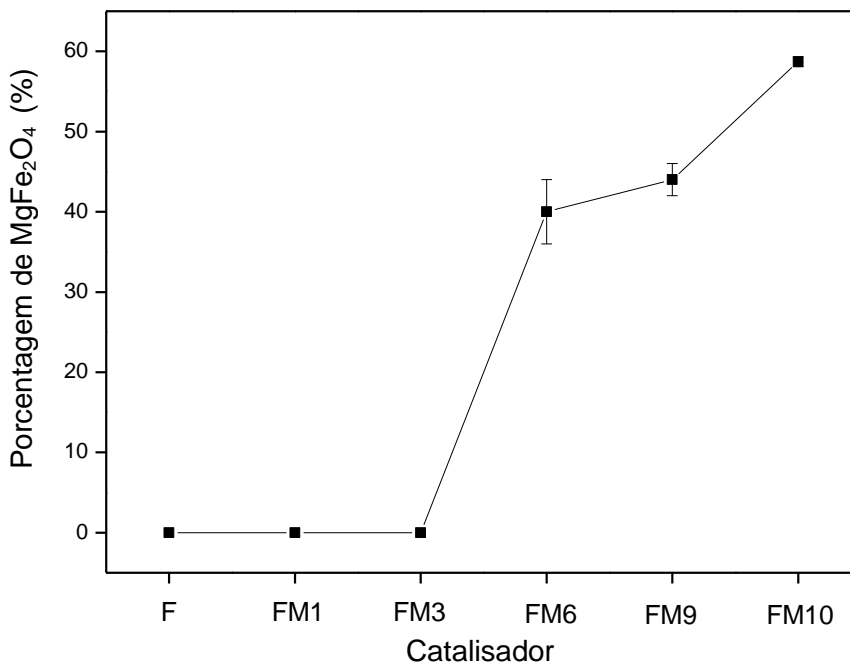


Figura 35. Porcentagem Ferrita de Magnésio (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) vs catalisador.

Com base na discussão apresentada, é possível atribuir às reduções de campo hiperfino da hematita a efeitos de tamanho dos cristais e, portanto, pode-se usar o modelo de excitações magnéticas coletivas para estimar o tamanho dos cristais (MØRUP; TOPSOE, 1976). Utilizando uma constante de anisotropia magnética basal  $K_{BU}$  de  $1,3 \times 10^3 \text{ J.m}^{-3}$  adequada a partículas de hematita de tamanhos superiores a 20 nm (BØDKER; MØRUP, 2000), pode-se estimar o tamanho dos cristais de hematita utilizando a Equação 5, em que  $H_{obs}$  é o campo hiperfino magnético da hematita na amostra correspondente;  $H_{bulk}$  é campo hiperfino magnético da hematita no volume total do sólidos;  $k_B$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura absoluta em que o espectro foi obtido;  $K$  é a constante de anisotropia magnética e  $V$  é o volume de cristal.

$$H_{obs} = H_{bulk} \left( 1 - \frac{k_B T}{2KV} \right) \quad (20)$$

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12. Tal como foi previsto, com base na existência de transição de Morin, em todas as amostras, os tamanhos obtidos são superiores a 20 nm.

Tabela 12. Valores do campo hiperfino magnético ( $H_{obs}$ ) da espécie  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  e do tamanho de partícula da amostra correspondente.

Amostra	$H_{obs}$ (T)	D (nm)
F	51,60	116
M01	51,23	69
M03	51,09	63
M06	51,62	124
M09	51,03	61
M10	50,88	57

Uma possível interpretação para o comportamento observado em todos os catalisadores é que óxido de magnésio (MgO), presente em pequenas quantidades e segregado da hematita nas Amostras M01 e M03, esteja separando os grãos da hematita e impedindo o seu crescimento durante o tratamento térmico, como mostra a Figura 36.

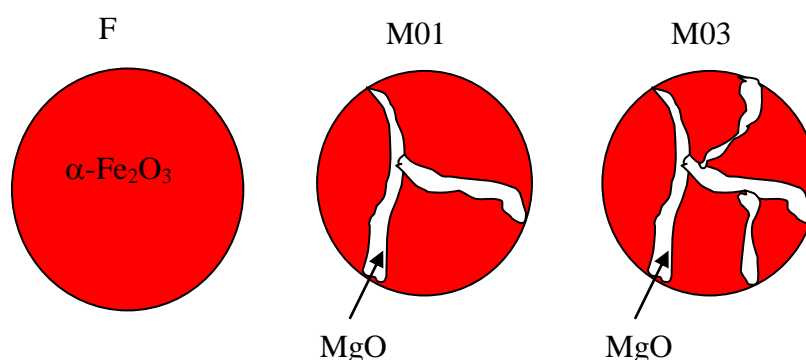


Figura 36. Esquema mostrando a estrutura das partículas dos catalisadores obtidos. Amostra F: hematita; Amostras M01 e M03: óxido de ferro e de magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01 e 0,03).

Na Amostra M06, já existe a quantidade necessária para formar uma nova fase: o espinélio  $MgFe_2O_4$ . Portanto, o óxido de magnésio é consumido na formação de espinélio, desaparecendo o efeito de separador e fazendo com que os cristais de hematita alcancem um tamanho semelhante ao da Amostra F e, assim, o campo hiperfino desta fase aumenta, como mostra a Figura 37.

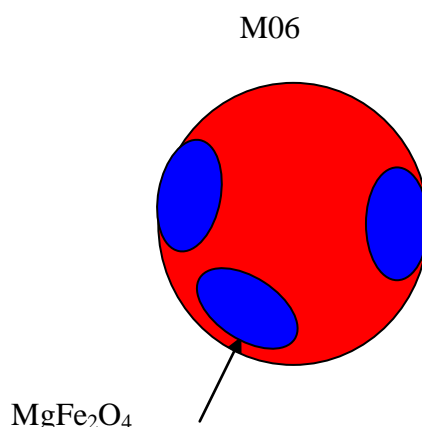


Figura 37. Esquema mostrando a estrutura das partículas da Amostras M06: óxido de ferro e de magnésio com razão molar Fe/Mg igual a 0,06.

Quando o teor de magnésio continua a aumentar (Amostra M09), há uma quantidade suficiente de magnésio para exercer os dois efeitos: separar os grãos da hematita (diminuindo, assim, o tamanho e o campo hiperfino) e formar o espinélio  $MgFe_2O_4$ . Isto está de acordo com o observado por difração de raios X, que mostram que o único pico da fase  $MgFe_2O_4$ , que não coincide com os picos do óxido de magnésio e hematita foi aquele a 2,96 Å, somente detectado a partir M06. Por outro lado, o pico em 2,04, que poderia ser atribuído ao óxido de magnésio ou à ferrita de magnésio já é detectado nas Amostras M01 e M03. Como nestas amostras não é detectado o pico de 2,96 Å, pode-se concluir que eles devem corresponder ao óxido de magnésio segregado, como mostra a Figura 38. A Tabela 13 ilustra a

presença de diferentes fases no sólido em função do teor de magnésio nos sólidos.

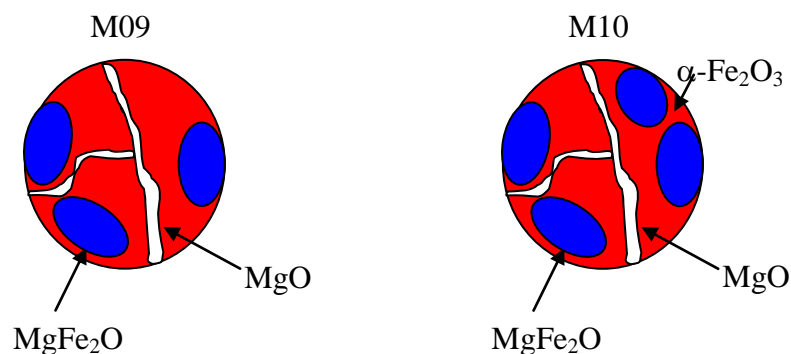


Figura 38. Esquema mostrando a estrutura das partículas dos catalisadores obtidos. Amostra F: hematita; Amostras M09 e M10: óxido de ferro e de magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,09 e 0,10).

Tabela 13. Parâmetros hiperfinos de Mössbauer dos catalisadores obtidos a 30 K, espécies identificadas e porcentagem de ferrita de magnésio identificada. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	F	M01	M03	M06	M09	M10
Mg/Fe	-	0,01	0,03	0,06	0,09	0,10
Espécies identificadas	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MgO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e MgO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MgO e $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , MgO e $\text{MgFe}_2\text{O}_4$
% $\text{MgFe}_2\text{O}_4$	0	0	0	40	44	58,7
$H_{\text{obs}}(\text{T})$	51,60	51,23	51,09	51,62	51,03	50,88
D (nm)	116	69	63	124	61	57

#### 4.6 Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas ( $S_g$ ) dos catalisadores obtidos são mostradas na Tabela 14 e a Figura 39 mostra a variação desse parâmetro em função do teor de magnésio nos sólidos. Pode-se observar que a área superficial específica do óxido de ferro não foi alterada devido à adição de pequenas quantidades de magnésio ( $Mg/Fe= 0,01$  e  $0,03$ ) e diminuiu devido à adição do dopante na razão  $Mg/Fe= 0,06$ . Entretanto, quantidades mais elevadas de magnésio ( $Mg/Fe= 0,09$  e  $0,1$ ) aumentaram esse parâmetro, indicando que o magnésio é um eficiente promotor textural, como já constatado em trabalhos anteriores (JÚNIOR; BARBOSA; RANGEL, 1999).

Estes resultados podem ser explicados considerando-se as diversas fases formadas em cada amostra, como observado por espectroscopia Mössbauer. As amostras M01 e M03 possuem cristais de hematita menores do que o óxido de ferro puro e, assim, deveriam apresentar áreas superficiais específicas mais elevadas; os valores levemente inferiores desse parâmetro sugerem que os cristais de óxido de magnésio (não detectados por espectroscopia Mössbauer) formem partículas maiores e sejam os responsáveis pela baixa área superficial específica dos sólidos. Por outro lado, na Amostra M06 o tamanho do cristal de hematita aumenta, contribuindo para a diminuição da área superficial específica do sólido. Nas Amostras M09 e M10, os cristais de hematita voltam a diminuir, devido à ação do óxido de magnésio como agente espaçador, gerando um aumento de área superficial específica. A comparação da Amostra M09 e com as Amostras M01 e M03 leva à conclusão de que a ferrita de magnésio forma partículas menores que

contribuem para o aumento da área superficial específica, o que justifica os valores mais elevados das Amostras M09 e M10.

Tabela 14. Áreas superficiais específicas (Sg) dos catalisadores obtidos. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Sg (m <sup>2</sup> /g)
F	16
M01	14
M03	15
M06	9
M09	32
M10	31
M	18

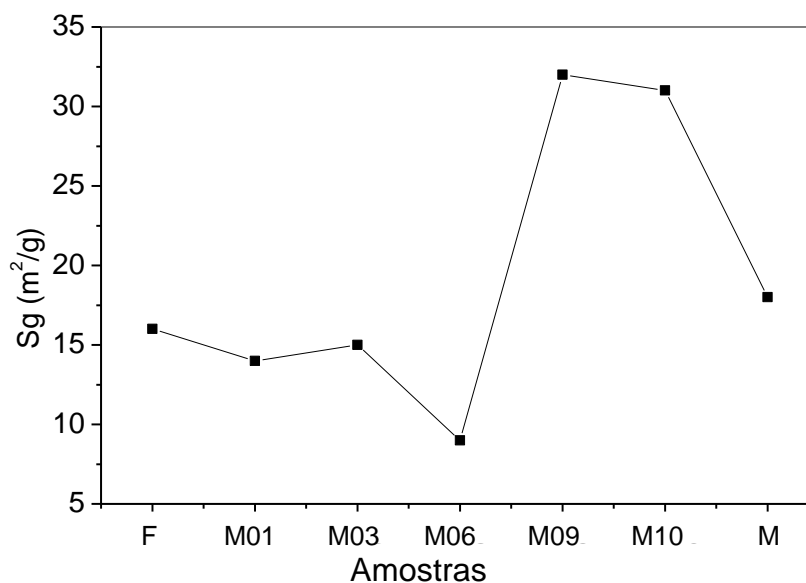


Figura 39. Variação da área superficial dos catalisadores em função do teor de magnésio nos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

A ação de óxidos metálicos como espaçadores de óxidos de ferro, levando à formação de sólidos com partículas menores, foi também observada por outros

autores. Topsøe, Dumesic e Boudart (1973), por exemplo, observaram o aumento da área superficial específica de catalisadores de óxidos de ferro contendo alumina, destinados à síntese da amônia. De modo similar, Araújo e Rangel (2000) estudaram o efeito da presença de alumínio e cobre como dopantes em catalisadores de ferro, destinados à conversão de monóxido a dióxido de carbono, concluindo que o alumínio aumenta a área superficial específica desses sólidos, através da sua atuação como espaçador, mantendo as partículas segregadas. Por outro lado, Costa, Marchetti e Rangel (2002) observaram que a presença de tório e cobre aumentam a área superficial em catalisadores baseados em ferro; entretanto, a presença isolada do cobre não afetou a área superficial específica. Foi sugerido que isso ocorre devido à tendência dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em se distribuir de modo uniforme na estrutura e ao fato da sua presença não causar tensão na rede do sólido.

## 5.7 Redução à Temperatura Programada

A Figura 40 mostra os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores de óxido de ferro isento de magnésio, Amostra F, do catalisador de óxido de ferro puro. Amostras M, e dos catalisadores de óxidos de ferro e de magnésio, Amostras M01, M03, M06, M09 e M10. As Figuras 41 a 47 do Anexo 2 mostram as curvas isoladas de cada amostra. A Tabela 15 mostra os valores das temperaturas em que ocorre o início de cada evento. Pode-se observar a presença de dois picos característicos da redução das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para formar magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e das espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  da magnetita para formar ferro metálico (OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2003; OLIVEIRA, A.; MARCHETTI; RANGEL, 2003; OLIVEIRA, A. et al., 2003). O primeiro deles corresponde a um

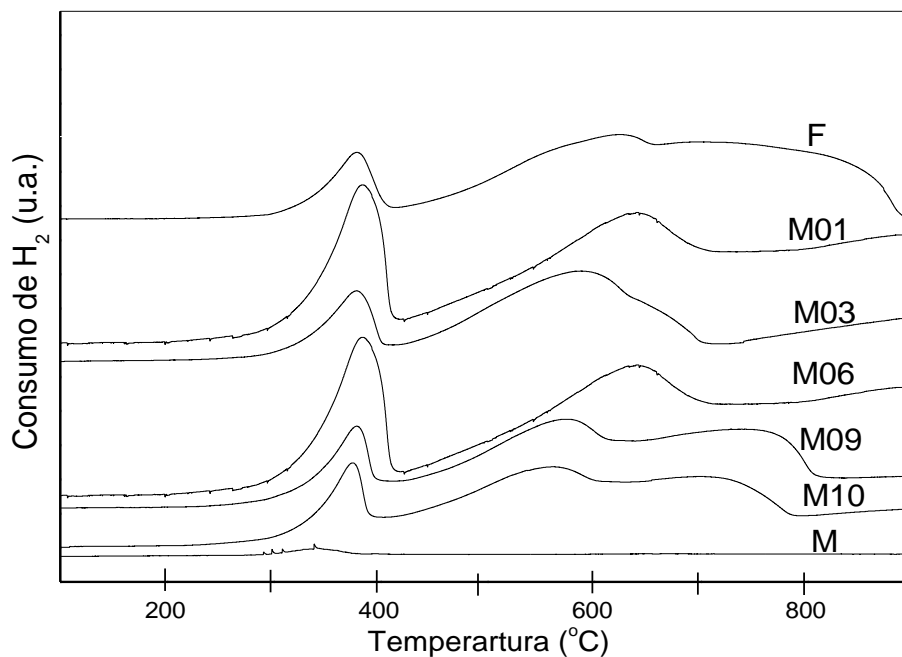


Figura 40. Perfis de TPR dos catalisadores. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Tabela 15. Temperatura inicial dos picos nas curvas de TPR. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Temperatura inicial (°C)	
	Pico I	Pico II
F	290	445
M01	270	420
M03	260	435
M06	275	460
M09	275	445
M10	265	440
M	300	-

processo exotérmico, representado pelas Equações 21 e 22, que ocorre em baixas temperaturas (300-400 °C). O segundo pico corresponde à reação representada pela Equação 22, que é endotérmica e ocorre em temperaturas mais altas (400-900 °C); neste caso, o processo ocorre em dois estágios, que podem ser atribuídos à redução



da superfície das partículas e à redução do óxido de ferro mássico, em concordância com outros trabalhos (ARAÚJO; RANGEL, 2000). O mecanismo de crescimento e nucleação é utilizado para descrever razoavelmente o fenômeno associado de redução da hematita a magnetita (HAYES; GRIEVESON, 1981). De acordo com esse mecanismo, o gás redutor reage na superfície do óxido, depois de um período da indução, causando a perda do oxigênio da superfície e conduzindo à nucleação da fase magnetita. Esta fase de magnetita é porosa, permitindo o crescimento da fase nucleada pela exposição contínua da superfície não reduzida do óxido ao gás redutor (NDLELA; SHANKS, 2003). Dessa forma, o processo de redução é largamente afetado pela difusão do gás para dentro da partícula, causando o desdobramento dos picos nas curvas de TPR. A wustita (FeO) é termodinamicamente metastável e dificilmente pode ser detectada durante a redução de hematita a ferro metálico (GAO et al., 1993).



