



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

MANUELA DE SANTANA SANTOS

**EFEITO DO LANTÂNIO NAS PROPRIEDADES DE
CATALISADORES DE FERRO PARA A PRODUÇÃO DE
ESTIRENO**

Salvador
2007

MANUELA DE SANTANA SANTOS

**EFEITO DO LANTÂNIO NAS PROPRIEDADES DE
CATALISADORES DE FERRO PARA A PRODUÇÃO DE
ESTIRENO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química.

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

Salvador-Bahia
2007

Santos, Manuela de Santana.

Efeito do lantânio em catalisadores baseados em óxido de ferro para a produção de estireno/Manuela de Santana Santos.--- Salvador: UFBA, 2007.

179f.

Orientador: Pra. Dra. Maria do Carmo Rangel

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. 2007

1. Catálise. 2. Produção de estireno. 3. Catalisador de óxido de ferro. 4. catalisador de óxido de ferro contendo lantânio. I. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

MANUELA DE SANTANA SANTOS

EFEITO DO LANTÂNIO NAS PROPRIEDADES DE
CATALISADORES DE FERRO PARA A PRODUÇÃO DE
ESTIRENO

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Michèle Oberson de Souza _____
Doutora em Química ...,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Rosenira Serpa da Cruz _____
Doutora em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Estadual de Santa Cruz

Maria do Carmo Rangel - Orientadora _____
Doutora em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 29 de outubro de 2007

Santos, M.S.

À minha querida mãe, razão da minha vida e a Deus meu refúgio e
fortaleza.

Elevo os meus olhos para os montes: de onde me virá o socorro? O meu socorro vem do Senhor, que fez o céu e a terra. Não deixará vacilar o teu pé: aquele que te guarda não tosquenejará. Eis que não tosquenejará nem dormirá o guarda de Israel. O Senhor é quem te guarda: o Senhor é a tua sombra à tua direita. O sol não te molestará de dia nem a lua de noite. O Senhor te guardará de todo o mal; Ele guardará a tua alma. O Senhor guardará a tua entrada e a tua saída, desde agora e para sempre.

Salmos 121

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Maria do Carmo Rangel por sua orientação e oportunidades de crescimento intelectual e profissional.

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

Ao Professor Dr. Sérgio Gustavo Marchetti, pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

Aos meus velhos amigos desde a graduação Simone, Laury, Peterson e Nilson.

Aos meus amigos do GECCAT Lílian, Itana, Sirlene, Karla, Adriana Fróes, Marcinha, Cristiane, Joselito, Jessília, Nilo e Guillermo.

Ao meu grande amigo Sérgio Botelho.

Ao meu professor, amigo, conselheiro Alleyrand.

A todos os funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

À CAPES pela bolsa de pesquisa.

RESUMO

Entre os intermediários utilizados na indústria petroquímica, o estireno é um dos mais importantes. Este monômero é empregado na produção de diferentes materiais poliméricos, sendo o poliestireno o mais importante. Desde 1930, a desidrogenação catalítica do etilbenzeno em presença de vapor d'água é mais importante via de produção de estireno. O catalisador clássico, baseado em óxido de ferro contendo potássio e cromo, entretanto, rapidamente desativa com o tempo, causando a necessidade de troca do catalisador a cada um ou dois anos. Como consequência, vários estudos estão sendo conduzidos com o intuito de descobrir dopantes alternativos que possam tornar o catalisador mais estável. Com esse objetivo, investigou-se neste trabalho, o efeito do lantânio e do método de preparação sobre as propriedades catalíticas da hematita.

Amostras com diferentes razões molares ferro/lantânio (5, 10, 15 e 20) foram preparadas através do método sol-gel a partir de nitrato de lantânio, nitrato de ferro e hidróxido de amônio. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, medida de área superficial específica e redução à temperatura programada e avaliados na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Foi observado que as amostras mais ricas em lantânio ($Fe/La = 5$ e 10) se mostraram amorfas aos raios X, mas as outras eram formadas por hematita. Após a reação, detectou-se magnetita, em todas as amostras, hematita e um óxido de ferro e lantânio ($FeLaO_3$). O lantânio evitou a sinterização dos sólidos, mas apenas nos catalisadores novos. Os catalisadores dopados com lantânio se mostraram mais ativos do que a hematita pura e este efeito aumentou com a quantidade de lantânio até o valor de $Fe/La = 10$; quantidades maiores desse dopante diminuiu a atividade. Esta melhoria do catalisador foi atribuída ao papel do lantânio em elevar a atividade intrínseca, assim como em estabilizar as espécies Fe^{+3} , consideradas como a fase ativa. A fim de promover uma melhoria ainda maior desse catalisador, o efeito do tipo do agente precipitante foi também investigado, através da preparação de amostras com carbonato de sódio e potássio e hidróxido de sódio e potássio. Os catalisadores foram caracterizados pelas mesmas técnicas e também por espectroscopia fotoeletrônica de raios X e espectroscopia Mössbauer. O emprego de carbonato de sódio e potássio e hidróxido de sódio e potássio favoreceu a cristalização e a produção de sólidos com baixos valores de área superficial específica; a resistência contra redução aumentou. Também foi observado que sódio e potássio atuaram como promotores estruturais, sendo o potássio o mais eficiente, especialmente quando associado a espécies hidroxilas. O catalisador preparado com carbonato de potássio foi o mais ativo, um fato que foi atribuído à produção de ferrita de potássio na superfície das partículas, responsáveis pelo aumento da atividade dos sítios. O mais eficiente método de preparação desse sólido é a adição dos reagentes sobre a água; através da adição de carbonato de potássio aos nitratos de ferro e lantânio ou vice-versa foram obtidos catalisadores menos ativos. O catalisador foi mais ativo com conversão de 13% quando comparado a uma amostra comercial, que apresentou conversão de 9,0%, então é promissor para aplicação industrial

Palavras-chave: estireno, lantânio, hematita, preparação

ABSTRACT

Among the intermediates used in petrochemical industry, styrene is by far one of the most important. This monomer is used for the production of different polymeric materials, the most important being polystyrene. Since 1930, the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam is the most important route for styrene production. The classical catalyst, based on iron oxide containing potassium and chromium, however, fastly deactivates with time, causing the need of replacing the catalyst each one or two years. As a consequence, several studies have been carried out in recent years aiming to get alternative dopants which could make the catalysts more stable. With this goal in mind, the effect of lanthanum and of the preparation method on the catalytic properties of hematite was investigated in this work.