As amostras de ferro dopadas com magnésio apresentam perfis distintos, em função do teor de magnésio nos sólidos, como mostra a Figura 41 e as Figuras.42.à 47 do Anexo 2. A Tabela 15 mostra as temperaturas em que ocorre o início de cada evento (página anterior). Pode-se observar que a presença de magnésio desloca a temperatura do primeiro evento para valores mais baixos, indicando que este dopante facilita a redução da hematita a magnetita. Entretanto, não se observou uma variação regular do deslocamento com o teor de magnésio nos sólidos, o que pode estar relacionado às diferentes quantidades de ferrita de magnésio formadas. A amostra com o teor mais baixo de magnésio (Mg/Fe= 0,01) apresentou foi o sólido

que se reduziu em temperaturas mais baixas. Isto pode ser atribuído ao menor tamanho das partículas de hematita, como mostrado por espectroscopia Mössbauer. Um efeito similar foi observado na redução da magnetita e/ou ferrita de magnésio a ferro metálico; entretanto, neste caso, o efeito foi menos acentuado, de modo que a temperatura permaneceu próximo ao valor do óxido de ferro puro. Os picos em altas temperaturas, acima de 900 °C, podem ser atribuídos à redução de cristais de hematita ocluídos pelo óxido de magnésio.

O consumo do hidrogênio por massa do catalisador, durante os experimentos de redução à temperatura programada, mostrado na Tabela 16, varia com a presença e a quantidade de magnésio nos sólidos. Entretanto, não se observou uma relação simples entre essas variáveis, o que pode ser associado às diferentes fases, bem como a sua quantidade, formada em cada caso. A Tabela 18 mostra o grau de redução dos sólidos em cada etapa do processo, bem como no processo global.

Tabela 16. Consumo de hidrogênio por massa de catalisador durante os experimentos de TPR. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	H <sub>2</sub> consumido experimental (mmol.g <sup>-1</sup> )		
	T <sub>H-M</sub>	T <sub>M-F</sub>	Total
F	0,413	3,732	4,145
M01	2,209	12,290	14,486
M03	1,448	7,199	8,642
M06	1,462	9,692	11,154
M09	1,356	12,416	13,777
M10	1,210	11,078	12,286

Pode-se observar que o consumo de hidrogênio do óxido de ferro puro foi menor que o teórico (26,862 mmol.g<sup>-1</sup>), o que pode ser atribuído à interação entre o óxido de magnésio e o óxido de ferro. Por outro lado, os valores de consumo de hidrogênio experimental das amostras de ferro dopadas com magnésio foram mais

baixos que o valor teórico, indicando que o magnésio dificulta a redução da hematita a magnetita ou a ferrita de magnésio ( $2,98 \text{ mmol.g}^{-1}$ ) e destas fases para ferro metálico ( $23,88 \text{ mmol.g}^{-1}$ ). O grau de redução em cada caso, bem como no processo mais baixo de magnésio (M01) se apresentou como a mais redutível exibindo o grau de redução mais elevado. De acordo com o consumo de hidrogênio experimental do óxido de magnésio (Tabela 17) obtido por TPR pode-se verificar que ele não se reduz nas condições do experimento e o grau de redução está relacionado às impurezas presentes na amostra. A Figura 47 do Anexo 2. mostra a curva de TPR do óxido de magnésio.

Tabela 17 . Grau de redução (%) obtido a partir dos perfis de TPR. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Grau de redução (%)		
	1º pico	2º pico	Total
F	13,8	15,6	15,4
M01	74,0	51,5	53,9
M03	48,5	30,2	32,2
M06	49,0	40,6	41,5
M09	45,4	54,5	51,3
M10	40,6	46,4	45,7
M	0,5	-	0,5

#### 4.8 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

As energias de ligação dos níveis característicos do ferro, magnésio e oxigênio, nos catalisadores obtidos, estão mostradas na Tabela 18. No caso do ferro, os valores de energia estão de acordo com aqueles da literatura (WAGNER, 1979). A energia de ligação do nível Fe  $2p_{3/2}$  (710,9 eV) é característica dos íons de Fe<sup>3+</sup> em posições octaédricas da hematita (KUIVILA; BUTT; STAIR, 1988). A largura

da linha espectral Fe 2p<sub>3/2</sub> e a presença de um pico satélite da vibração do nível-núcleo em aproximadamente 716,6 eV (Figura 48) estão de acordo com a configuração de spin alto do ambiente O<sup>2-</sup> típico do óxido de ferro (SHROFF et al., 1995).

Tabela 18. Energias de ligação (eV) obtidos por XPS. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	Mg 1s	Fe 2p	O 1s
F	-	710,9	529,5
		716,6	526,6
			531,7
M01	1303,6	710,8	525,3
		717,2	529,3
			531,6
M03	1303,8		527,2
		711,1	529,7
		717,2	526,8
M06	1303,2		531,7
		710,8	526,7
		716,6	529,4
M09	1303,2		531,1
		710,8	528,0
		716,7	529,3
M10	1303,3		531,0
		710,9	527,2
		717,0	529,3
M	1303,9		530,9
			529,9
			531,5
			532,5

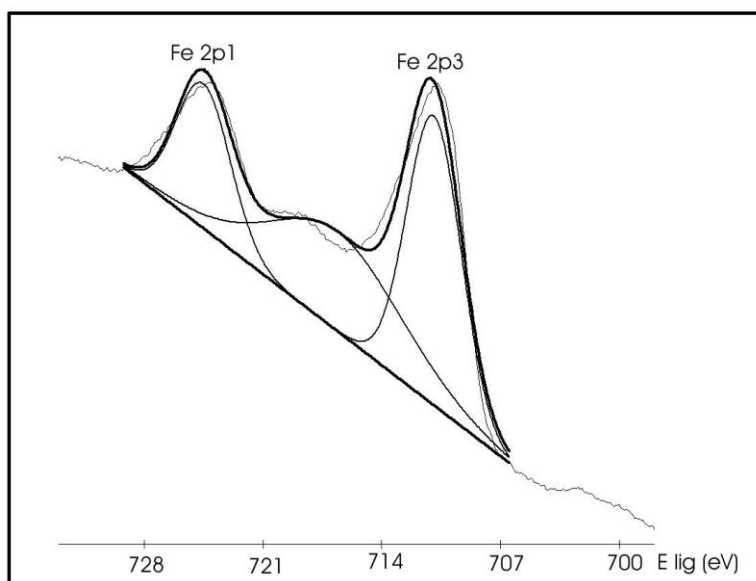


Figura 48. Espectro de XPS dos níveis Fe 2p da hematita (Amostra F).

Os espectros Fe 2p das amostras de ferro dopadas com magnésio (M01, M06, M09 e M10) são muito similares àquele da hematita. A Figura 49 ilustra o espectro do catalisador com a razão Mg/Fe= 0,03 (Amostra M03), enquanto as Figuras 50 a 53 do Anexo 3 mostram os espectros Fe 2p das demais amostras. Nota-se que, apenas no caso da Amostra M03, a posição da linha  $2p_{3/2}$  foi deslocada para um valor ligeiramente mais alto (711,12 eV). Além disso, as Amostras M01, M03 e M10 apresentam a estrutura satélite com valor de energia de ligação mais elevado, em cerca de 717,1eV, mas que é também característico da espécie  $Fe^{3+}$  (OLIVEIRA, A. et al, 2003; KOTARBA; KRUK; SOJKA, 2002).

As Figuras 54 a 60, no Anexo 3, mostram os espectros O 1s das amostras de ferro isento e dopadas com magnésio (Amostras F, M01, M03, M06, M09 e M10) e a amostra de magnésio puro (Amostra M). As energias de ligação do nível O1s, nos catalisadores obtidos, apresentados na Tabela 19, indicam a presença de íons  $O^{2-}$  em diferentes ambientes químicos. As energias de ligação na faixa de 529,3 a

529,9±0,1 eV correspondem aos íons O<sup>2-</sup> em posição octaédrica característica da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os valores de energia de 531,1 a 531,9 eV podem ser atribuídos aos grupos hidroxila na superfície, enquanto aquele a 530,9 eV é característico de espécies de oxigênio na superfície (OLIVEIRA, A. et al, 2003).

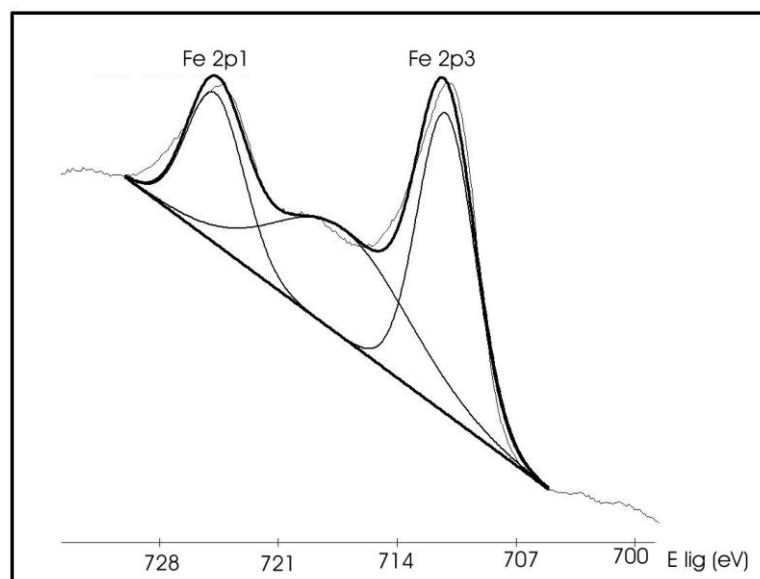


Figura 49. Espectro de XPS dos níveis Fe 2p do ferro no catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio, na razão Mg/Fe= 0,03 (Amostra M03).

O espectro de XPS do nível Mg 1s do magnésio (Amostra M) está apresentado na Figura 61. Foi observado um valor de energia (1303,9 eV), que está compatível com o valor do óxido de magnésio (SEYAMA; SAMA,1984). No caso dos catalisadores de ferro contendo magnésio, são observados valores de energia mais baixos, em torno de 1303,3 eV, devido à estabilização dos cátions no ambiente da ferrita de magnésio (MITTAL, 2004).

A largura pico do Mg 1s nas amostras de óxido de ferro dopadas com magnésio, Figuras 62 a 66 (Anexo2), mostram picos quase simétricos. A largura do pico de Mg 1s aumenta com a quantidade de magnésio nos sólidos, provavelmente

devido à distribuição dos cátions  $Mg^{2+}$  nos sítios octaédricos e tetraédricos do espinélio nos sólidos, em concordância com trabalhos anteriores (MITTAL, 2004) .

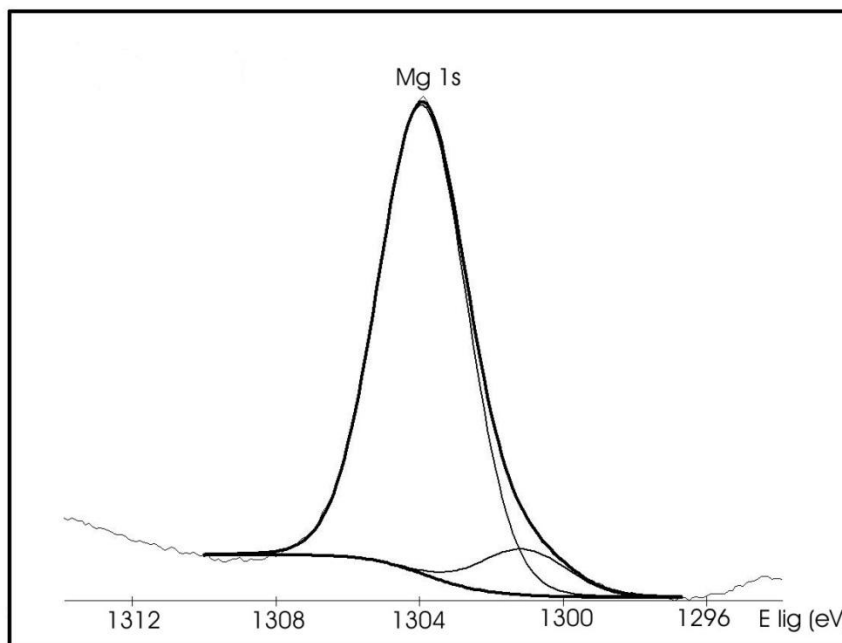


Figura 61. Espectro de XPS do nível O 1s do magnésio (Amostra M).

Os espectros deconvoluídos do nível Mg 1s das amostras de óxido de ferro dopadas com magnésio são mostrados nas Figuras 62 a 66, Anexo 3, se refere a espécies de magnésio distribuídas em sítios octaédricos e tetraédricos do espinélio, assim como óxido de magnésio. O pico de energia mais alta corresponde à ferrita de magnésio pura e está associado com os íons octaédricos do magnésio, enquanto o pico de energia mais baixa se deve aos íons do magnésio em sítios tetraédricos. A variação na energia de ligação no caso do íon  $Mg^{2+}$  tetraédrico foi devido a um número menor de íons do  $O^{2-}$  nestes tipos de sítios (MITTAL, 2004).

A Tabela 19 mostra a composição química da superfície dos catalisadores obtida por XPS. Pode-se observar que os teores de magnésio na superfície aumentam com a quantidade desse dopante nos sólidos, indicando a tendência do

magnésio em depositar-se na superfície. A Figura 67 mostra a razão de concentração atômica de Mg/Fe na superfície em função da razão nominal da razão molar Mg/Fe. Observa-se que a superfície está enriquecida com magnésio e o enriquecimento aumenta com o aumento de magnésio no material.

Foram calculadas as razões (Mg+Fe)/Fe, obtendo-se valores na faixa de 1,10 a 1,49, o que está de acordo com a estequiometria  $MgFe_2O_4$  ( $(1+2)/2 = 1,5$ ). Apenas no caso do catalisador mais rico em magnésio (Amostra M10), é observado o valor de 1,49 sugerindo que a superfície desse sólido é formada predominantemente por ferrita de magnésio, possivelmente com um núcleo de hematita. Nas Amostras M06, M09 e M10, nas quais foi detectada a presença de ferrita de magnésio por espectroscopia Mössbauer, é possível que tenha havido a formação da ferrita de magnésio na superfície formando partículas co-existindo com a hematita, formada pelo excesso de ferro.

Tabela 19. Composição superficial dos catalisadores obtidos por XPS. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	% Mg	%Fe	%O	Mg/Fe	Mg + Fe	(Mg+Fe)/Fe <sup>*</sup>
F	-	30,724	69,276	-	30,724	-
M01	3,822	38,063	58,114	0,100	41,885	1,10
F03	8,595	37,707	53,698	0,228	46,302	1,23
F06	9,164	29,200	61,636	0,314	38,364	1,31
M09	11,088	31,015	49,898	0,358	42,103	1,36
M10	9,805	20,189	70,006	0,486	29,994	1,49
M	67,679	-	32,321	-	67,7	-

- Valores encontrados estão de acordo com a estequiometria  $MgFe_2O_4$ ,  $(1+2)/2 = 1,5$ .



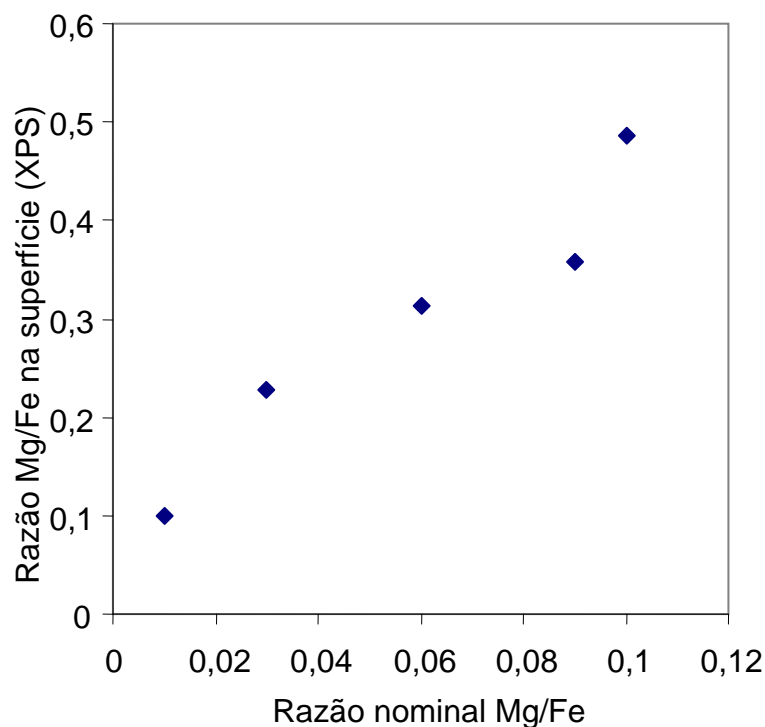


Figura 67. Razão molar Mg/Fe na superfície dos catalisadores (XPS) em função da razão molar Mg/Fe nominal. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06; 0,09 e 0,1).

#### 4.9 Avaliação dos Catalisadores

Os resultados de conversão do etilbenzeno e de atividade e seletividade dos catalisadores, na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, estão apresentados na Tabela 20. A variação desses parâmetros, em função do teor de magnésio, está ilustrada na Figura 68. A Amostra M10 não pode ser analisada em virtude do incêndio ocorrido em 21 de março de 2009, que destruiu a planta de avaliação catalítica.

Tabela 20. Conversão (X) do etilbenzeno e atividade (a) e seletividade ( $S_{ES}$ ) a estireno dos catalisadores obtidos, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	X (%)	$a \cdot 10^3$ ( $\text{mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	a/Sg ( $\text{mol.m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$S_{ES}$ (%)	$S_{BZ}$ (%)	$S_{TOL}$ (%)
F	3,4	1,71	0,1062	81,9	3,8	11,9
M1	15,5	5,86	0,4186	99,6	0,1	0,3
M03	12,0	4,54	0,3028	84	-	-
M06	6,52	3,17	0,3522	86	6,1	1,6
M09	25,9	12,9	0,4031	99,4	0,2	0,4

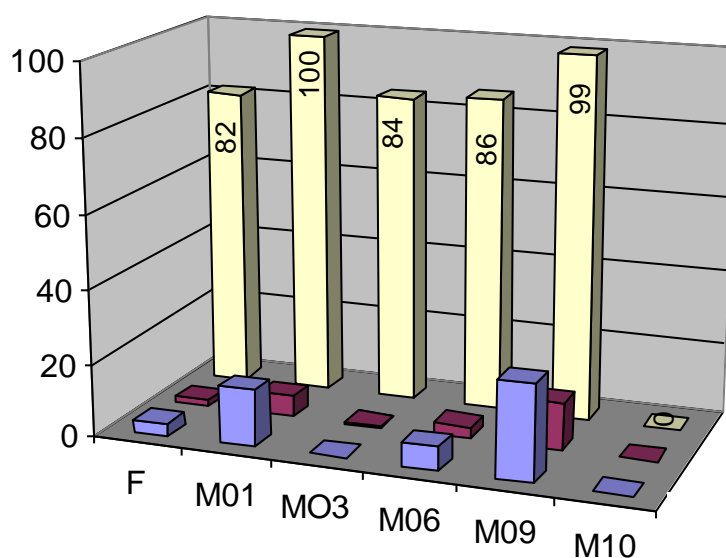


Figura 68. Conversão do etilbenzeno e atividade e seletividade a estireno dos catalisadores obtidos em função do teor de magnésio, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C.

■ Conversão ■ Atividade ■ Seletividade.

Pode-se observar que todos os catalisadores contendo ferro foram ativos e que o óxido de magnésio foi inativo na reação. As amostras de ferro contendo magnésio exibiram atividades mais elevadas que a hematita. A atividade variou com o teor de magnésio nos sólidos, mas não se observou uma variação regular desse parâmetro. Como esses catalisadores são mássicos, a atividade por área (a/Sg) deveria representar adequadamente a atividade dos sítios catalíticos, ou seja a atividade intrínseca do catalisador que, juntamente com os valores de área superficial específica, deveriam explicar esses resultados. Pela Tabela 20, nota-se que a adição de magnésio aumenta esse parâmetro, sugerindo uma ação promotora desse dopante sobre o ferro e, assim, aumentando a sua atividade catalítica. Entretanto, não se observou uma relação simples entre esse parâmetro e a atividade catalítica. Isto pode ser associado ao fato de que parte da superfície está coberta com óxido de magnésio ou ferrita de magnésio, que também contribuem para o valor da área superficial específica dos sólidos. Dessa forma, a atividade dos sólidos deve ser mais adequadamente relacionada com o tamanho dos cristais de hematita e com as fases formadas em cada caso. Pelos resultados de espectroscopia Mössbauer, observou-se que o magnésio leva à formação de cristais menores de hematita, por ação do óxido de magnésio ou produz ferrita de magnésio. Comparando-se as atividades das amostras, nota-se que aquelas que contém óxido de magnésio são as mais ativas que são, também, aquelas que possuem o menor tamanho de cristais de hematita (cerca de 61 a 69 nm). Comparando-se as Amostras M01 e M03, nota-se que a primeira possui mais sítios de ferro na superfície, o que justifica a sua atividade catalítica mais alta. Por outro lado, a Amostra M06 não possui óxido de magnésio e apresenta cristais de hematita maiores (124 nm), levando a uma baixa atividade catalítica. Entretanto, comparando-se essa amostra com a hematita pura,

pode-se constatar que a segunda possui maior quantidade de sítios de ferro na superfície, quando comparada à primeira e, portanto, deveria ser a mais ativa. O fato da amostra contendo magnésio ser mais ativa sugere que os sítios de ferro, na estrutura da ferrita de magnésio, são cataliticamente mais ativos que aqueles na estrutura da hematita, por ação eletrônica do magnésio. Pode-se chegar à mesma conclusão comparando-se as Amostras M01 e M09. A primeira deveria ser mais ativa, por possuir mais espécies de ferro na superfície, porém a segunda possui ferrita de magnésio que produz sítios de ferro mais ativos. A elevada atividade das estruturas das ferritas já foi observada por outros autores (OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2003).

A seletividade a estireno, apresentada pelos catalisadores, também variou com o teor de magnésio nos sólidos, mas não se observou uma variação regular dessa propriedade. Todos os catalisadores contendo magnésio foram mais seletivos a estireno, quando comparado ao óxido de ferro puro, mas não se observou uma variação regular desse parâmetro com o teor desse dopante nos sólidos. As Amostras M01 e M09 foram as mais seletivas a estireno, enquanto a Amostra M06 foi o catalisador menos seletivo, entre aqueles contendo magnésio.

Dessa forma, pode-se concluir que a adição de magnésio a catalisadores baseados em hematita aumenta a sua atividade e seletividade na desidrogenação do etilbenzeno para formar estireno. Entretanto, a ação desse dopante depende do seu teor nos sólidos. Em teores iguais às relações molares  $Mg/Fe=0,1$  e  $0,3$  o magnésio forma uma fase de óxido de magnésio (MgO) segregada, que contribui para diminuir o tamanho dos cristais de hematita e, assim, torná-la cataliticamente mais ativa. Em teor igual à razão molar  $Mg/Fe= 0,6$  o magnésio forma ferrita de magnésio que contribui para aumentar a atividade dos sítios de ferro através de

interações eletrônicas na estrutura da ferrita; entretanto, a ausência de óxido de magnésio leva à formação de cristais grandes de hematita, que são menos ativos. Isto resulta em um catalisador mais ativo que a hematita porém menos ativo que todos os outros contendo magnésio. Por outro lado, em teor igual à razão molar  $Mg/Fe = 0,9$  é produzido o catalisador mais ativo, contendo óxido de magnésio, que leva à produção de cristais menores de hematita e contendo ferrita de magnésio que produz espécies de ferro mais ativas na reação.

Os valores de conversão a etilbenzeno em presença de vapor d'água, sobre os catalisadores contendo ou não magnésio, em função do tempo de reação, conduzida a 530 °C, são mostrados na Figura 69. Observa-se que as atividades dos catalisadores contendo magnésio diminuem no decorrer da reação, enquanto o óxido de ferro mantém-se estável desde o início da reação. Nota-se que as Amostras 01 e 03 apresentam um comportamento similar, mostrando uma diminuição da atividade, que se estabiliza ao final de 240 min de reação. Por outro lado, as Amostras M06 e M09 sofrem uma diminuição de atividade até cerca de 180 min e, depois, se estabilizam.

O rendimento a estireno obtido sobre os catalisadores (Tabela 21) também variou com o teor de magnésio, não havendo uma variação regular. O catalisador com o teor mais elevado de magnésio (Amostra M09) conduziu ao mais alto valor de rendimento a estireno sendo, portanto, o sólido mais promissor para uma aplicação industrial. Entretanto, a Amostra M01 também se mostrou muito atrativa, devido ao seu elevado valor de seletividade (próximo a 100 %), o que poderia evitar o reciclo de etilbenzeno e operações de separação, levando a uma diminuição dos custos operacionais.

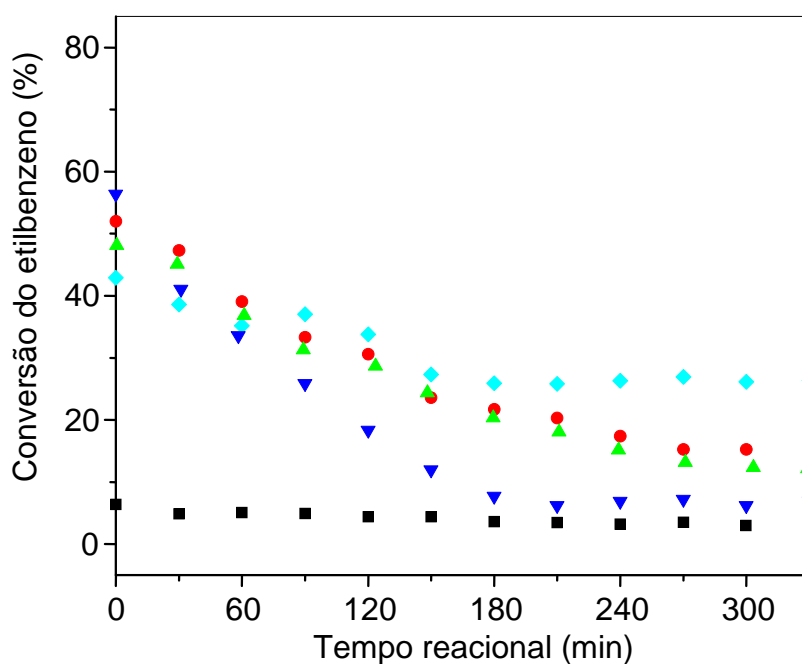


Figura 69. Conversão do etilbenzeno em função do tempo sobre os catalisadores obtidos. Amostra F (■): óxido de ferro puro. Amostras M01 (●), M03 (▲), M06 (▼) e M09 (◆).

Tabela 21. Rendimento ( $Y_{ES}$ ) a estireno sobre os catalisadores obtidos, na desidrogenação do etilbenzeno conduzida a 530 °C. Amostras F e M: óxidos de ferro e de magnésio puros, respectivamente. Amostras M01, M03, M06, M09 e M10: óxidos de ferro e magnésio. Os números representam a razão molar Fe/Mg (0,01; 0,03; 0,06, 0,09 e 0,1).

Amostra	$Y_{ES}$ (%)
F	2,8
M1	18,2
M03	8,4
M06	5,6
M09	26

## 5. Conclusões

6.1 A hidrólise simultânea de nitrato de ferro e nitrato de magnésio com hidróxido de amônio, à temperatura ambiente, seguida de tratamento térmico a 600 °C, sob fluxo de nitrogênio, é um método adequado para se obter óxidos de ferro baseados em hematita, contendo óxido de magnésio e/ou ferrita de magnésio. Em teores de magnésio correspondentes às razões molares  $Mg/Fe=0,01$  e  $0,03$ , são produzidos sólidos formados por cristais de hematita de cerca de 69 e 63 nm, respectivamente, enquanto em teores correspondentes à razão molar  $Mg/Fe= 0,06$  se formam cristais de hematita com cerca de 124 nm, co-existindo com uma fase segregada de ferrita de magnésio. Por outro lado, em teores mais elevados de magnésio ( $Mg/Fe= 0,09$  e  $0,1$ ) são formados sólidos constituídos por cristais de hematita (57 e 61 nm, respectivamente) co-existindo com fases segregadas de óxido de magnésio e ferrita de magnésio.

6.2 A adição de magnésio ( $Mg/Fe$  (molar)= 0,1; 0,3; 0,6; 0,9 e 1,0) a catalisadores baseados em hematita, causa variações na área superficial específica dos sólidos. Entretanto, esta variação não é regular, devido à natureza das fases formadas (óxido de magnésio ou ferrita de magnésio). Apenas o óxido de magnésio atua como espaçador, produzindo pequenos cristais de hematita.

6.3 A presença de mágnésio, em catalisadores baseados em hematita diminui a temperatura de sua redução para formar magnetita, mas não há uma variação regular do deslocamento com o teor de magnésio ( $Mg/Fe$  (molar)= 0,1; 0,3; 0,6 e 0,9) nos sólidos, o que pode estar relacionado às diferentes quantidades de

ferrita de magnésio formadas. O sólido com o teor mais baixo de magnésio ( $Mg/Fe = 0,01$ ) se reduziu na temperatura mais baixa, o que foi relacionado aos cristais menores de hematita e à ausência de ferrita de magnésio. A redução da magnetita e/ou ferrita de magnésio a ferro metálico também ocorreu em temperaturas mais baixas, devido ao magnésio mas o efeito foi menos acentuado. O magnésio dificulta a redução total da hematita a magnetita ou a ferrita de magnésio e destas fases para ferro metálico e o grau de redução em cada caso, bem como no processo global, variaram em função do teor de magnésio nos sólidos. A amostra com o teor mais baixo de magnésio se apresentou como a mais redutível exibindo o grau de redução mais elevado.

6.4 Em catalisadores baseados em hematita contendo óxido de magnésio e/ou ferrita de magnésio, esses compostos tendem a se depositar na superfície. Este efeito aumenta com o teor do dopante ( $Mg/Fe$  (molar) = 0,1; 0,3; 0,6 e 0,9), gerando sólidos com superfícies parcialmente cobertas com óxido de magnésio ou ferrita de magnésio.

6.5 Catalisadores baseados em hematita contendo óxido de ferro e/ou ferrita de magnésio são ativos na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água e seletivos a estireno. A presença de magnésio aumenta a atividade e a seletividade da hematita, que variam de modo irregular com o teor de magnésio ( $Mg/Fe$  (molar) = 0,1; 0,3; 0,6 e 0,9) nos sólidos. Isto pode ser relacionado às diferentes fases formadas nos sólido. Nestes sólidos, o óxido de magnésio atua



como promotor textural, levando à produção de cristais pequenos de hematita, que são cataliticamente mais ativos. A ferrita de magnésio (que se forma nos sólidos mais ricos em magnésio), por outro lado, aumenta a atividade dos sítios de ferro através de interações eletrônicas na estrutura da ferrita. A combinação desses efeitos leva ao catalisador mais ativo, que é aquele com razão molar  $Mg/Fe = 0,9$ .

6.6 O catalisador com relação molar  $Mg/Fe = 0,9$ , formado por hematita parcialmente coberta por óxido de magnésio e ferrita de magnésio, é um sistema promissor para uma aplicação industrial, uma vez que conduz a um elevado rendimento a estireno, superior à hematita pura. Este sólido tem a vantagem de não ser tóxico, como o catalisador comercial que contém cromo.

6.7 O catalisador com relação molar  $Mg/Fe = 0,1$ , formado por hematita parcialmente coberta por óxido de magnésio também é atrativo para uma aplicação comercial, devido ao seu elevado valor de seletividade (próximo a 100 %), o que poderia evitar o reciclo de etilbenzeno e operações de separação, levando a uma redução dos custos operacionais.

## **6. Perspectivas**

A partir do trabalho realizado, pode-se propor a realização de trabalhos de pesquisa nos seguintes temas:

**7.1** Efeito das condições de preparação e do tratamento térmico sobre o tamanho das partícula de óxidos de ferro puro e dopado com magnésio e sua atividade e seletividade catalíticas.

**7.2** Avaliação do efeito do agente precipitante sobre as propriedades texturais e catalíticas de óxidos de ferro puro e dopado com magnésio.

**7.3** Avaliação do desempenho catalítico de amostras de óxidos de ferro puro e dopado com magnésio obtidos através de diferentes ordens de adição dos reagentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDIEGO, W. P., ESTRADA, C. A., GOODMAN, D. W., ROSYNEK, M. P., & WINDHAM, R. G., **Journal of Catalysis**, vol. 146, p.407, 1994.