Samples with different iron to lanthanum molar ratio (5, 10, 15 and 20) were prepared by sol-gel method from lanthanum nitrate, iron nitrate and ammonium hydroxide. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, specific surface area measurements and temperature programmed reduction and evaluated in the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of steam. It was found that the samples richest in lanthanum (Fe/La = 5 and 10) were amorphous to X-ray but the other were made off hematite. After reaction, magnetite, hematite and an iron and lanthanum oxide (FeLaO_3) were detected in all the samples. Lanthanum avoided sintering but only for the fresh catalysts. The lanthanum-doped catalysts were more active than pure hematite and this effect increased with lanthanum amount up to Fe/La = 10; higher amounts of this dopant decreased the activity. This improvement of the catalysts was assigned to the role of lanthanum in increasing the intrinsic activity as well as in stabilizing the Fe^{+3} species, which are supposed to be the active phase. In order to improve this catalyst even more, the effect of the kind of the precipitant agent was also investigated, by preparing samples with sodium and potassium carbonate and sodium and potassium hydroxide. The catalysts were characterized by the same techniques and also by X-ray photoelectron spectroscopy and Mossbauer spectroscopy. The use of sodium and potassium carbonate and hydroxide makes the crystallization easier and favors the production of solids with low specific surface areas; the resistance against reduction increased. It was also found that sodium and potassium were structural promoters, being potassium the most effective one, especially when associated with hydroxide species. The catalyst prepared with potassium carbonate was the most active one and this was assigned to the production of potassium ferrite on the particle surface, responsible for the increase of active sites. The most efficient way to prepare this solid is by adding all reagents to water; by adding potassium carbonate to the iron and lanthanum nitrate or vice-versa less active catalysts were produced. The catalyst was more active (13% of conversion) when compared to the commercial sample which showed 9% of conversion and thus is promising for industrial applications.

Keywords: styrene, lanthanum, hematite, preparation

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1 – Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno na produção de estireno, sobre um catalisador baseado em óxido de ferro, na fase hematita. St e EB representam o estireno e etilbenzeno, respectivamente.....	37
Figura 2 - Estrutura cristalina da fase ferrita de potássio (β - $K_2Fe_{22}O_{34}$). (a) sem cromo; (b) com baixa concentração de cromo; (c) com elevada quantidade de cromo.....	45
Figura 3 - Mecanismo de difusão do íon potássio na estrutura da fase ferrita de potássio (β - $K_2Fe_{22}O_{34}$).....	45
Figura 4 - Representação da formação do sol e, posteriormente, a formação de micelas do gel..	55
Figura 5 – Fluxograma de preparação das amostras de óxido férrico dopads com lantânio.....	60
Figura 6 – Fluxograma de preparação das amostras de óxido férrico dopadas com lantânio obtidas variando a ordem de adição dos reagentes.....	63
Figura 7 – Esquema do teste microcatalítico da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.....	67
Figura 8 - Perfis de difração de raios X das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente).....	68

- Figura 9 – Perfis de difração de raios X das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente). A letra U indica os catalisadores usados após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.....69
- Figura 10 - Perfil de redução à temperatura programada da amostra de óxido de ferro puro (Amostra F).....71
- Figura 11 - Perfil de redução à temperatura programada do óxido de lantânio puro (Amostra L).....72
- Figura 12 - Perfis de redução à temperatura programada das amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente).....73
- Figura 13 - Curva de conversão do etilbenzeno em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.....77
- Figura 14 - Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10 e preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....78
- Figura 15 - Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com

hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados.....80

Figura 16 - Perfis de redução à temperatura programada das amostras com razão molar Fe/La = 10 preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....84

Figura 17 - Espectros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10 preparadas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....86

Figura 18 - Representação do modelo da formação do sólido baseado em hematita e óxido de lantânio (“core” e “shell”).....88

Figura 19 - Espectros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica as amostras após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d’água.....90

Figura 20 - Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie ferro, típico das amostras obtidas. Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio.....93

Figura 21 - Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie lantânio, típico das amostras obtidas. Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio94

Figura 22 - Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie oxigênio, típico das amostras obtidas.

Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio.....95

Figura 23 – Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie sódio, típico das amostras obtidas.

Amostra HN: obtida com hidróxido de sódio.....96

Figura 24 - Curva de conversão em função do tempo dos catalisadores com razão molar Fe/La =

10 e obtidos utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....103

Figura 25 – Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes.

Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio.....105

Figura 26 - Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, após a

desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio.....106

- Figura 27 - Perfis de redução à temperatura programada das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas com carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água; Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio.....109
- Figura 28 - Curva de conversão em função do tempo das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio.....112
- Figura 29 - Esquema ilustrando a ação anti-sinterizante do óxido de lantânio na superfície da hematita.....114

ÍNDICE DE FIGURAS DO ANEXO

Figura 1A - Espectro do nível interno C1s da Amostra FL10 (com razão molar Fé/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).....	149
Figura 2A - Espectro do nível interno O1s da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).....	150
Figura 3A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).....	151
Figura 4A - Espectro do nível interno La3d da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).....	152
Figura 5A - Espectro do nível interno C1s da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	153
Figura 6A - Espectro do nível interno O1s da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	154
Figura 7A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	155

Figura 8A - Espectro do nível interno do C1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).....	156
Figura 9A - Espectro do nível interno do O1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).....	157
Figura 10A - Espectro do nível interno do Na1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).....	158
Figura 11A - Espectro do nível interno do La3d da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).....	159
Figura 12A - Espectro do nível interno do Fe2p da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).....	160
Figura 13A - Espectro do nível interno C1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	161
Figura 14A - Espectro do nível interno O1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	162
Figura 15A - Espectro do nível interno Na1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	163
Figura 16A - Espectro do nível interno Fe2p Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	164

Figura 17A - Espectro do nível interno La3d Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	165
Figura 18A - Espectro co nível interno C1s da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).....	166
Figura 19A - Espectro co nível interno K1s da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).....	167
Figura 20A - Espectro co nível interno O1s da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).....	168
Figura 21A - Espectro co nível interno Fe2p da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).....	169
Figura 22A - Espectro co nível interno La3d da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).....	170
Figura 23A - Espectro do nível interno C1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	171
Figura 24A - Espectro do nível interno O1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	172
Figura 25A - Espectro do nível interno K1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	173

Figura 26A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	174
Figura 27A - Espectro do nível interno La3d da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	175
Figura 28A - Espectro do nível interno C1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).....	176
Figura 29A - Espectro do nível interno O1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).....	177
Figura 30A - Espectro do nível interno Na1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).....	178
Figura 31A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).....	179
Figura 32A - Espectro do nível interno C1s da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	180
Figura 33A - Espectro do nível interno O1s da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	181
Figura 34A - Espectro do nível interno La3d da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	182

Figura 35A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.....	183
Figura 36A - Espectro do nível interno C1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).....	184
Figura 37A - Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).....	185
Figura 38A - Espectro do nível interno K1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).....	186
Figura 39A - Espectro do nível interno O1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).....	187

ÍNDICE DE TABELAS

	Pg.
Tabela 1 – Atuação de promotores em catalisadores baseados em hematita.....	48
Tabela 2 - Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, obtidas com hidróxido de amônio, nas razões molares Fe/La = 5, 10, 15 e 20 (Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20, respectivamente).....	60
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando diversos agentes precipitantes.....	61
Tabela 4 - Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, com razão molar Fe/La = 10 e utilizando carbonato de potássio, como agente precipitante, variando-se a ordem de adição dos reagentes.....	61
Tabela 5 - Fases identificadas nas amostras antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados.....	69
Tabela 6 - Valores de área superficial específica dos sólidos antes (Sg) e após a avaliação catalítica (Sg*). Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro.....	70
Tabela 7 - Temperatura dos picos de redução das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente.....	74
Tabela 8 - Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg*), conversão (C), seletividade a estireno (S _{ES}), benzeno (S _B) e tolueno (S _T) e teor de coque presente nos catalisadores.	

- Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.....75
- Tabela 9 - Fases identificadas nas amostras antes e após avaliação catalítica. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.....81
- Tabela 10 - Valores de área superficial específica dos sólidos antes (Sg) e após a desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água (Sg*) das amostras com razão molar Fe/La = 10 e preparadas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....82
- Tabela 11 - Temperatura dos picos de redução. Amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....85
- Tabela 12 – Parâmetros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....87
- Tabela 13 - Diâmetros médio (d) das partículas das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK:

obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....	88
Tabela 14 - Parâmetros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados.....	91
Tabela 15 - Energias de ligação (eV) do níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio, sódio e oxigênio dos catalisadores. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....	92
Tabela 16 - Razões atômicas das espécies presentes na superfície dos catalisadores. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.....	97
Tabela 17 - Energias de ligação (eV) do níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio, sódio e oxigênio dos catalisadores, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na reação.....	98
Tabela 18 - Razões atômicas das espécies presentes na superfície dos catalisadores após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na reação.....	100

Tabela 19 - Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg*), conversão (C) seletividade a estireno (S_{ES}), benzeno (S_B) e tolueno (S_T) e teor de coque presente nos catalisadores com razão molar Fe/La = 10 e obtidos utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro. Amostra C: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.....101

Tabela 20 - Fases identificadas nas amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas com carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água; Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio.....107

Tabela 21 - Valores de área superficial específica dos sólidos antes (Sg) e após avaliação catalítica (Sg*). Amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, antes da avaliação catalítica. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio.....108

Tabela 22 - Temperatura de redução das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK:

obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio. Amostra

Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.....110

Tabela 23 - Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg*), conversão (C), variação de

conversão (ΔC), seletividade a estireno (S_{ES}), benzeno (S_B) e tolueno (S_t) e teor de

coque presente nos catalisadores com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando

carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, antes da avaliação

catalítica. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água.

Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores

metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre

carbonato de potássio. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita

contendo potássio e cromo.....111

ÍNDICE DE TABELAS DO ANEXO

Tabela 1A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL15 (com razão molar Fe/La = 15).	131
Tabela 2A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas da Amostra FL20 (com razão molar Fe/La = 20).	132
Tabela 3A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL5 (com razão molar Fe/La = 5) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL5U)....	133
Tabela 4A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL10 (com razão molar Fe/La = 10) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL10U).....	134
Tabela 5A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL15 (com razão molar Fe/La = 15) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL15U).....	135
Tabela 6A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL20 (com razão molar Fe/La = 20) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL20U).....	136

Tabela 7A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de sódio).....	137
Tabela 8A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de potássio).....	138
Tabela 9A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de sódio).....	139
Tabela 10A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de potássio)..	140
Tabela 11A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra HNU)....	141
Tabela 12A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra HKU).....	142
Tabela 13A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CNU)....	143
Tabela 14A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CKU).....	144

Tabela 15A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CKM (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos).....	145
Tabela 16A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra MCK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio).....	146
Tabela 17A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CKM (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CKMU).....	147
Tabela 18A - Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra MCK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra MCKU).....	148

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

1.2 Objetivos gerais

1.3 Objetivos específicos

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A importância do estireno

2.2 A produção do estireno

2.2.1 Outras vias de obtenção de estireno

2.2.2 A natureza do catalisador industrial empregado na desidrogenação do etilbenzeno

2.2.3 Catalisadores alternativos para a desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água

2.3 Ocorrência e compostos do ferro

2.4 Ocorrência e compostos do lantânio

2.5 Métodos de preparação de catalisadores mássicos

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais utilizados

3.2 Preparação das amostras

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

3.3.2 Medida de Área Superficial Específica – Método BET

3.3.3 Redução a Temperatura Programada – TPR

3.3.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X – XPS

3.3.5 Espectroscopia Mössbauer

3.3.6 Medida do teor de carbono

3.4 Avaliação catalítica

4 RESULTADOS

4.1 Efeito do teor de lantânio

Santos, M.S.

4.2 Efeito da natureza do agente precipitante

4.3 Efeito do método de preparação

5 DISCUSSÃO

6 CONCLUSÕES

7 PERSPECTIVAS

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

9 ANEXOS

1.0 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O estireno é uma importante matéria prima da industria petroquímica, utilizado na produção de borrachas sintéticas e resinas. Seu principal derivado é o poliestireno, responsável pelo consumo de cerca de 50% da produção anual de estireno [1,2].

Atualmente, o estireno é obtido através da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água e como subproduto da epoxidação de propeno com hidroperóxido de etilbenzeno, sendo o primeiro processo a principal via de obtenção desse monômero [2,3]. As companhias BASF na Alemanha e Dow Química nos Estados Unidos da América foram as pioneiras na implementação do processo comercial, em 1930. Desde então, mais de 90% da produção anual de estireno é obtida através da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água [2].

O processo emprega vapor d'água super aquecido e produz estireno e hidrogênio. A reação é endotérmica e limitada pelo equilíbrio, o que justifica a introdução de vapor superaquecido no sistema que, dentre outras funções, fornece o calor exigido pela reação e desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, através da elevação das pressões parciais dos reagentes [1-3].

Paralelamente à reação principal, ocorrem o craqueamento e a hidrogenólise, responsáveis pela formação de benzeno e eteno além de tolueno e metano, respectivamente. Como o etilbenzeno pode ser obtido através da alquilação do benzeno, este pode ser reaproveitado, mas o tolueno é menos desejado. Devido à presença de metano e vapor d'água no meio reacional, também podem ocorrer as reações de reforma a vapor do metano e a oxidação do monóxido a dióxido de carbono

[1,3].

Industrialmente, a reação de desidrogenação é conduzida adiabaticamente, empregando razão vapor d'água / etilbenzeno igual a 13 e temperaturas que variam entre 530 a 600 °C. Os reatores utilizados são de leito fixo e o fluxo dos reagentes pode ser radial ou axial [3,4]. O catalisador comercial é baseado em óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), contendo óxido de cromo e tipicamente 2% a 7% de óxido de potássio. O óxido de cromo atua como promotor textural, estabilizando a fase ativa da reação, enquanto o potássio eleva a atividade do óxido em mais de uma ordem de grandeza. Esse aumento é decorrente da formação de uma fase cristalográfica composta por ferrita de potássio, considerada fase ativa do catalisador [1-7]. Esses materiais são ativos e seletivos, mas são rapidamente desativados limitando sua vida útil a um ou dois anos [2,7].