ARAÚJO, Genira C.; SOUZA, Alexilda O. RANGEL, Maria C., Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, vol. 25, n. 2, p.181-185, 2002.

ARAÚJO, Genira C.; RANGEL, Maria C. An environmental friendly dopant for high-temperature shift catalysts, **Catalysis Today**, vol. 62, p. 201-207, 2000.

BAGHALHA Morteza; EBRAHIMPOUR, Omid. Structural changes and surface activities of ethylbenzene dehydrogenation catalysts during deactivation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 326, 143–15, 2007.

BAHIA. Secretaria de Comunicação Social do Estado da Bahia. **Inauguração da Fábrica Estireno do Nordeste**, 10/Mar/2009. Disponível em: <[http://www.comunicacao.ba.gov.br/informes/2009/03/10/inauguracao-da-fabrica-estireno-do-nordeste/print\\_view](http://www.comunicacao.ba.gov.br/informes/2009/03/10/inauguracao-da-fabrica-estireno-do-nordeste/print_view)> acesso em 18 nov. 2012.

BAIKER, A.; Heterogeneous Catalysis: An Interdisciplinary Approach, **Chimia**, vol.55, p. 796–800, 2001.

BANERJEE, R. K., SING, B. N. & B. R. ARORA; **Thermal Analysis (1) – Proceeding Fourth ICTA**, Budapeste 1974, 453-461.

BARBOSA, M. N. M. CARVALHO, M. F. A.; RANGEL, M. C.. Ação Promotora do Berílio em Catalisadores da Síntese do Estireno. **Química Nova**, vol. 20, n.5, p. 463-468, 1997.

BARROS, H.L.C. **Química Inorgânica. Uma Introdução**. Belo Horizonte: Copyright. 1992, p. 459.

BENTLEY, F.; SMITHSON, L. D.; RZEK, A. L. **Infrared Spectra and Characteristic Frequencies~700-300cm<sup>-1</sup>. A collection of Spectra**, Interpretation, and Bibliography. New York: Interscience Publishers, 1968.

BØDKER, F., MØRUP, S. Size dependence of the properties of hematite nanoparticles, **Europhys. Letters**, vol. 52, n. 2, p. 217-223, 2000.

BOMFIM, H. E. L.; OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Effect of zinc on the catalytic activity of hematite in ethylbenzene dehydrogenation, **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, vol. 80, n. 2, p. 359, 2003.

BRASIL, Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE). **Diagnóstico I: Caracterização da Cadeia Produtiva da Indústria de Transformação Plástica**. São Paulo, 2005. p.1-74.

BURRI, David R. et al. Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with CO<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Bifunctional Catalyst. **Bull. Korean Chem. Soc.**, vol. 28, n. 1, p. 53, 2007a.

BURRI, David R. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO<sub>2</sub> over SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide nanocomposite catalysts. **Catalysis Today**, vol. 131, n. 1-4, p. 173-178, 2008.

BURRI, David R. et al. Selective conversion of ethylbenzene into styrene over K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Unified effects of K<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 269, p.58-63, 2007b.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1987. 226 p.

CARRA, S.; FORNI, L. Kinetics of catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**. vol.4, p.281, 1965.

CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; Alternative processes for the production of styrene, **Applied Catalysis A: General** vol.133, p.219, 1995.

CHANG, Jong-San et al. Utilization of carbon dioxide as soft oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene over supported vanadium-antimony oxide catalysts. **Green Chemistry**, vol. 5, p. 587-590, 2003.

CLARK, J. H.; RHODES, C. N. **Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents**; RSC Clean Technology Monographs: Cambridge, 2000. Capítulos 1 e 4.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 2.ed., London, New York:, Academic Press International Edition, 1975.

CORNELL, R. M; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley VCH, 2003.

COSTA, Joao L. R.; MARCHETTI, Gustavo S.; RANGEL, Maria C., A thorium-doped catalyst for the high temperature shift reaction, **Catalysis Today**, vol. 77, n. 3, p. 205-213,.15 dez. 2002,

COTTON, F.; WILKISON, G. **Química Inorgánica Avanzada**. México: Ed. Limusa, 1996.

COULTER, K.; GOODMAN, D. W.; MOORE, R. G., Kinetics of the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over unpromoted and K-promoted model iron oxide catalysts, **Catalysis Letters**, vol.31, p.1, 1995.

COUTO, J. M. **Entre estatais e transnacionais: o pólo industrial de Cubatão**, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.

De GRAVE, E. et al., A Mössbauer effect study of  $MfFe_2O_4$ , **Physica**, 96B, p.103-110, 1979.

DELORME, L. F. L.; CEREJO, F. M. M.; GROOTJANS. J. F. FINA RESEARCH S.A. (Feluy, BE). Process for the catalytic dehydrogenation of hydrocarbons. **European Patent** 0 397 637 A1, 1990a. Disponível em: <[http://patent.ipexl.com/inventor/Grootjans\\_Jacques\\_Francois\\_1.html](http://patent.ipexl.com/inventor/Grootjans_Jacques_Francois_1.html)> Acesso em: 13 fev. 2011.

DELORME, L. F. L.; CEREJO, F. M. M.; GROOTJANS. J. F. FINA RESEARCH S.A. (Feluy, BE). Process for the Catalytic Dehydrogenation of Hydrocarbons, **European Patent** 0 403 462 A1, 1990b, Disponível em: <<http://patent.ipexl.com/EP/EP0403462.html>> Acesso em: 13 fev. 2011.

DEVOLDERE, K. R.; FROMENT, G. F. Coke Formation and Gasification in the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. vol. 38, n. 7, p. 2626-2633, 1999.

DING, Y. Nanoscale Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide Powders: Control over size, shape, and Structure via Hydrothermal Synthesis, **Chemistry of Materials**., vol. 13, n. 2, p. 435-440, 2001.

DULAMITA, N. et al.; Ethylbenzene dehydrogenation on  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $K_2CO_3$  catalysts promoted with transitional metal oxides. **Applied Catalysis A**. vol.287, n. 1, p.9-18, 2005.

DURÃES, L., et al. Phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol-gel synthesis, **Materials. Letters**, vol. 59, n.7, p. 859-863, 2005.

EMIG, G.; HOFMANN, H. Action of zirconium phosphate as a catalyst for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Journal of Catalysis**, 84, n.1, p.15-26, nov. 1983.

FARRAUTO, R.J.; BARTHOLOMEW, C. H.; **Fundamental of Industrial Catalytic Process**, Blackie A & P, 1997.

FOGLER, H. Scott; GÜRMEŒEN, M. Nihat. Elements of Chemical Reaction Engineering. Web Modules: **Membrane Reactors**. Disponível em: <[http://www.engin.umich.edu/~cre/web\\_mod/membrane/index.htm](http://www.engin.umich.edu/~cre/web_mod/membrane/index.htm)> acesso em 18 nov. 2012.

GAO, X. et al. Reduction of supported iron oxide studied by Temperature-Programmed Reduction combined with Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, vol. 89, n. 7, p. 1079-1084, 1993.

GAO, Zi; ZHANG, Bin; CUI, Jun. Activity of highly dispersed -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on molecular sieves for ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis**, vol. 72 p. 331-342, 1991.

GARCÍA, Karen E. et al. Magnetic structure of synthetic akaganeite: A review of Mössbauer data. **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**, vol. 49, pp. 185-191, Sep. 2009.

GIBSON, M. A.; HIGHTOWER, J. W., Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite kinetic and mechanistic studies, **Journal of Catalysis**, vol. 41, p.420, 1976.

GIL'MANOV, Kh. Kh. Catalytic processes and catalyst production at OAO Nizhnekamskneftkhim: State of the art and future prospects. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, vol. 41, n. 5, p. 691-693, 2007.

GOMES, G., DVORSAK, P.; HEIL, T.; **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas**, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 21, p. 75-104, mar. 2005. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2105.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2105.pdf)>. Acesso em 20 jan 2011.

GONZÁLEZ, Eduardo; MORONTA, Alexander. The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by a natural and an Al-pillared clays impregnated with cobalt

compounds: a comparative study. **Applied Catalysis A: General**, vol. 258, p. 99–105, 2004.

GUEDES et al., 2004. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de Alumínio. **Quim. Nova**, vol. 27, n. 5, p.715-719, 2004.

HAYES, P. C.; GRIEVESON, P. The Effects of Nucleation and Growth on the Reduction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . **Metallurgical Transactions B**. vol. 12, n. 12, p.319-326, 1981.

HERRANZ, T. et al. Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts: Influence of the preparation route **Applied Catalysis A: General**, vol. 308, p.19-30, 2006.

HERZOG, B.D; RASE, H.F., In situ catalyst reactivation: used ethylbenzene dehydrogenation catalyst with agglomerated potassium promoter, **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**. vol. 23, n. 2, p. 187-196, 1984.

HIRANO, T. Dehydrogenation of Ethylbenzene on Potassium-Promoted Iron Oxide Catalyst Containing Magnesium Oxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol.59, n. 8, p. 2672-2674, 1986d.

HIRANO, T., Active phase in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene, **Applied Catalysis**, vol. 26, p.81, 1986b.

HIRANO, T., Dehydrogenation of ethylbenzene over potassium-promoted iron oxide containing cerium and molybdenum oxides, **Applied Catalysis**, vol. 28, p.119, 1986c.

HIRANO, T., Roles of potassium in potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene, **Applied Catalysis**, vol. 26, p.65, 1986a.

HOLTZ, Raphael Dias et al. Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, vol. 350, p. 79 - 85, 2008.

HONG, Do-Young et al. Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide over MgO-modified  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported V–Sb oxide catalysts, **Catalysis Today**, vol 131, p.140-145, 2008.

INNOVA. **A INNOVA: Nossa história e unidades Industriais**. Disponível em: <<http://www.innova.ind.br>> Acesso em: 18. nov. 2012.

JAMES, D.H.; CASTOR, W.M. **Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5<sup>th</sup> Ed. Completamente Revisada , vol.A25, p.329-344, 1994.

JEBARATHINAM, N. J.; ESWARAMOORTHY, M.; KRISHNASAMY, V.; Dehydrogenation of Ethylbenzene over Spinel Oxides, **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, vol.67, nº12, p.3334, 1994.

JEBARATHINAM, N.; ESWARAMOORTHY, M; KRISHNASAMY, V. Nonoxidative and oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over Zn-Fe-Cr ternary spinel system. **Applied Catalysis A: General**, vol. 145, p. 57-74, 1996.

JÚNIOR, I. L.; BARBOSA, M. N. M.; RANGEL, M. C. Produção de Estireno sobre Óxidos de Ferro contendo Magnésio, **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise**. Salvador, Brasil, p.99, 1999.

KAN, Qiubin et al. Catalysis of zeolite molecular sieves containing iron for ethylbenzene dehydrogenation. **Journal of Molecular Catalysis**, vol. 74, p 223-231, 1992.

KOTARBA, A.; KRUK, I.; SOJKA, Z. Energetics of Potassium Loss from Styrene Catalyst Model Component. **Journal of Catalysis** vol.211, n. 1, p.265-272, 2002.

KUIVILA, C.S.; BUTT, J.B.; STAIR, P.C.Characterization of surface species on iron synthesis catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science** vol. 32, p. 99-121,1988

KUHRS, C. et al. Understanding heterogeneous catalysis on an atomic scale: a combined surface science and reactivity investigation for the dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide catalysts. **Topics in Catalysis**, vol. 14, n. 1-4, p. 111-123, 2001.

LACORRE, P. H.; HERVIEU, M.; RAVEAU, B.; **Structural Relationship in Closed-Packed M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and M<sub>5</sub>O<sub>8</sub> Oxides. Extension to Hexagonal Ferrites**, Université de Caen: France, 1984, p. 148.apud OLIVEIRA, A.; RANGEL, 2003.

LEE, E. H. Iron Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene in the Presence of Steam. **Catalysis Reviews**, vol. 8, no.1, p. 285-305, 1974.



LEE, E. H.; HOLMES Jr, L. H. Effect of alkali and alkaline earth promoters on iron oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam, **The Journal Physical Chemistry**. vol 67, n. 4, p. 947-949, 1963.

LEE, W. J.; FROMENT, G. F. Ethylbenzene Dehydrogenation into Styrene: Kinetic Modeling and Reactor Simulation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 47, n. 23, p. 9183-9194, 2008.

LEITE, H. E. B., OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; Ação promotora do zinco em catalisadores de síntese do estireno. **Química Nova**, vol.27, no.2, p.247-250 March/Apr. 2004.

LIN, Hong-Ping et al..Extensive Void Defects in Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. **J. Phys. Chem. B**, vol. 104, p. 8967-8975, 2000.

LISOVSKII, Anatoli L.; AHARON, Chaim. Carbonaceous Deposits as Catalysts for Oxydehydrogenation of Alkylbenzenes. **Catalysis Reviews Sci. Eng.**, vol.36, p. 25-74, 1994.

LIU, B. S. et al. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over LaVOx/SBA-15 catalysts in the presence of carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, vol. 335, p. 88–94, 2008.

LONGWORTH, S.J.P.; **The Bolting of Magnesium Components in Car Engines**, Cambridge, dissertation, 2001.

MACHALA, Libor; ZBORIL Radek; GEDANKEN, Aharon. Amorphous Iron(III) Oxides A Review. **J. Phys. Chem. B**, vol. 111, p. 4003-4018, 2007.

MATABOLA, K.P. **The effects of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide**, Chemistry, University of South Africa, Pretoria (2006), p. 100. Disponível em: <<http://uir.unisa.ac.za/bitstream/handle/10500/1403/dissertation.pdf>> acesso em 07 out 2012.

MATIJEVIC, E. et al. Preparation and Magnetic Properties of Well-Defined Colloidal Chromium Ferrites. **Colloids and Surfaces**, vol. 21, p. 101, 1986.

MCCAUGHEY, B. & *LSU ChE 4205 Industrial Catalysis*. disponível em: <<http://www.che.lsu.edu/COURSES/4205/2000/McCaughey/paper.htm>> , Acesso em 20 jan 2011.

MEDEIROS, A. S. R. ; RANGEL, M. C. . Influence of the sodium-based precipitants on the properties of aluminum-doped hematite catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 175, p. 815-818, 2010.

MEIMA, G. R.; P. G. MENON; Catalyst deactivation phenomena in styrene production **Applied Catalysis A**, vol.212, p. 239, 2001.

MELLO, Raul R. **Desenvolvimento de Sensores de Gases à base de Ferritas do Tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Zn e Ni)**. Dissertação (Mestrado em Física). Maringá, 2008.

MICHAELS, J. N.; VAYENAS, C. G. Kinetics of vapor-phase electrochemical oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Journal of Catalysis**. vol.85, n. 2, p. 477-487, 1984.

MIMURA, Naoki et al. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, vol.45, p. 61-64, 1998.

MIMURA, Naoki et al. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in the presence of CO<sub>2</sub> over calcined hydrotalcite-like compounds as catalysts. **Catalysis Letters**, vol.78, n.1-4, p.125-128, mar. 2002.

MIMURA, Naoki; SAITO, Masahiro. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Letters**, vol.58, p. 59-62, 21 jan. 1999.

MIMURA, Naoki; SAITO, Masahiro. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide, **Catalysis Today**, vol. 55, n. 1-2, p. 173-178, 5 jan 2000.

MITTAL, V. K. *et al.* Solid state synthesis of Mg–Ni ferrite and characterization by XRD and XPS. **Journal of Nuclear Materials**, vol. 335, n. 3, p.302–310, 2004.

MIURA, H.; ANSAI, R; KAWAI, H. Deuterium exchange reaction of ethylbenzene over an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, vol. 53, no. 2, p.323-329, 1994.

MONTEIRO, Ana Paula de Melo. **Influência do Método de Preparação nas Propriedades do Óxido de Ferro Suportado**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

MONTENEGRO, R. S. P; SERFATY, M. E. Aspectos gerais do poliestireno. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, vol. 16, p. 123-136, set. 2002 Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1606.pdf). Acesso em 18 nov 2012.

MØRUP, S.; TOPSOE, H. MÖSSBAUER Studies of thermal excitations in magnetically ordered microcrystals. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, vol. 11, n. 1, 63-66, 1976.

MROSS, W. D., Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, vol. 25, n. 4, p. 591-637, 1983.

MUHLER, M. et al. The nature of the active phase of the Fe/K-catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene. **Catalysis Letters**, vol.2, n. 4, p. 201-210, 1989. *apud* (WEISS; RANKE, 2002)

MUHLER, M. et al. The nature of the active phase of the fe/k-catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene. **Catalysis Letters**, vol. 2, p. 201-210, 1989.

MUHLER, M. *et al.* The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene I. Solid-state chemistry and bulk characterization, **Journal of Catalysis**, vol. 126, p.339, 1990.

MUHLER, M.; SCHLÖGL, R.; ERTL, G. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase. **Journal of Catalysis**. vol. 138, n..2, p. 413-444, 1992.

NAKAGOMI, Fábio. **Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  e  $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$** . Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

NDLELA, S. C.; SHANKS, B. H.; Reducibility of Potassium-Promoted Iron Oxide under Hydrogen Conditions, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 42, n.10, p. 2112 - 2121, 2003.

NEUMANN, Ronny; DROR, Ishai. Oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene to styrene catalyzed by  $\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}^{5-}_{40}$  heteropolyacids. **Applied Catalysis A: General**, vol.172, p.67-72, 17 mar.1998.

O'NEILL, H. St. C.; ANNERSTEN, H.; VIRGO, D. The temperature dependence of the cation distribution in magnesioferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) from powder KRD structural

refinements and Mössbauer spectroscopy. **American Mineralogia**, vol. 77, p. 725-740, 1992.

OGANOWSKI, W.; HANUZA, J.; KEPISKI, L. Catalytic properties of  $Mg_3(VO_4)_2$ -MgO system in oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 171, n. 1, p. 145-154, 29 June 1998.

OLIVEIRA, A. C. et al. Non-toxic Fe-based catalysts for styrene synthesis: The effect of salt precursors and aluminum promoter on the catalytic properties, **Catalysis Today**, vol. 85, n. 1, p. 49, 2003.

OLIVEIRA, A. C. et al.. Influence of the Starting Materials on the Catalytic Properties of Iron Oxides. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, vol. 75, n. 1, p. 135-140, 2002.

OLIVEIRA, A. C.; MARCHETTI, S. G. RANGEL, M. C. The Effect of the Starting Material on the Thermal Decomposition of Iron Oxyhydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol. 73, p. 223-240, 2003b.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do Etilbenzeno sobre Compostos de Ferro e Alumínio, **Química Nova**, vol. 26, nº 2, p.170, 2003.

OLIVEIRA, S. B. et al. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. **Catalysis Today**, vol. 133-135, p. 92-98, 2008.

OLIVEIRA, Soraia Jesus de et al. Obtenção de Catalisadores de Óxidos de Ferro contendo Magnésio para a Síntese de Estireno. Anais do 14º **Congresso Brasileiro de Catálise**, Porto de Galinhas, Brasil, 2007.

PEI, Li-Zhai et al . Low temperature synthesis of magnesium oxide and spinel powders by a sol-gel process. **Materials Research**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 339-343, 2010.

RAMOS, M. S. et al. The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis. A, General**, vol. 341, p. 12-17, 2008.

RAO, C.N.R.; RAVEAU, B. **Transition Metal Oxides**. New York: VCH, 1995.

ROCHA, A. S. **Reforma a vapor de óleos residuais e geração de hidrogênio: Estudo exploratório da preparação do catalisador**, Salvador, Dissertação, UFBA, 1999.

ROSSETTI, Ilenia et al. Study of the deactivation of a commercial catalyst for ethylbenzene dehydrogenation to styrene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 292, p. 118-123, 23 maio 2005.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários, **Cerâmica**, vol. 54, p. 145-151, 2008.

SANFILIPPO, D. et al. SNOW: Styrene from Ethane and Benzene. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 167, p. 505-510, 02 out. 2007. Natural Gas Conversion VIII, Proceedings of the 8<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/81424720/Styrene-From-Ethane-and-Benzene>> acesso em: 18 nov 2012.

SANTOS, M. S. et al.. Effect of lanthanum addition on the properties of potassium-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. **Catalysis Today**, vol. 133-135, p. 160-167, 2008.

SANTOS, M. S. et al.. Effect of the preparation method on the properties of hematite-based catalysts with lanthanum for styrene production. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 819-822, 2010.

SANTOS, M. S.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M. C. The Influence of the Preparation Method on the Catalytic Properties of Lanthanum-doped Hematite in the Ethylbenzene Dehydrogenation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam, v. 162, p. 753-760, 2006.

SANTOS, Manuela de Santana. **Efeito do lantânio em catalisadores baseados em óxido de ferro para a produção de estireno**. 2007. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

SATTERFIELD, C. N.; **Heterogenous Catalysis in Praticce**, McGraw Hill, 1980.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M., **Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and characterization**, Weinheim, Basel, Cmabridge, New York, VCH , 1991.

SERRA, J. M et al. Styrene from toluene by combinatorial catalysis. **Catalysis Today**, vol.81, p.425–436, 2003.

SEYAMA, H.; SOMA, M. X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations, **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases Chem. Soc. Faraday Trans.** vol. 80, p.237-248, 1984.

SHEKHAH, O. Styrene Synthesis: High Conversion over Unpromoted Iron Oxide Catalysts under Practical Working Conditions. **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 42, n. 46, p. 5760 –5763, 2003.

SHEKHAH, Osama. **Styrene synthesis: In-situ Characterization and Reactivity Measurements over Unpromoted and Potassium Promoted Iron Oxide Model Catalysts**. 2004. 126 f. Phd (Thesis), Freie Universität Berlin, Berlin, 2004. Disponível em: < <http://www.diss.fu-berlin.de/2004/112/>>. Acesso em: 18 nov. 2012.

SHROFF, M.D.; et al. Activation of Precipitated Iron Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts. **Journal of Catalysis**, vol.156, n. 2, p.185-207, 1995.

SILVER, J. **Chemistry of Iron**. Glasgow: Blackie Academic & Professional,1.ed.1993.

SILVESTRE, S. M. **Novos processos de oxidação ambientalmente aceitáveis usando esteróides como substratos**, Tese (Doutorado em Farmácia) – Universidade de Coimbra, 2007.

SOUZA, M. O. G. et al. Propriedades Texturais e Catalíticas de Óxidos de Ferro contendo Cromo e Cobre, **Química Nova**, vol. 21 , n. 4, p.428-433, 1998.

STOBBE, D. E. et al. Potassium promotion of iron oxide dehydrogenation catalysts supported on magnesium oxide : 1. Preparation and characterization, **Journal of Catalysis**, vol. 135, n. 2, p. 533-547, 1992.

TANABE, K. et al. New Solid Acids and Bases, **Studies in surfaces and Catalysis**, vol.51, 1989.

TOPSØE, H.; DUMESIC, J. A.; BOUDART, M.; Alumina as a textural promoter of iron synthetic ammonia catalys, **Journal of Catalysis**, vol.28, p.477, 1973.

UNIGEL. **A Unigel: Nossos Sites**. Disponível em: <<http://www.unigel.com.br>> acesso em 18 nov 2012.

VANDENBERGHE, R. E. et al. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays. **Hyperfine Interactions**, vol. 53, n. 1-4, p. 175-195, 1990.

VRIELAND G.E., MENON P.G. Nature of the catalytically active carbonaceous sites for the oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene: A brief review. **Applied Catalysis**, vol.77, n.1, p. 1-8, 1991.

WAGNER, C. D. et al. **Handbook of XPS**, PE Corporation, USA, 1979.

WANG, I., WU, J.-C.; CHUNG, C.-S., Dehydrogenation of ethylbenzene and ethylcyclohexane over mixed binary oxide catalysts containing titania. **Applied Catalysis**, vol. 16, n. 1, p.89-101, 1985.

WATANABE, Ryo et al. Dehydrogenation of ethylbenzene over highly active and stable perovskite oxide catalyst – Effect of lattice oxygen on/in perovskite oxide and role of A/B site in perovskite oxide. **Applied Catalysis A: General**, vol. 398, 66–72, 2011.

WEISS, W.; RANKE ,W. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers, **Progress in Surface Science**, vol.70, p. 1-151, 2002.

WONG, She-Tin; LIN, Hong-Ping; MOU, Chung-Yuan. Tubular MCM-41-supported transition metal oxide catalysts for ethylbenzene dehydrogenation reaction. **Applied Catalysis A: General**, vol. 198, p. 103–114, 2000.

WOO, Kyoungja et al. Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles. **Chem. Mater.**, vol.16, 2814-2818, 2004.

WU, Jung-Chung et al. Nonoxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, vol. 87, p. 98-107, 1984.

YU, Changlin; XU, Hengyong. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation. **Separation and Purification Technology**, vol. 78, p. 249–252, 2011.

ZBORIL, R.; MASHLAN, M.; PETRIDIS, D., Iron(III) Oxides from Thermal Processess Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications, **Chemistry of Materials**, vol. 14, n.3, p. 969-982, 2002.

ZHAO, Tie-Jun et al. Rational design of the carbon nanofiber catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Applied Catalysis A: General**, vol. 323, p. 135–146, 2007.



**ANEXO**

## **ANEXO 1**

### **CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA**

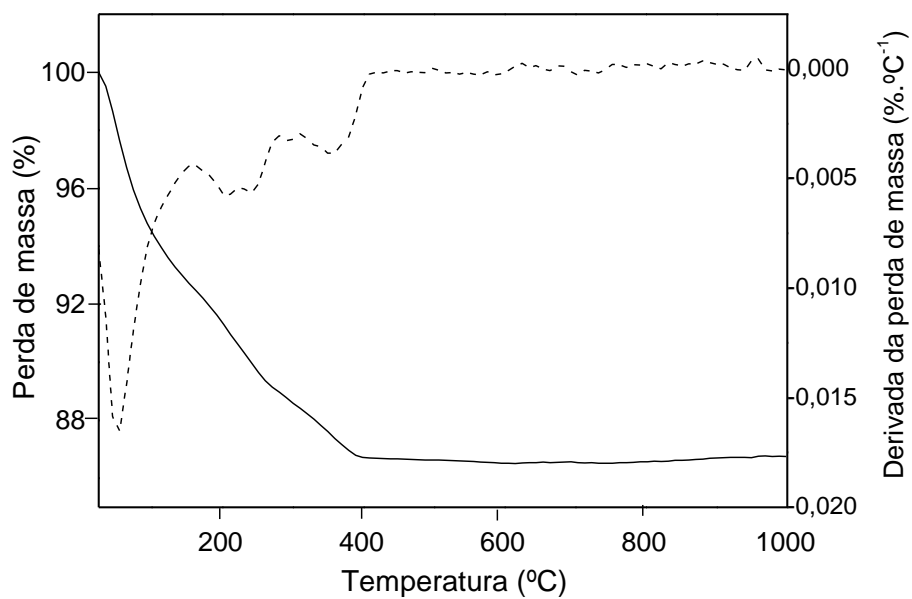


Figura 19. Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M01) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. . ----DTG — TG

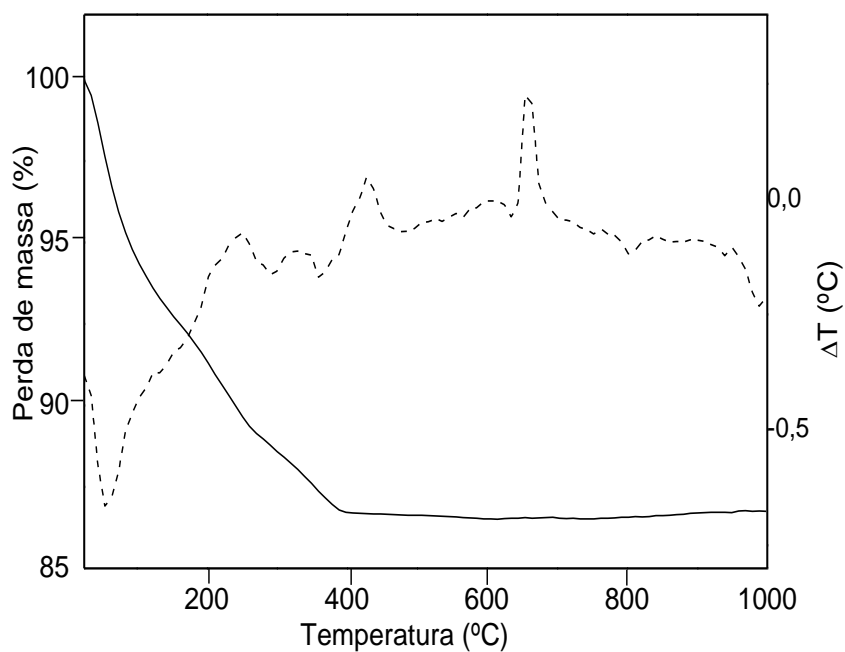


Figura 20. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M01) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTA — TG

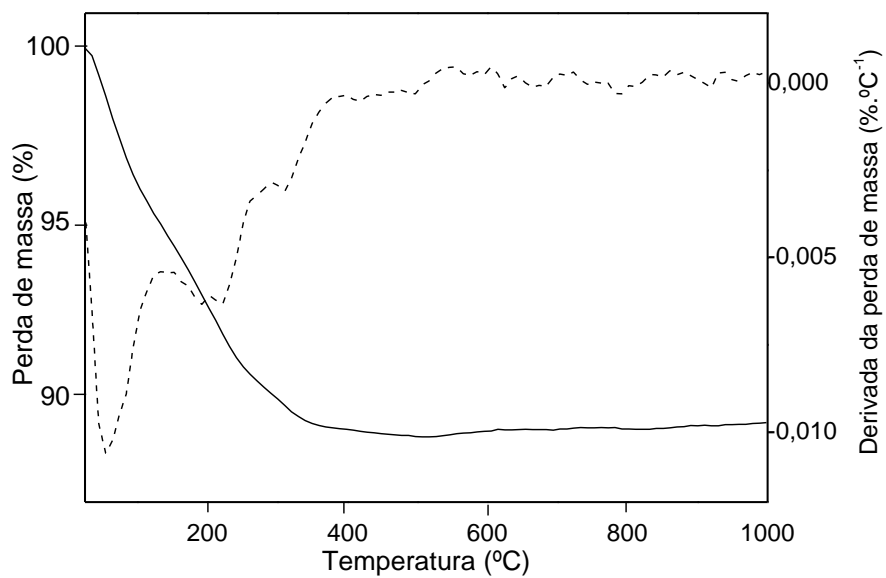


Figura 21. Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M03) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. . ----DTG — TG

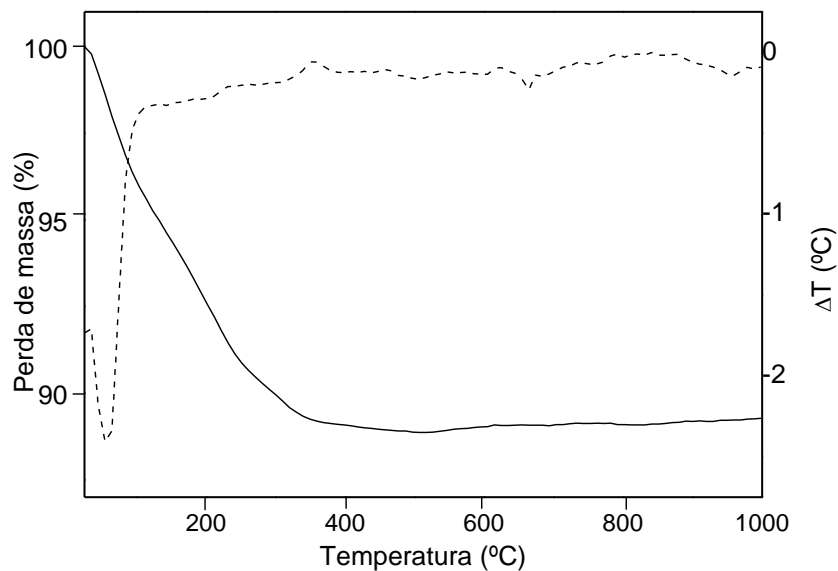


Figura 22. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M03) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTA — TG

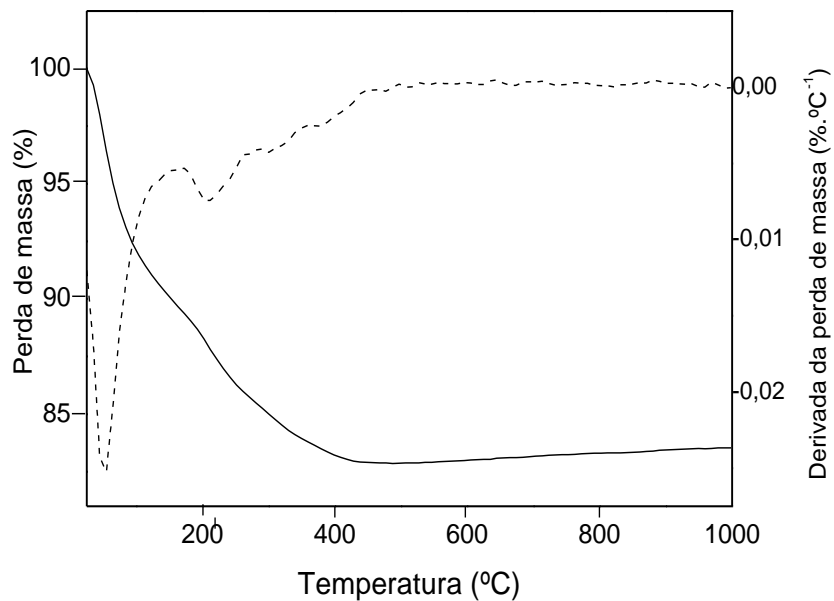


Figura 23. Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M06) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. . ----DTG — TG