Diversos são os fatores que levam à desativação do catalisador como a deposição de coque, redução da fase ativa a magnetita, como mostrado na Equação 1 e perda ou redistribuição de potássio, além de processos de degradação física [4]. Entre eles, a perda ou redistribuição de potássio é a principal causa de desativação irreversível de catalisadores baseados em óxido de ferro. Nas condições da reação, os compostos de potássio são altamente voláteis, sendo transportados pela corrente gasosa para a saída do reator. O vapor d'água, introduzido no meio reacional, exerce o papel de evitar ou dificultar alguns desses fenômenos. Os depósitos carbonáceos, presentes na superfície do catalisador, são constantemente removidos através da oxidação com vapor d'água. Este também reoxida a magnetita a hematita regenerando, assim, a fase ativa do catalisador, além de favorecer a formação de ferrita de potássio. Entretanto, a perda de potássio não é afetada pela presença de vapor [2].



No intuito de evitar a desativação do catalisador por perda de potássio, diversos estudos têm sido conduzidos, para identificar um promotor que possa favorecer a formação da fase ativa e estabilizá-la nas condições da reação. Dentre os metais já estudados pode-se citar o alumínio, magnésio, cério, neodímio, vanádio e outros [8-20]. Recentemente, o manganês tem se mostrado uma opção promissora como agente estabilizante da ferrita de potássio [5].

Outra linha de pesquisa focaliza o desenvolvimento de novas formulações de catalisadores isentos de potássio, que possam se apresentar tão ou mais ativos do que aqueles contendo potássio. Um exemplo são os catalisadores à base de peneiras moleculares do tipo MCM-41 contendo metais de transição [21], óxidos metálicos suportados [22,23] materiais baseados em fosfatos metálicos [24] e argilas pilarizadas à base de ferro [25,26].

No intuito de desenvolver catalisadores tão ativos quanto aqueles baseados em óxido de ferro contendo potássio, foi estudado, na presente dissertação, o efeito do lantânio em catalisadores baseados em óxido de ferro, assim como os efeitos causados por variações no método de obtenção desses sólidos. Espera-se obter materiais que possam apresentar maior estabilidade no meio reacional e atuar sob condições mais severas de operação, ou seja, com razões vapor d'água / etilbenzeno mais baixas reduzindo, assim, os custos na geração de vapor.

OBJETIVOS

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver catalisadores baseados em óxido de ferro contendo lantânio, destinados à produção do monômero estireno, a partir da desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.3.1 Sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores baseados em óxido de ferro contendo diferentes teores de lantânio;

1.3.2 Sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores baseados em óxido de ferro contendo lantânio, utilizando diferentes agentes precipitantes.

1.3.3 Sintetizar, caracterizar e avaliar catalisadores baseados em óxido de ferro contendo lantânio, utilizando diferentes métodos de preparação.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A IMPORTÂNCIA DO ESTIRENO

O monômero estireno, também conhecido como fenil-etileno e vinilbenzeno, possui grande importância na indústria petroquímica, pelo fato de ser o precursor de plásticos e borrachas. Dentre eles, pode-se citar o poliestireno, seu principal derivado, as resinas ABS, a acrilonitrila-butadieno-estireno, as resinas SAN, o estireno-acrolinitrila e as borrachas SBR de estireno-butadieno [27]. As principais características que fazem do estireno um produto de elevado interesse industrial são a capacidade de polimerização e copolimerização. A ativação do grupo vinil, através do anel benzênico, confere estas características ao estireno [27].

A produção comercial de estireno teve início um pouco antes da Segunda Guerra Mundial, mas só ganhou grandes proporções depois que as companhias Dow Chemical e a Badische Anilin-und-Soda Fabrik (BASF) desenvolveram um processo de produção de estireno através da desidrogenação do etilbenzeno [2,27]

Grande parte do estireno produzido mundialmente é utilizado nos mercados da Europa Ocidental e da América do Norte. O mercado asiático também tem apresentado um crescimento representativo nos últimos anos. No Brasil há um déficit de estireno de 100 mil toneladas por ano, provavelmente devido à falta de matéria prima no País. A INNOVA, controlada pela Petrobrás Energia, tem a capacidade de produção de 190 mil toneladas de etilbenzeno, 250 mil de estireno e 120 mil toneladas de poliestireno [28]. A produção mundial desse monômero tem sido

dominada pelas companhias Badger, ABB Lummus Crest, PO/Styrene, Dow Chemical e BASF [29].

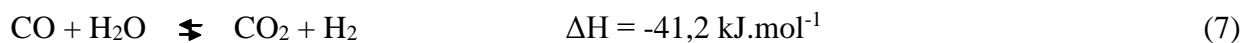
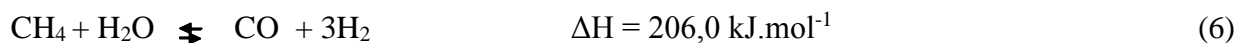
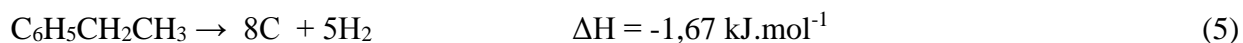
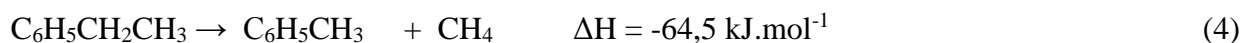
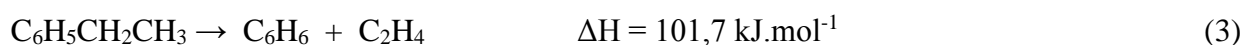
2.2 A PRODUÇÃO DO ESTIRENO

A principal via de obtenção de estireno é a desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água. O processo foi desenvolvido em 1930, independente e simultaneamente pelas empresas BASF e Dow Chemical na Alemanha e nos Estados Unidos da América, respectivamente. Desde então, a reação de desidrogenação do etilbenzeno é responsável pela produção de mais de 90%, cerca de 20×10^6 t/ano, do estireno consumido no mundo [2,27]. O estireno também é obtido como sub-produto da epoxidação de propeno mas, em menor escala, cerca de $1,2 \times 10^6$ t/ano. As empresas ARCO Chemical e Shell são detentoras desse processo [3,27,29].

O processo consiste na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água superaquecido com a produção de estireno e hidrogênio, como mostrado na Equação 2. A reação é um processo endotérmico, consumindo cerca de 117,6 kJ/mol e é favorecida por elevadas temperaturas e baixas pressões, o que justifica a introdução de vapor superaquecido no sistema [1,2,13,27,29]. A reação é limitada pelo equilíbrio, o qual é deslocado pela elevada quantidade de vapor d'água presente no meio reacional. Desse modo, o vapor d'água exerce as funções de introduzir o calor exigido pela reação e de conduzir a produções mais elevadas dos produtos, através da elevação das pressões parciais dos reagentes [1-3,6].



Paralelamente à reação principal de produção de estireno, ocorrem reações secundárias que conduzem à formação de benzeno e eteno, tolueno e metano além de coque, como representado pelas Equações 3, 4 e 5, respectivamente. Devido à presença de vapor d'água e à produção de metano através da Equação 4 também ocorre, no meio reacional, a reação de reforma de metano e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, como mostrado nas Equações 6 e 7 [1,3,13,27,29].