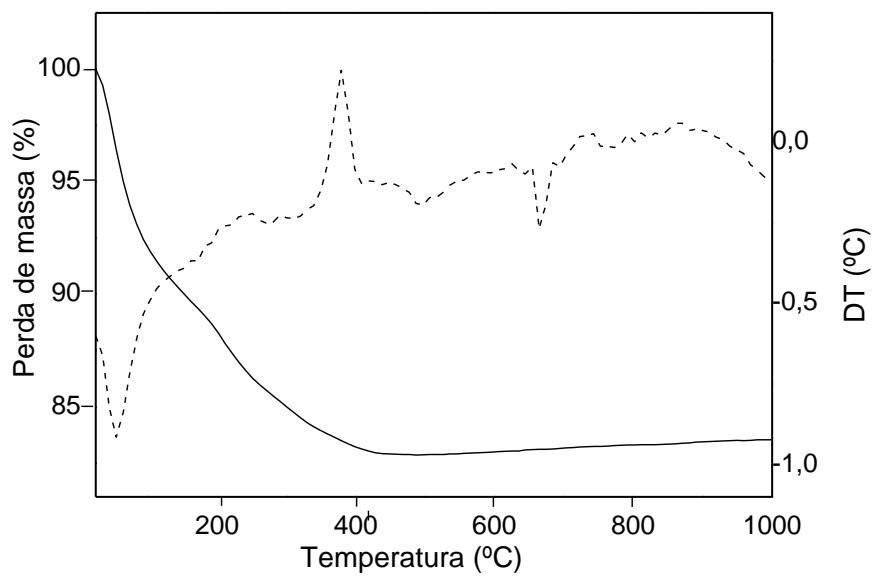


Figura 24. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M06) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTA — TG

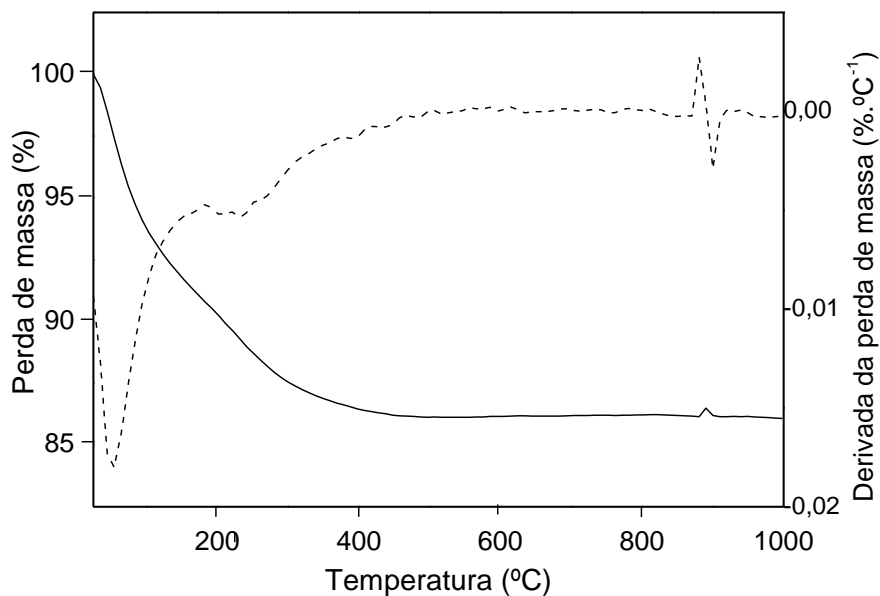


Figura 25. Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M09) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. . ----DTG — TG

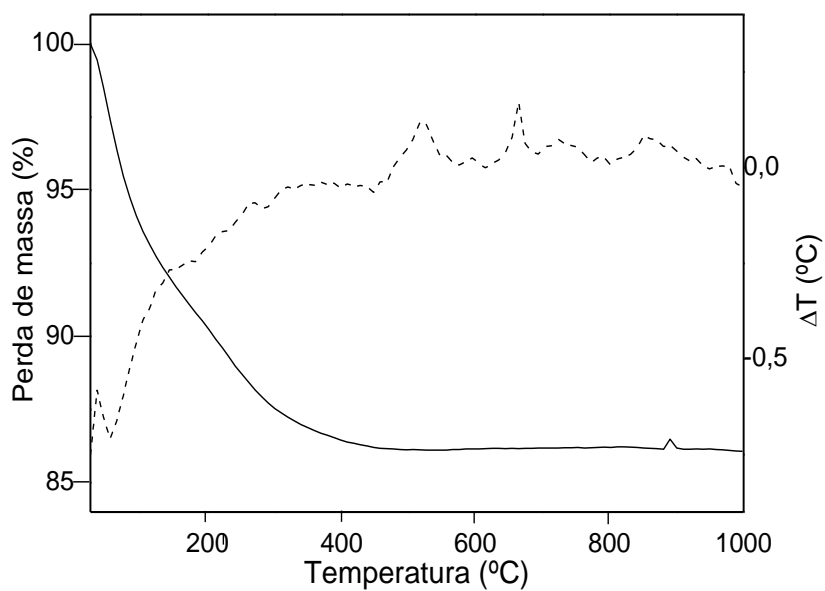


Figura 26. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M09) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTA — TG

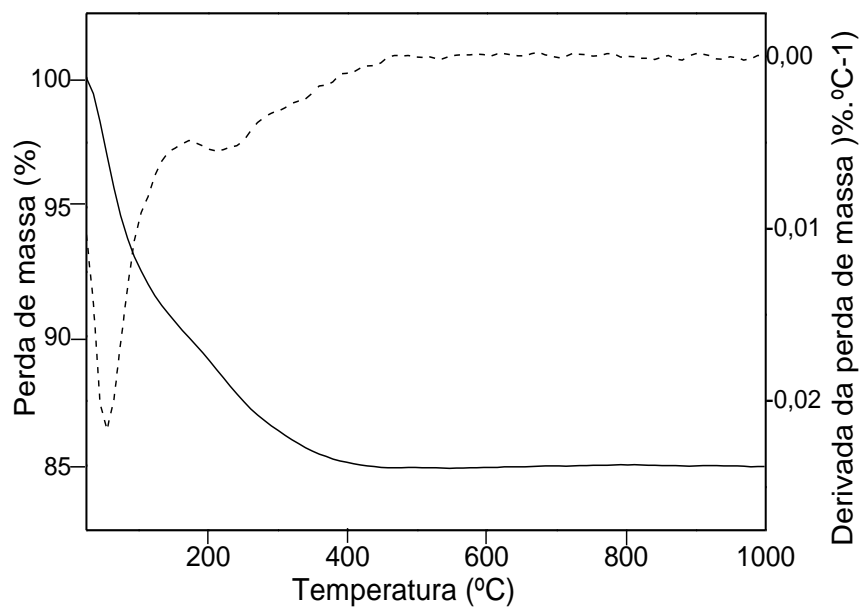


Figura 27. Curvas TG/DTG do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M10) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTG — TG

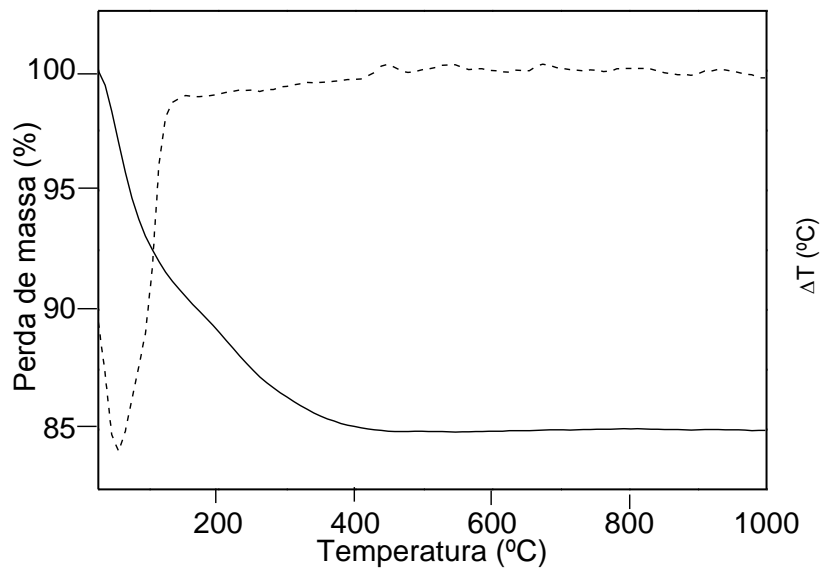


Figura 28. Curvas TG/DTA do oxi-hidróxido de ferro (Amostra M10) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio. ----DTA — TG

**ANEXO 2**

**CURVAS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA**



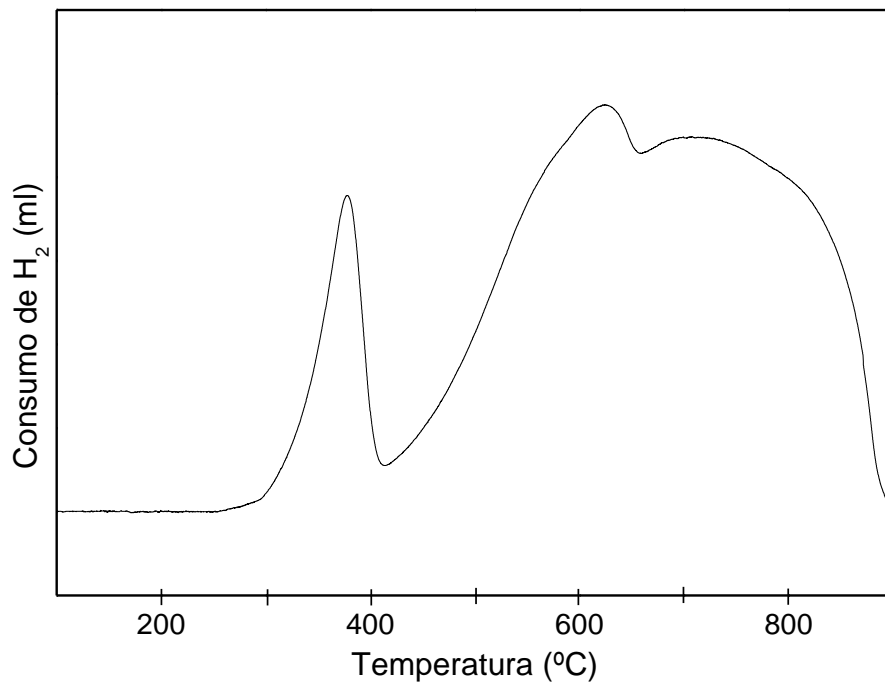


Figura 41. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro isento de magnésio (Amostra F).

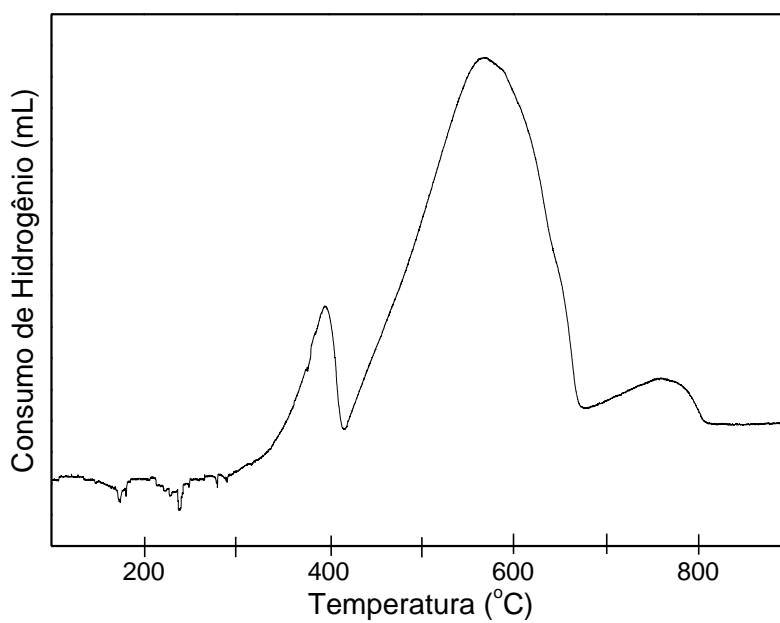


Figura 42. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro dopada com magnésio (Amostra M01).

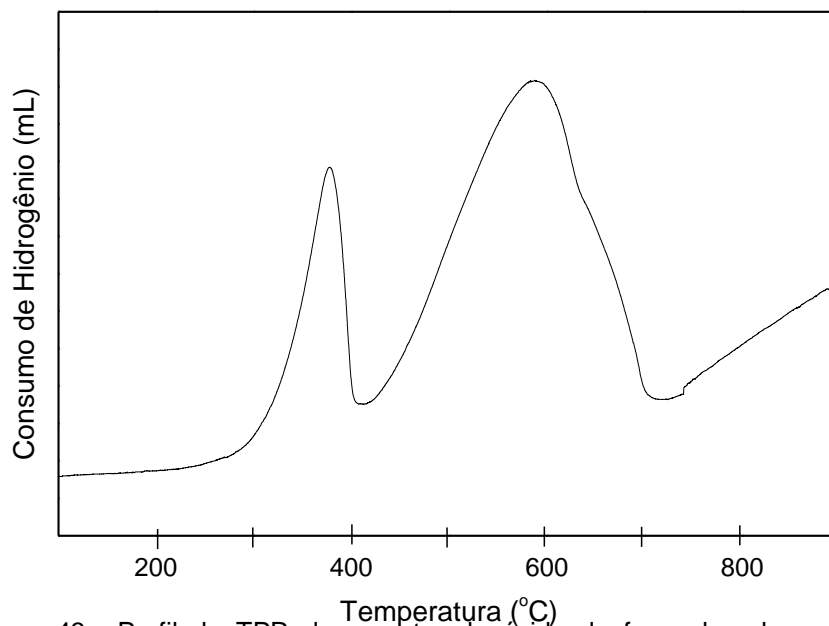


Figura 43. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro dopada com magnésio (Amostras M03).

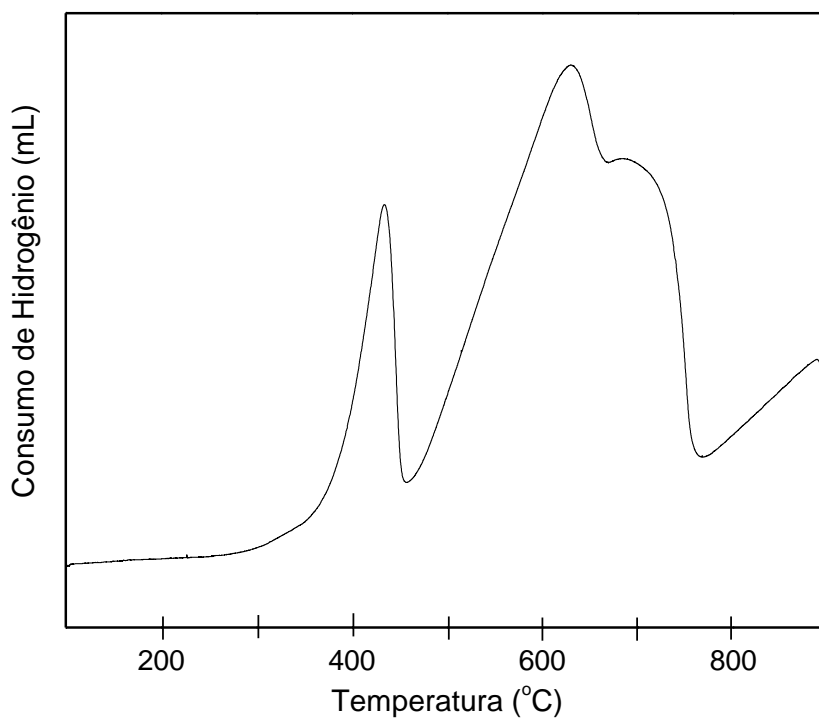


Figura 44. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro dopada com magnésio (Amostra M06).

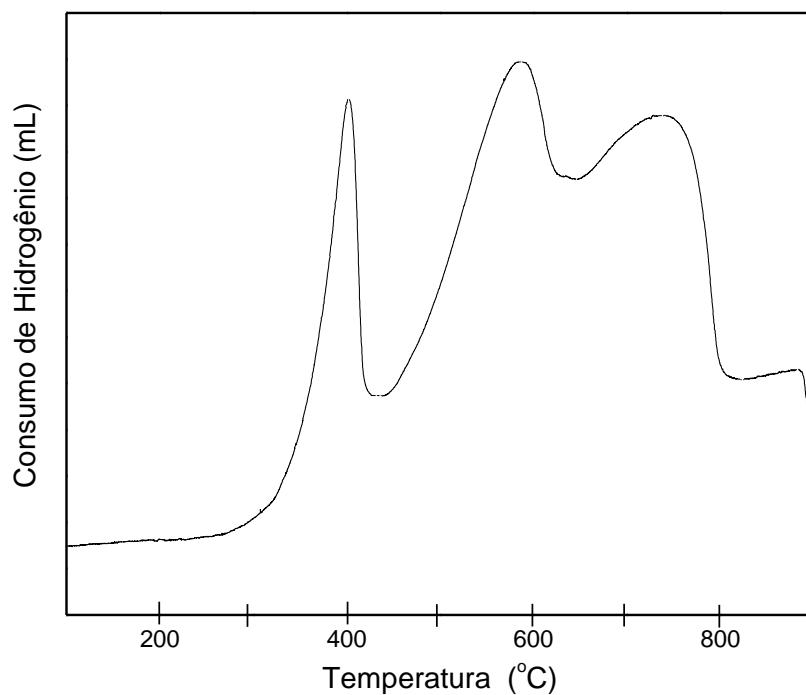


Figura 45. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro dopada com magnésio (Amostra M09).

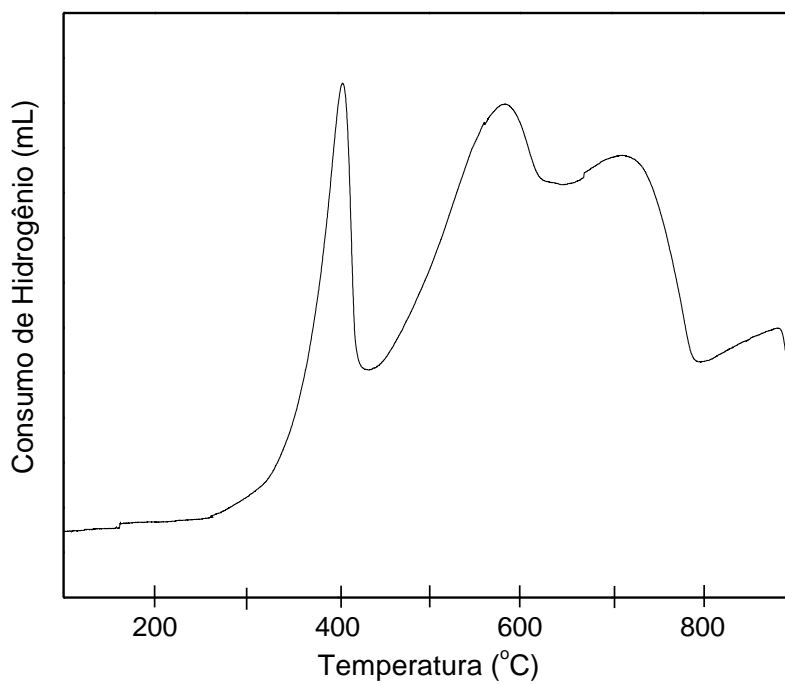


Figura 46. Perfil de TPR da amostra de óxido de ferro dopada com magnésio (Amostras M10).

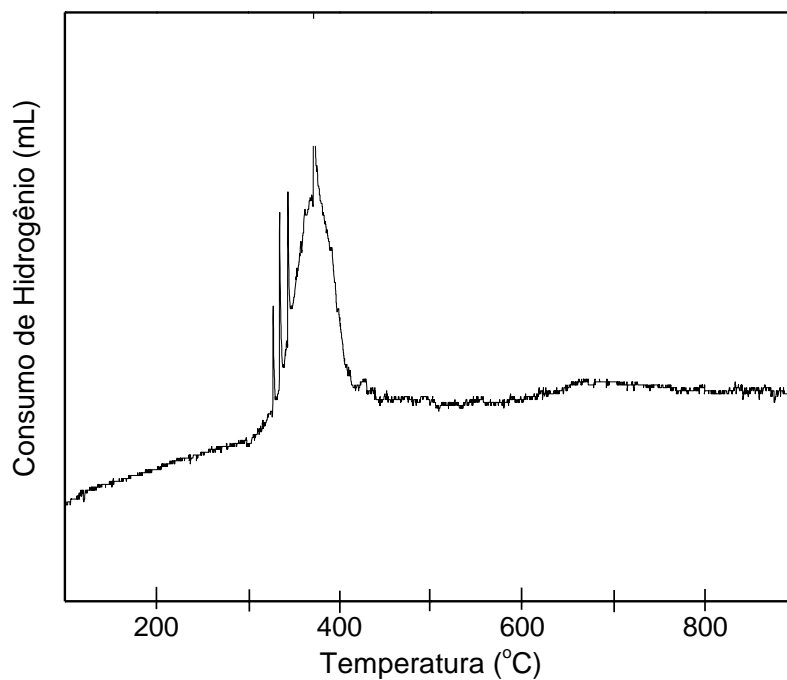


Figura 47. Perfil de TPR da amostra óxido de magnésio (Amostra M).

**ANEXO 3**  
**ESPECTROS FOTOELETRÔNICOS DE RAIOS X**

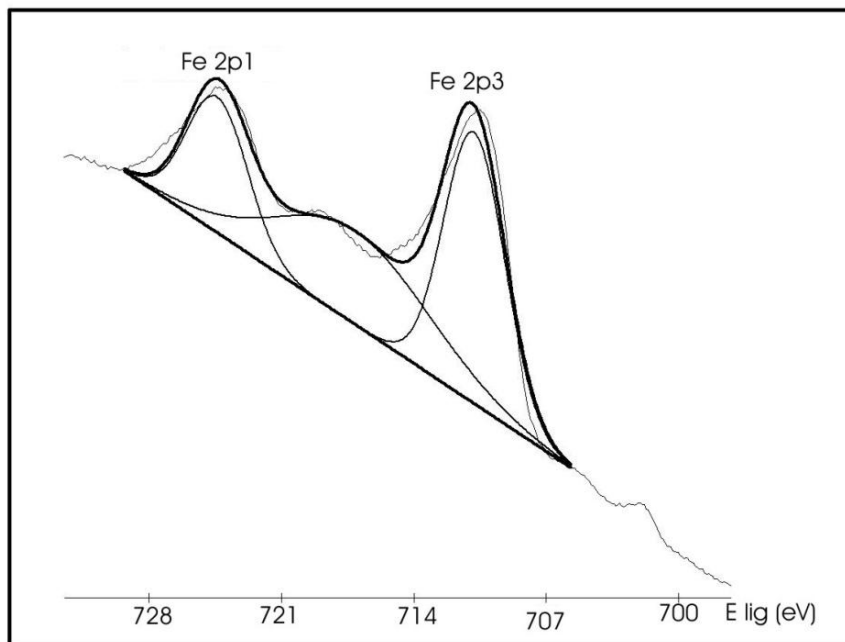


Figura 50. Espectro de XPS do Fe 2p do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,01 (Amostra M01).

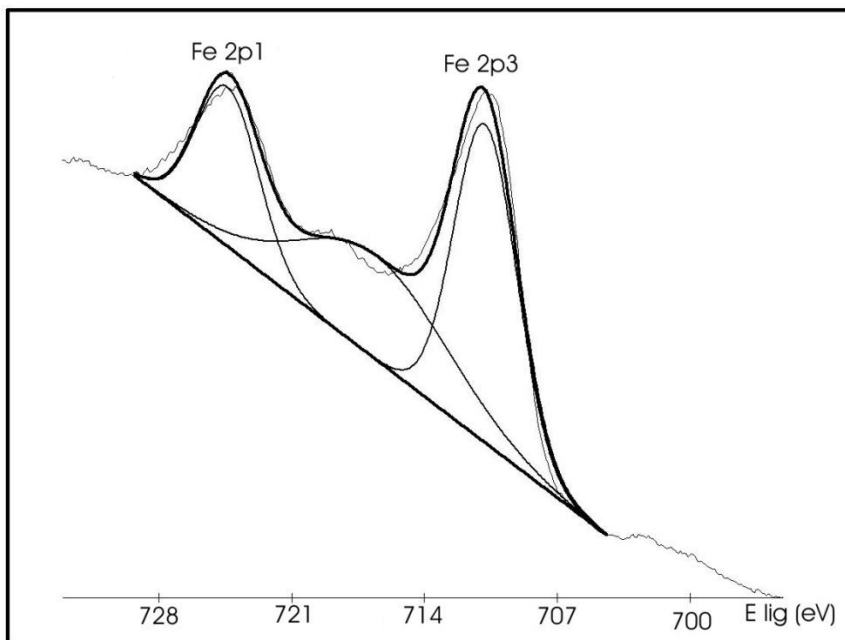


Figura 51. Espectro de XPS do Fe 2p do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,06 (Amostra M06).

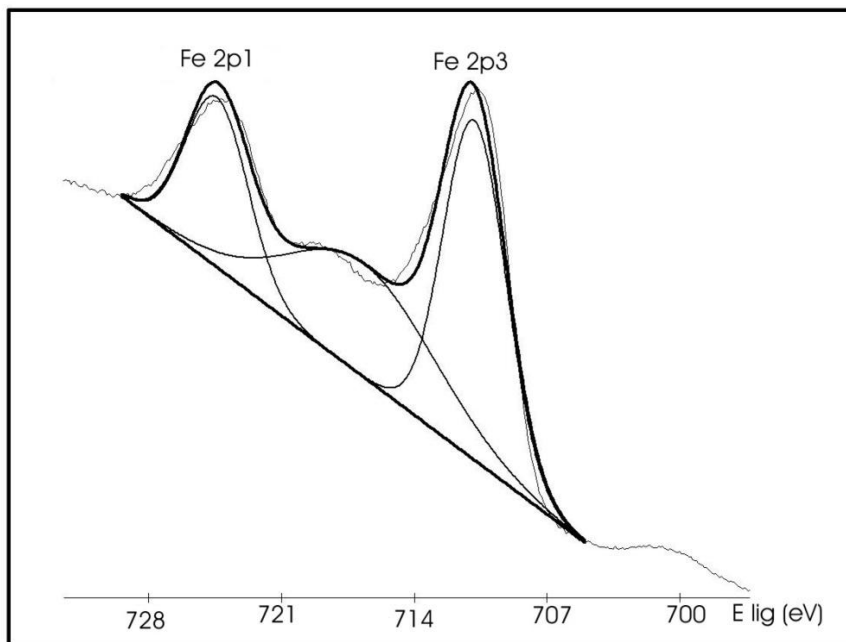


Figura 52. Espectro de XPS do Fe 2p do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,09 (Amostra M09).

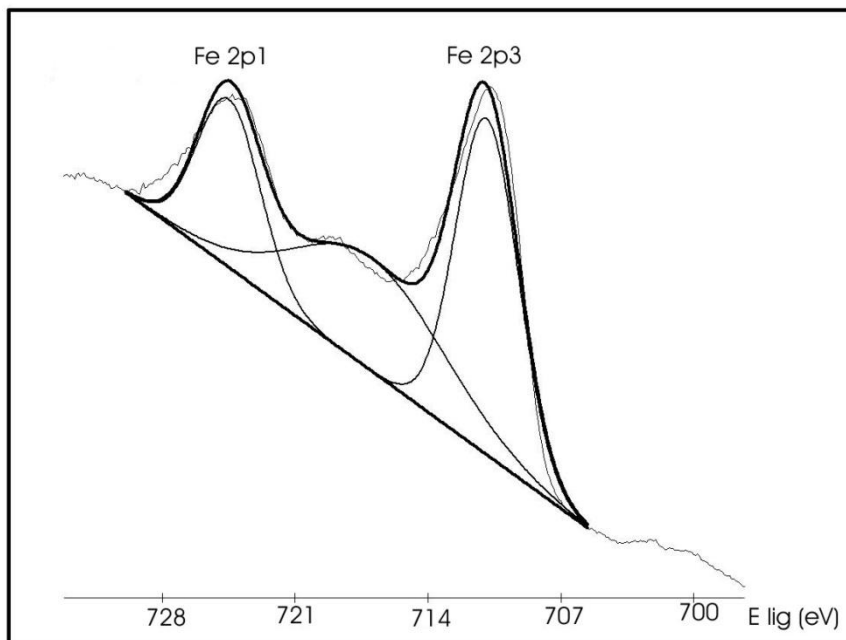


Figura 53. Espectro de XPS do Fe 2p do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,10 (Amostra M10).

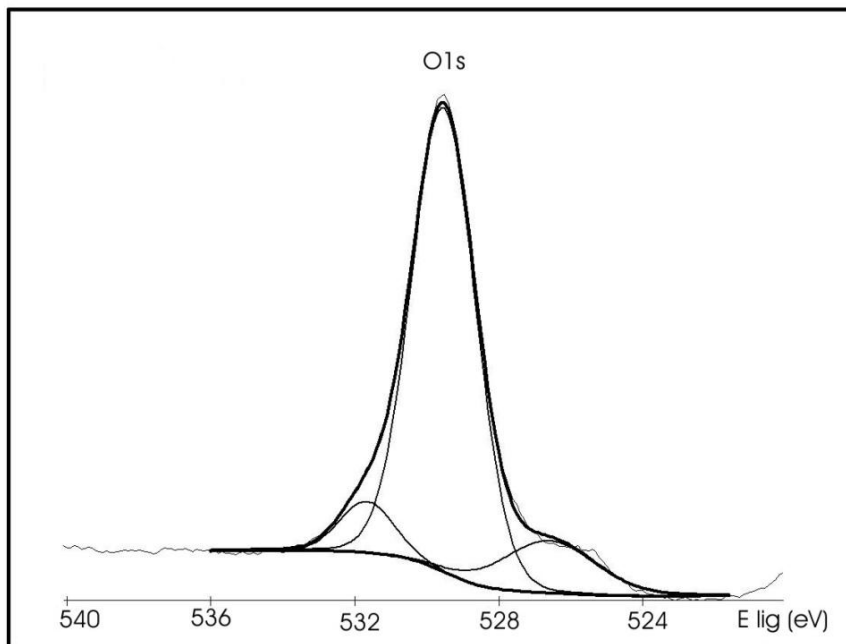


Figura 54. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro puro (Amostra F).

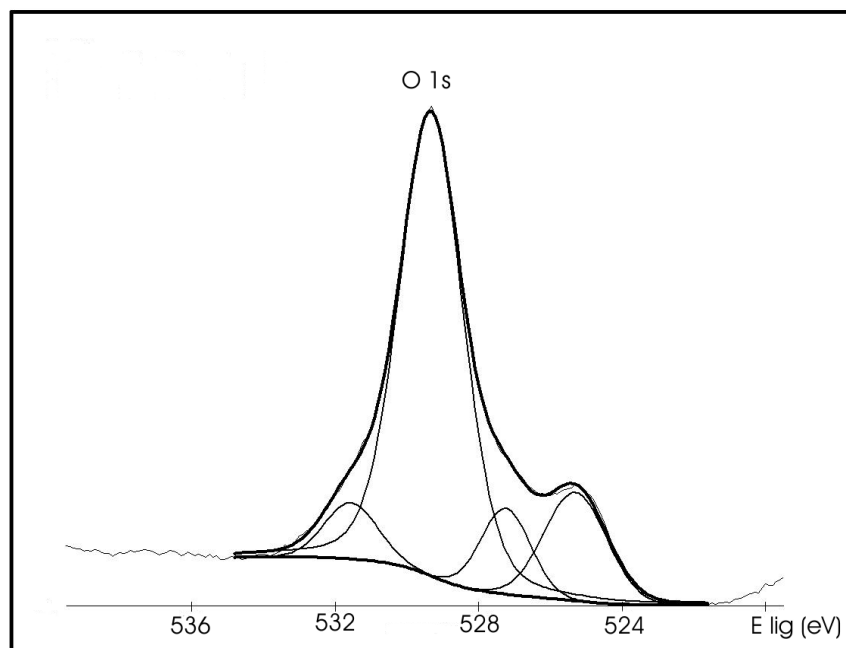


Figura 55. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,01 (Amostra M01).