O processo industrial é conduzido adiabática ou isotermicamente, em presença de elevada quantidade de vapor d'água, tipicamente empregando valores de razão molar vapor d'água / etilbenzeno entre 8 e 13. Elevados valores de temperatura, variando entre 530 e 600°C, também são necessários; eles não devem exceder o valor máximo, para evitar a ocorrência de reações de craqueamento. Os reatores utilizados são tipicamente de leito fixo e o fluxo dos reagentes pode ser radial ou axial [27,29].

A reação é conduzida sobre um catalisador baseado em óxido de ferro, na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) contendo promotores, tipicamente óxido de potássio e cromo. O primeiro atua como promotor estrutural, responsável pela elevação da atividade do óxido de ferro em mais de uma ordem de grandeza. O segundo exerce uma função anti-sinterizante e estabilizante da fase ativa do catalisador, considerada como sendo uma ferrita de potássio. Ao longo da reação, o catalisador

sofre diversos processos de desativação, como a deposição de coque e a redução da fase ativa a magnetita. Estes processos são inibidos pela ação oxidante do vapor d'água [4,6,7,12,13,30]

A desidrogenação do etilbenzeno sobre um catalisador baseado em óxido de ferro transcurre através da adsorção de etilbenzeno sobre a superfície do catalisador, como mostrado na Figura 1.

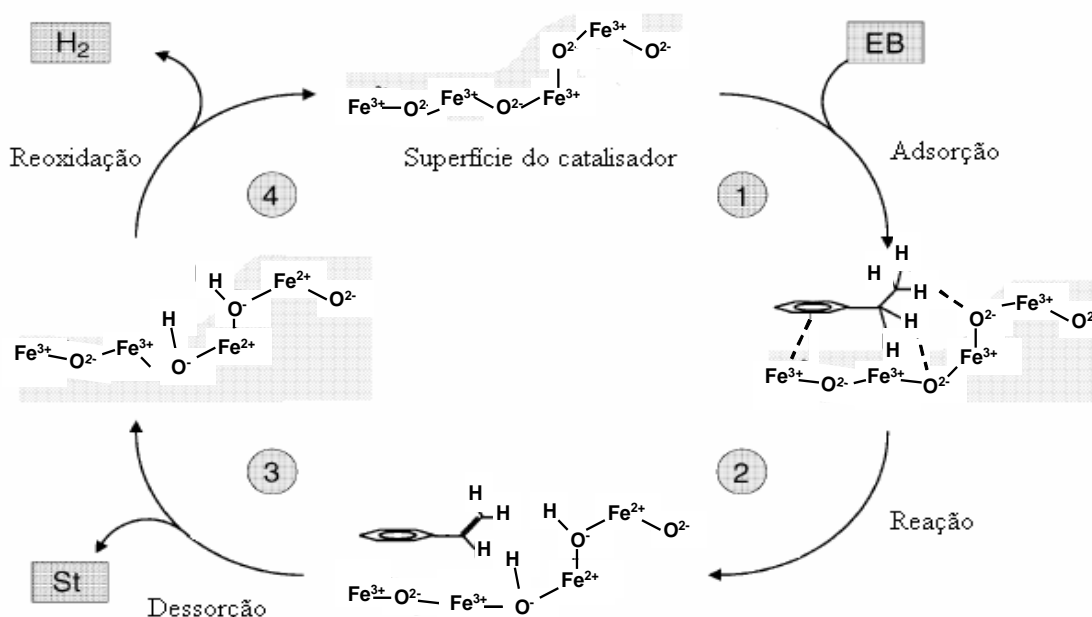


Figura 1. Mecanismo da reação de desidrogenação do etilbenzeno na produção de estireno, sobre um catalisador baseado em óxido de ferro, na fase hematita. St e EB representam o estireno e etilbenzeno, respectivamente [31].

O anel aromático da molécula de etilbenzeno interage com os centros ácidos do catalisador, representados pelos íons férricos, enquanto que os átomos de hidrogênio são atraídos pelos centros básicos, os átomos de oxigênio. Em seguida, ocorre a abstração de dois átomos de hidrogênio do grupo etil, dando origem a um grupo etileno e dois grupos hidroxila na superfície do catalisador. Concomitantemente, ocorre a redução dos íons férricos adjacentes aos átomos de oxigênio responsáveis pela abstração dos dois átomos de hidrogênio. Após a dessorção da

molécula de estireno, dois grupos hidroxila e dois íons ferrosos permanecem no catalisador, o que representa o estado desativado do mesmo, como mostrado na Figura 1 [31].

O mecanismo de transferência de elétrons, responsável pela redução do catalisador, assim como a maneira como a molécula de hidrogênio é desorvida ainda não foi esclarecida. A liberação na forma de água com o consumo de átomos de oxigênio da superfície, seguida pela reoxidação através da adsorção dissociativa de moléculas de água presentes na alimentação é a hipótese mais aceitável [32]. A clivagem homolítica dos grupos hidroxila é pouco provável, devido à elevada força da ligação entre os átomos de oxigênio e hidrogênio [31]. Há indícios de que a clivagem é facilitada pelos elétrons dos íons ferrosos adjacentes aos grupos hidroxila, resultando na liberação de uma molécula de hidrogênio e na regeneração da fase ativa do catalisador [31]. Investigações a respeito de espécies presentes na superfície do catalisador apontaram a existência de uma correlação inversa entre a abundância de grupos hidroxila na superfície e a conversão de etilbenzeno. Desse modo, a geração de hidrogênio deve ser a etapa limitante da reação [31].

2.2.1 OUTRAS VIAS DE OBTENÇÃO DE ESTIRENO

Devido ao elevado consumo de energia na geração de vapor para a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água e à elevada endotermicidade da reação, outros processos de obtenção de estireno têm sido pesquisados. Dentre as novas rotas em estudo pode-se citar a desidrogenação do etilbenzeno seguida de oxidação de hidrogênio, a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, a desidrogenação em reator de membrana e, mais recentemente, foi desenvolvido o processo de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono [3].

A desidrogenação do etilbenzeno seguida de oxidação de hidrogênio é caracterizada pela injeção de oxigênio no efluente ou na corrente de alimentação do reator de desidrogenação. Ele tem a função de oxidar, em parte ou totalmente, o hidrogênio produzido. A injeção de oxigênio supre o calor exigido pela reação de desidrogenação, além de deslocar o equilíbrio para concentrações mais elevadas de estireno, através do consumo de hidrogênio produzido na reação [3].

O processo de oxidação é conduzido sobre um catalisador que deve, entre outras exigências, ser seletivo à oxidação de hidrogênio, não promovendo a oxidação de reagentes e/ou produtos. Dependendo de como for efetuada a introdução de oxigênio no meio reacional, na corrente de alimentação ou no efluente do reator, o catalisador pode ser bifuncional ou monofuncional, respectivamente. No primeiro caso o catalisador terá uma função desidrogenante e uma oxidante e no segundo caso apenas uma função oxidante [3].

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno possui a vantagem de ser uma reação exotérmica, o que gera uma diminuição nos custos de geração de vapor, como mostrado na Equação 8 [3,34].



Paralelamente à reação principal, ocorrem reações de craqueamento e de inserção de oxigênio no etilbenzeno e no estireno, resultando em uma diminuição de seletividade. Para inibir a formação de produtos indesejáveis, e os riscos de formação de mistura inflamável, algumas medidas preventivas são adotadas, tais como conduzir a reação sobre um catalisador moderadamente ácido ou com propriedades redox [3].

O fato dos valores de conversão não excederem 70%, limita a utilização desse processo em escala industrial. Tipicamente, a mistura reacional contém não mais do que 10% de etilbenzeno para evitar a zona de inflamabilidade da mistura reacional [3].

Devido às desvantagens da utilização de oxigênio, outros agentes oxidantes, mais brandos, estão sendo pesquisados a exemplo do óxido de nitrogênio. Ele é um subproduto gerado em plantas industriais de produção de ácido nítrico e da combustão de combustíveis fósseis e biomassa. É considerado um gás estufa mais prejudicial do que o dióxido de carbono, porque possui um tempo de vida de 150 anos [35,36]. Diversos estudos mostraram que o emprego desse reagente na desidrogenação do etilbenzeno conduz a elevados valores de conversão, com valores de seletividade próximos a 90%. O processo é conduzido empregando razões molares óxido de nitrogênio / etilbenzeno = 1 e ainda possui a vantagem de consumir um gás causador do efeito estufa [34,35].

Uma outra tecnologia, proposta para aperfeiçoar a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno, consiste na utilização de membranas, porosas ou não porosas, que têm a função de separar as moléculas de hidrogênio produzidas das demais substâncias presentes no meio reacional. Uma das vantagens no emprego de reatores de membrana, além do aumento da conversão pelo deslocamento do equilíbrio, é a inibição de reações de inserção de oxigênio sem conseqüente perda de seletividade [3].

Nos últimos anos, foi proposta a utilização de dióxido de carbono como um agente oxidante mais brando na reação de desidrogenação do etilbenzeno. Este reagente é também utilizado em reações de oxidação de alcanos, alcenos e álcools; além disso, o oxigênio gerado na sua redução pode participar de reações de oxidação e desidrogenação, simultaneamente [39].

O emprego de dióxido de carbono como agente oxidante apresenta diversas vantagens, em relação ao processo convencional, como a diminuição da temperatura de reação de 630°C para 450°C, além da possibilidade de se empregar uma baixa razão dióxido de carbono / etilbenzeno. Outra vantagem da utilização de dióxido de carbono é que ele conduz a um mecanismo de reação com um valor de energia de ativação mais baixo do que o processo em presença de vapor d'água

[34-36]. Apesar de todas as vantagens do emprego desse novo processo, ainda existe o desafio de se obter um sistema catalítico para essa reação. O catalisador clássico de desidrogenação em presença de vapor não pode ser utilizado nesse processo, pelo fato de ser desativado pelo dióxido de carbono [33]. O desempenho catalítico de diversos sistemas tem sido investigado, incluindo materiais baseados em metais de transição suportados em óxidos inorgânicos tais como alumina e carvões ativos [40-43].

Uma nova tecnologia que está sendo estudada, visando a elevar os valores de conversão da desidrogenação do etilbenzeno, é seu acoplamento a outras reações, como por exemplo, a reação de oxidação do monóxido a dióxido de carbono. Estima-se que a energia necessária para obter estireno é cerca de $1,9 \cdot 10^8$ cal/t, enquanto que no processo comercial chega a $1,5 \cdot 10^9$ cal/t. O fato desse novo processo ser ambientalmente atrativo por consumir um gás estufa, e consumir menos energia, tem atraído a atenção de diversos pesquisadores [44]. Como o catalisador comercial, baseado em óxido de ferro contendo potássio e cromo, não apresenta um bom desempenho em reações acopladas, novos sistemas catalíticos estão sendo pesquisados. Particularmente o óxido de zircônio tem se apresentado promissor para essa reação, o que foi atribuído à natureza básica desse material [44].

2.2.2 A NATUREZA DO CATALISADOR INDUSTRIAL EMPREGADO NA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO

O catalisador comercial utilizado na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água é um sólido baseado em óxido de ferro na fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), contendo óxido de cromo e, tipicamente, 2% a 7% de óxido de potássio. O óxido de cromo atua como promotor

textural, estabilizando a área superficial específica da fase ativa, enquanto que o potássio é um promotor estrutural [1,3,6].

Diversos estudos têm sido conduzidos com o fim de esclarecer a natureza da fase ativa desse catalisador. Investigações utilizando difração de raios X revelaram a presença de uma fase de ferrita de potássio ($K_2Fe_{22}O_{34}$), além de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) no catalisador novo e de magnetita (Fe_3O_4) no catalisador usado [1]. Os resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X também mostraram a presença de ferrita de potássio ($KFeO_2$) na superfície do catalisador nas condições da reação [11,12,33]. Além disso, experimentos de difração de raios X realizados *in situ* e *ex situ*, além de experimentos usando espectroscopia de excitação de transição eletrônica por raios X (EXAFS), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e espectroscopia de raios ultravioleta confirmaram a influência das fases de ferrita de potássio no desempenho do catalisador. Também foi identificada uma pequena quantidade de carbonato de potássio na superfície do catalisador [30,45].

A adição de 10 a 30% de potássio, durante a preparação do catalisador, conduz a uma reação no estado sólido com a conseqüente formação de uma fase baseada em ferrita de potássio, como representado nas Equações 9, 10 e 11 [33].



Alguns autores consideram que o estado ativo do catalisador consiste de duas fases em equilíbrio, como mostrado na Equação 12. O íon potássio, além de fazer parte da constituição da fase ativa, também é encontrado na superfície do catalisador na forma de carbonato ou óxido, desempenhando uma ação de eliminação de coque [30,46-48].



O íon cromo é outro promotor dos catalisadores de desidrogenação do etilbenzeno, que exerce a função de estabilizar a fase ativa do catalisador a (ferrita de potássio) [1,7,12]. Existem diversos estudos a respeito da maneira como o íon cromo atua no catalisador. Investigações empregando um catalisador baseado em ferrita de potássio (β - $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$), com e sem cromo, sugeriram que ele deve ser incorporado à rede da fase [7].