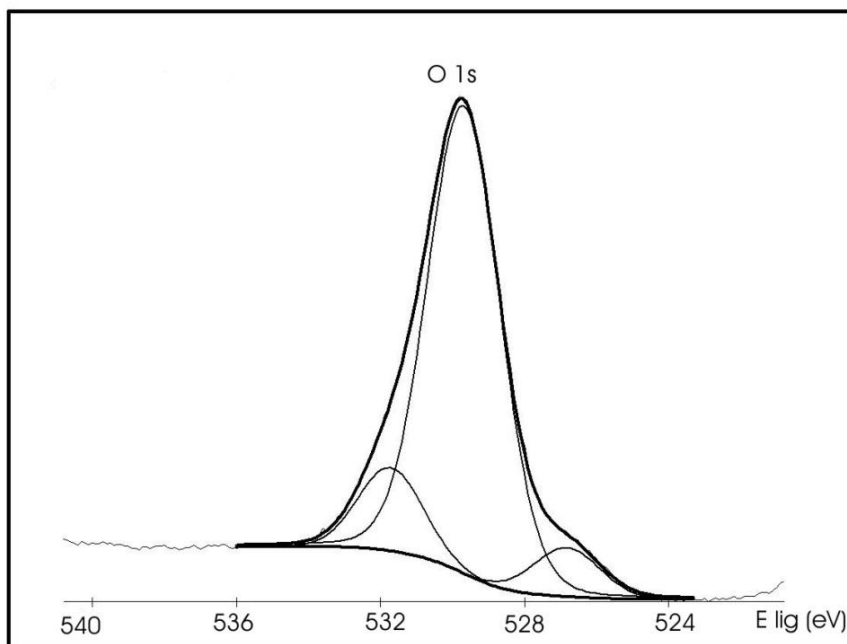


Figura 56. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,03 (Amostra M03).

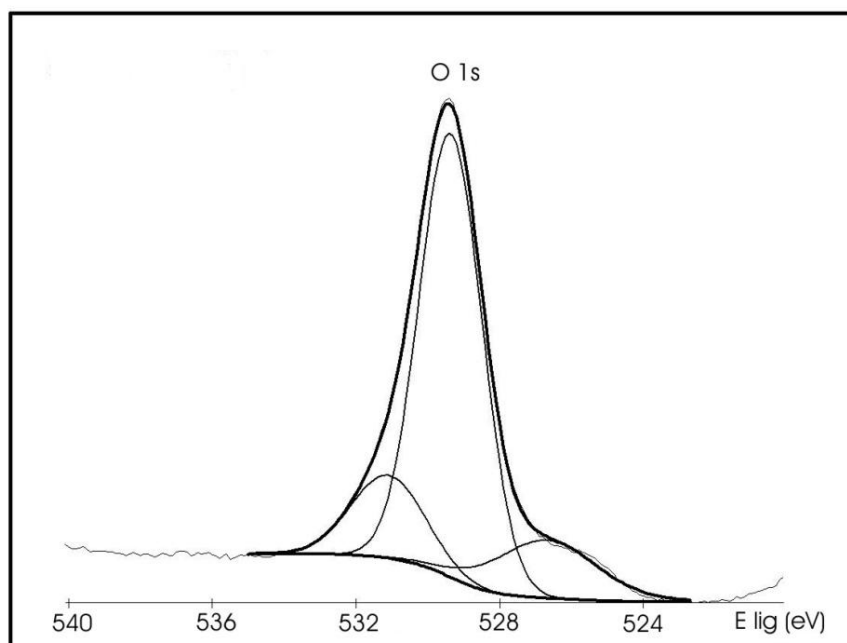


Figura 57. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,06 (Amostra M06).

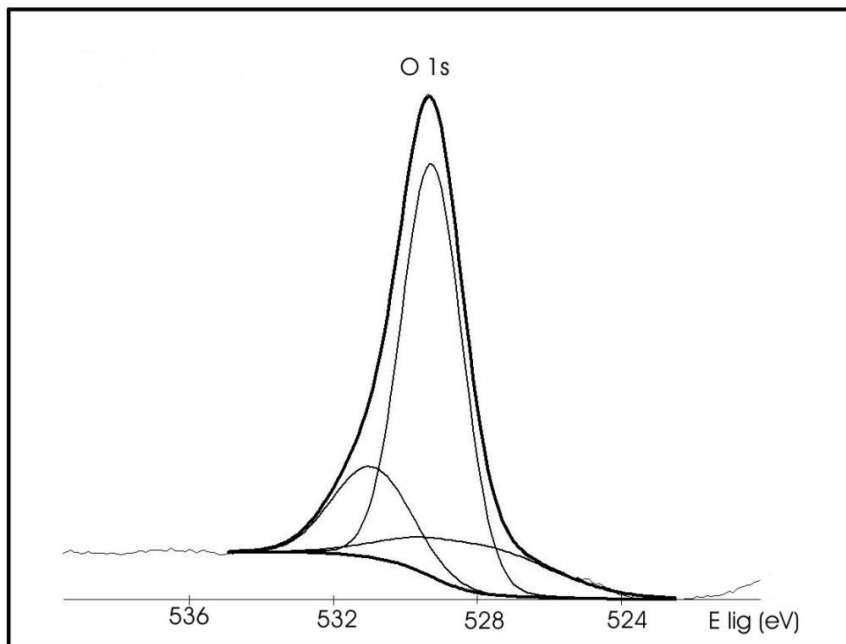


Figura 58. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,09 (Amostra M09).

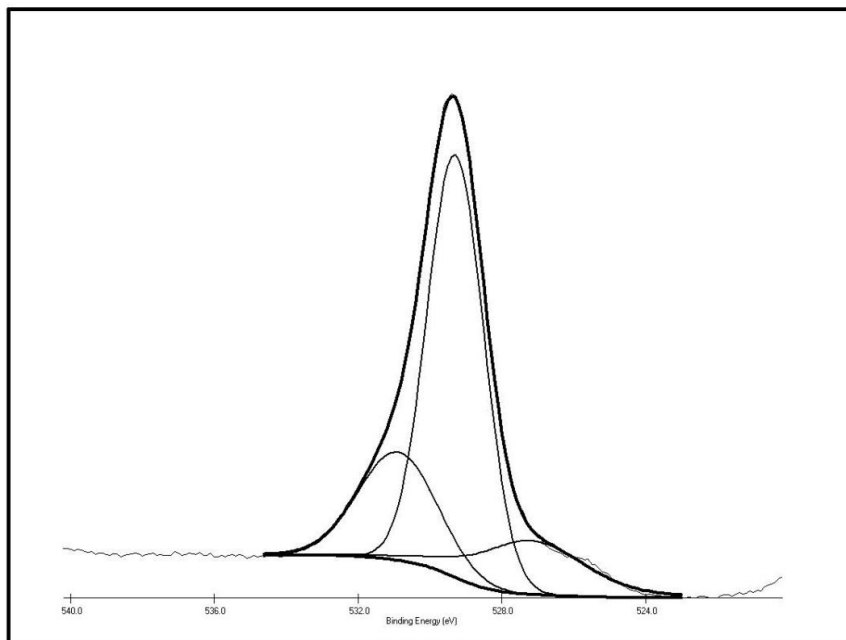


Figura 59. Espectro de XPS do O 1s do óxido de ferro contendo magnésio na razão molar Mg/Fe=0,10 (Amostra M10).

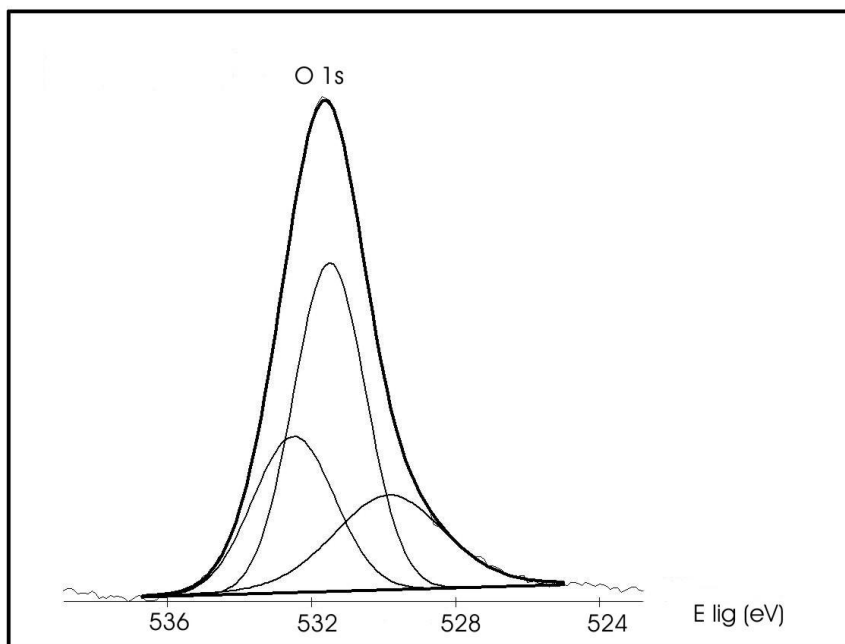


Figura 60. Espectro de XPS do O 1s do óxido de magnésio puro (Amostra M).

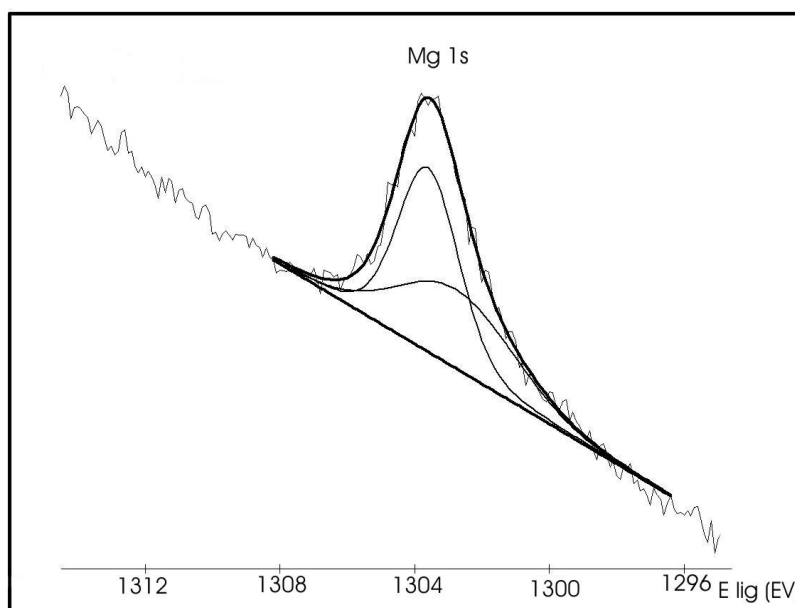


Figura 62. Espectro de XPS do nível Mg 1s do catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio na razão molar Mg/Fe=0,01 (Amostra M01).

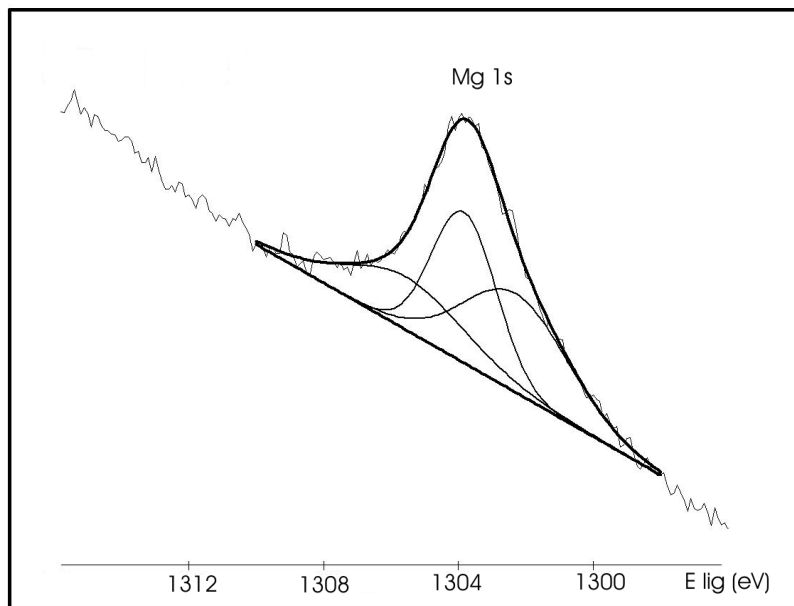


Figura 63. Espectro de XPS do nível Mg 1s do catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio na razão Mg/Fe= 0,03 (Amostra M03).

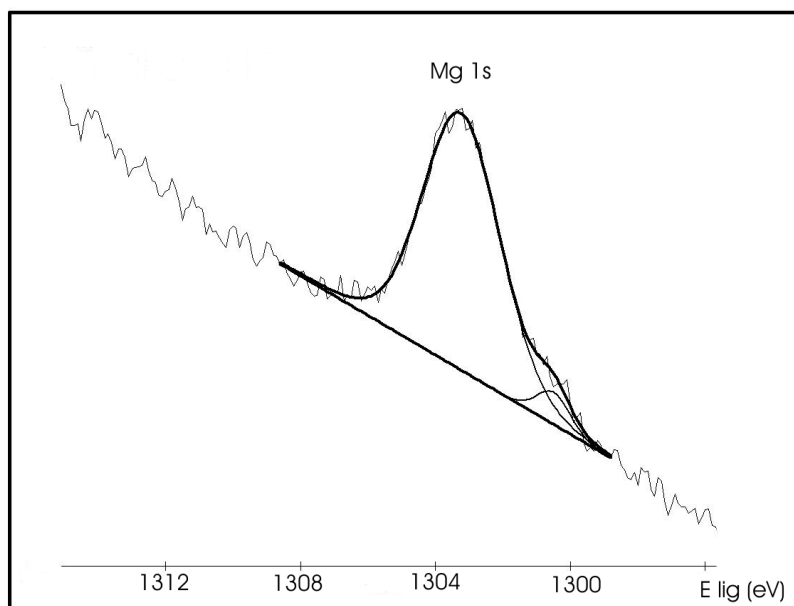


Figura 64. Espectro de XPS do nível Mg 1s do catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio na razão molar Mg/Fe= 0,06 (Amostra M06).

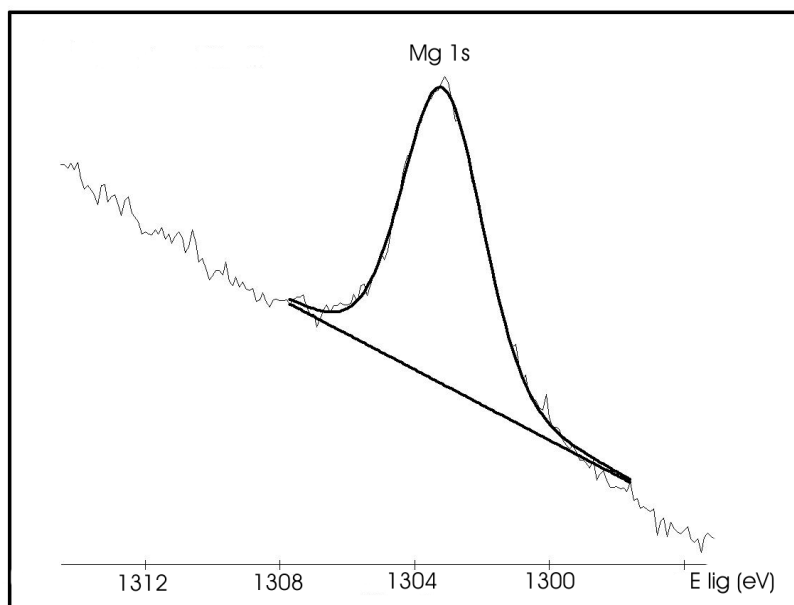


Figura 65. Espectro de XPS do nível Mg 1s do catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio na razão Mg/Fe= 0,09 (Amostra M09).

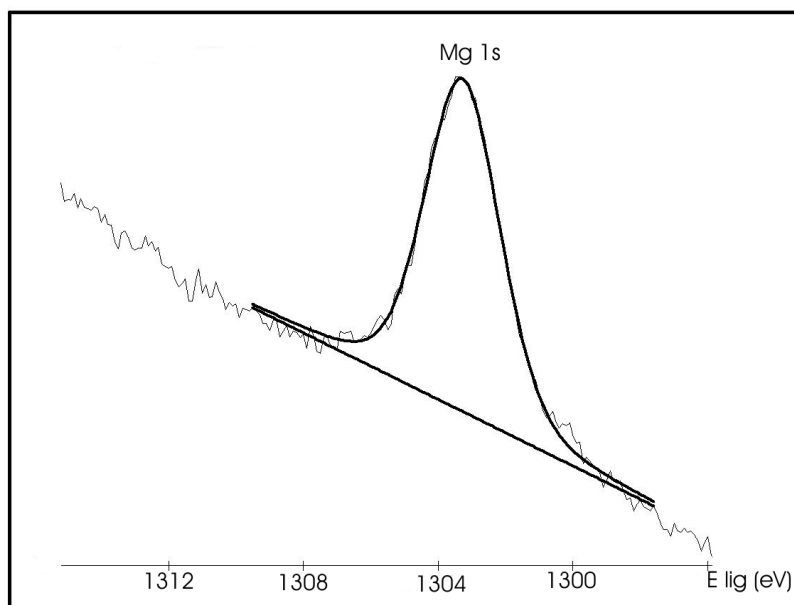


Figura 66. Espectro de XPS do nível Mg 1s do catalisador de óxido de ferro dopado com magnésio na razão Mg/Fe= 0,1 (Amostra M10).