O papel do cromo no aumento da atividade da fase ferrita de potássio foi atribuído à estabilização de íons potássio na rede cristalina do catalisador. A estrutura cristalina da fase ferrita de potássio é mostrada na Figura 2. Ela é formada por íons ferro no estado de oxidação +3 em coordenação tetraédrica (Fe_3) e octaédrica (Fe_1), com estrutura de espinélio, mas com menos que 75% dos íons oxigênio a cada cinco camadas. Os íons oxigênio restantes, formam pilares que separam os “blocos” de espinélio, como mostrado na Figura 2a. Nos espaços entre as camadas são encontrados os íons potássio em três sítios distintos denominados Beevers-Ross (BR), anti-Beevers-Ross (aBR) e mid-oxigênio (mO). Estes sítios estão representados na Figura 3, na qual os círculos pretos representam o local onde está localizado o íon potássio. Ele pode se deslocar dentro da estrutura, sem penetrar na estrutura do espinélio. Porém, a superfície do catalisador pode ser alcançada pelo íon através de sua difusão entre as camadas de espinélio. Este processo está representado pela linha tracejada na Figura 3 [7].

A presença de íons cromo na estrutura da fase ferrita de potássio provoca o deslocamento de íons ferro no estado de oxidação +3 dos sítios octaédricos (Fe_1) para os sítios tetraédricos (Fe_3). Este processo se deve a elevada energia de estabilização do campo cristalino, associada a ocupação de sítios octaédricos por íons cromo +3 quando comparado a ocupação de sítios tetraédricos. Desse modo, os íons ferro são deslocados para os sítios tetraédricos, localizados

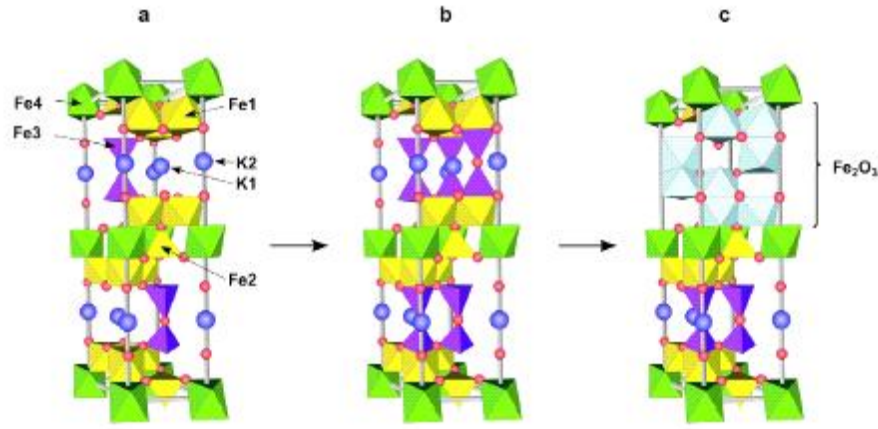


Figura 2: Estrutura cristalina da fase ferrita de potássio ($\beta\text{-K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$). (a) sem cromo; (b) com baixa concentração de cromo; (c) com elevada quantidade de cromo [7].

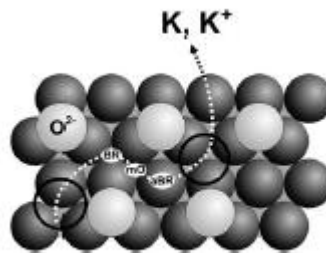


Figura 3: Mecanismo de difusão do íon potássio na estrutura da fase ferrita de potássio ($\beta\text{-K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$) [7].

entre as camadas de espinélio, Figura 2b, resultando na elevação do número de pilares e conseqüentemente dificultando a difusão de íons potássio [7]. A introdução de uma quantidade demasiadamente grande de cromo, tipicamente cerca de 5% provoca a segregação da fase hematita, como mostrado na Figura 2c [7].

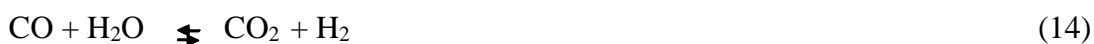
A atuação de outros íons tais como magnésio, alumínio e manganês, também pode ser explicada segundo o mesmo mecanismo de atuação do íon cromo. A única condição é que o

íon deve ser capaz de remover íons ferro dos sítios octaédricos ou de se localizar nos mesmos. O último dependerá, basicamente, da energia de estabilização do campo cristalino e do raio iônico do íon [7].

As condições drásticas de operação da reação de desidrogenação do etilbenzeno fazem com que os catalisadores sofram diversas modificações físicas e químicas, que o levam à sua desativação. Dentre estes, pode-se citar a deposição de coque, a redução da fase ativa e a perda ou redistribuição de potássio [1,2,49]. O último fenômeno é a principal causa de desativação irreversível de catalisadores baseados em ferro. Nas condições da reação utilizando vapor d'água, o potássio, presente na superfície do catalisador, é convertido a hidróxido de potássio que possui uma elevada pressão de vapor, em torno de 0,1mbar [7]. Ele é, então, transportado pela corrente gasosa para a saída do reator. Os gradientes de temperatura são responsáveis pela migração de íons potássio da periferia da partícula do catalisador mais fria, para o centro mais quente, tornando a periferia inativa por falta de potássio e o centro inativo por excesso desse íon [1,2,50].

O aumento da acidez do catalisador é outro problema gerado devido à perda de potássio. A acidez favorece as reações de craqueamento que geram tolueno e benzeno, com conseqüente perda de seletividade [2,49].

A deposição de coque é outro problema dos catalisadores de óxido de ferro. A utilização de elevadas razões vapor d'água/etilbenzeno é uma medida preventiva para reduzir esse fenômeno, através da oxidação de depósitos carbonáceos a monóxido e dióxido de carbono e água, como mostrado nas Equações 13 e 14 [2,49]. Além disso a presença de metais alcalinos na estrutura do catalisador, especificamente o potássio na forma de carbonato ou hidróxido, inibe a deposição de coque, pelo fato destes serem catalisadores de processos de gaseificação [1-3,40].



Diversos estudos mostraram que, durante a reação de desidrogenação, há sempre uma camada de coque na superfície do catalisador, resultante do equilíbrio entre as reações de gaseificação e de deposição de carbono. Condições mais severas de operação, como diminuição ou ausência de vapor d'água no meio reacional, promovem a redução da hematita a ferro metálico com conseqüente elevação da formação de carbono [50]. Este efeito é explicado com base em um mecanismo de formação de uma espécie de carbeto de ferro metaestável, que rapidamente se decompõe, de acordo com a Equação 15 [2].



A redução da fase hematita a magnetita, pela molécula de hidrogênio produzida durante a reação, é outra causa de desativação. Esta reação é inibida através da introdução de elevada quantidade de vapor d'água no meio reacional [2].

2.2.3 CATALISADORES ALTERNATIVOS PARA A DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO COM VAPOR D'ÁGUA

Os catalisadores tradicionais utilizados comercialmente, baseados em óxido de ferro na fase hematita, óxido de cromo e potássio, exibem um alto desempenho na desidrogenação do etilbenzeno, com elevados valores de seletividade a estireno, além de possuírem baixo custo [1]. Entretanto, sua utilização exige que sejam empregadas condições operacionais drásticas, por exemplo elevadas temperaturas e razões vapor d'água e etilbenzeno. Ambas as condições são responsáveis pela elevação do custo de operação, mas são indispensáveis quando são utilizados catalisadores baseados em óxido de ferro. Estes materiais não apresentam significativa atividade quando são empregadas temperaturas mais baixas que 530°C e o vapor d'água é responsável em

manter a fase ativa do catalisador (hematita) e evitar a deposição de coque. Além disso, esses materiais são rapidamente desativados devido à saída de íons potássio da estrutura do catalisador, o que representa a maior desvantagem na utilização desses materiais.

Grande parte das pesquisas enfoca a busca por novos materiais que possam atuar cataliticamente tanto quanto os óxidos de ferro, ou ainda, superá-los. Outra linha de pesquisa visa a descobrir materiais promotores que exerçam uma ação estabilizadora nos íons potássio.

Diversos são os materiais que já foram estudados e apresentaram algum tipo de ação promotora em catalisadores baseados em óxido de ferro como mostra a Tabela 1. Dentre eles, pode-se citar os óxidos de magnésio, titânio, vanádio, manganês, cério, molibdênio, neodímio, alumínio e berílio, dentre outros [5,8,9,11,13,14-23].

Tabela 1. Atuação de promotores em catalisadores baseados em hematita [5,8,9,11,13,14-23].

Promotores	Efeitos
Óxidos de titânio, cério e vanádio	Ação estrutural modificador da natureza química. Favorece a formação da fase ferrita de potássio
Óxido de manganês	Atua estabilizando a fase ferrita de potássio
Óxido de neodímio	Estabiliza as espécies Fe^{+3} quando empregado razão molar Nd/Fe = 0,20 e eleva a atividade intrínseca sendo um promotor estrutural. É também um promotor textural.
Óxido de berílio	É promotor textural e estrutural
Óxido de alumínio	É promotor estrutural e textural
Óxido de zinco	Atua como promotor estrutural. Estabiliza as espécies Fe^{+3} .

A ação promotora dos óxidos de titânio, cério e vanádio foram estudados em um catalisador comercial contendo 87% de óxido férrico, 10% de óxido de potássio e 3% de óxido de cromo. Foi introduzido, na formulação do catalisador, 3% dos dopantes com correspondente diminuição do conteúdo de ferro [13]. Os resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X mostraram a

presença de espécies de ferro no estado de oxidação +2, nos catalisadores promovidos, e de ferro +3 no catalisador sem promotores. Esse fato indica o envolvimento de espécies de ferro em um mecanismo redox, afetando a configuração estrutural de espécies na superfície e, conseqüentemente, a atividade catalítica [13]. Uma possível reação no estado sólido, responsável pela formação da espécie ferrita de potássio, fase ativa na reação, foi proposta pelos autores. As reações estão representadas nas Equações 16 a 18 [13].



O mais alto desempenho catalítico foi observado com o catalisador promovido com óxido de vanádio seguido daquele promovido com cério. A adição de óxido de titânio e de cério, à formulação do catalisador comercial, também gerou um catalisador bastante promissor. A ação promotora dos íons cério, vanádio e titânio foi atribuída a um efeito estrutural, modificador da natureza química e do tipo de sítios ativos presentes no catalisador comercial, a exemplo da formação da fase ferrita de potássio [13].

O papel do íon manganês na atividade de catalisadores baseados óxido de ferro contendo 5% de óxido de potássio também foi estudado [5]. Diferentemente dos íons cério, titânio e vanádio, o íon manganês não contribui diretamente para a formação da fase ativa na superfície do catalisador. Ele tende a se localizar na superfície do sólido após a calcinação e migrar para o interior do sólido durante avaliação catalítica. O íon manganês atua estabilizando a fase ferrita de potássio, evitando a sua pirólise com conseqüente formação de hidróxido de potássio, além de evitar a deposição de coque [5].

O neodímio é outro metal que atua como promotor em catalisadores baseados em óxido de ferro para aplicação na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. De acordo

com trabalho anterior [14], em baixa concentração ele facilita a redução da hematita, enquanto que, quando presente em teores mais elevados ($Nd/Fe = 0,20$) dificulta o processo de redução estabilizando a fase ativa na reação. Também foi detectada uma ação textural desse metal na hematita, como consequência de tensões geradas na rede do óxido de ferro com formação de partículas pequenas. Além disso, o neodímio promoveu uma elevação na atividade intrínseca dos catalisadores, atuando também como um promotor estrutural [14].

Efeitos semelhantes são provocados pelo berílio. Nesse caso, foi investigada a influência da natureza dos sais dos precursores utilizados (nitrato ou sulfato de ferro e de berílio), além da temperatura de calcinação [15]. Foi observada uma dependência entre as propriedades da hematita, incluindo o seu desempenho catalítico, com a natureza do material de partida e a quantidade de dopante. A área superficial específica da hematita foi aumentada devido à presença desse dopante e ao emprego do precursor sulfato de ferro. Por outro lado, a atividade catalítica foi sensível apenas à presença de berílio e não foi observada influência da natureza do precursor empregado.

O alumínio também mostrou ser um dopante eficiente. Em estudos empregando-se sais precursores de cloreto, sulfato e nitrato de ferro [16,17], observou-se uma ação textural desse metal na hematita, sobretudo nas amostras obtidas com nitrato de ferro, que apresentaram uma área superficial específica mais elevada. Segundo os autores, o alumínio também atua como promotor estrutural e esse efeito é intensificado quando se utiliza cloreto de ferro como sal precursor [16,17].

Do mesmo modo, o zinco se mostrou um promotor eficiente em catalisadores baseados em hematita para a produção de estireno. Sua ação está associada a um efeito promotor estrutural, através da estabilização das espécies Fe^{+3} , ativas na reação [18].

Outros trabalhos focalizam a substituição dos catalisadores clássicos baseados em hematita, contendo promotores por materiais alternativos. Desse modo, pode-se citar o emprego de catalisadores de cobre suportado em carvão ativado. Observou-se que, nos sólidos com baixos teores do metal, houve uma forte interação das espécies metálicas na superfície do carvão, causando uma elevação na conversão e na seletividade a estireno [19].

Materiais do tipo MCM-41 e ZSM-5 contendo ferro suportado também se mostraram ativos na desidrogenação do etilbenzeno, sendo a zeólita ZSM-5 mais ativa do que o material mesoporoso, devido à sua habilidade em estabilizar as espécies Fe^{+3} em sua superfície [20].

2.3 OCORRÊNCIA E COMPOSTOS DE FERRO

O átomo de ferro possui número e massa atômica iguais a 26 e 55,84, respectivamente. Sua configuração eletrônica é $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ [51].

O elemento químico ferro é conhecido desde a época pré-histórica, sendo o principal constituinte do núcleo da Terra. Cerca de 0,5% do solo lunar é também constituído por ferro [51].

O ferro ocupa a quarta colocação em abundância, como elemento, e a segunda colocação na forma de metálica. Ele é encontrado nas formas de óxido e carbonato sendo os principais a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4), a limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a siderita (FeCO_3). Além da forma alfa, chamada hematita, o óxido férrico também se apresenta na forma gama. A primeira pode ser obtida através da precipitação do íon férrico em meio alcalino, com a produção de hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e um óxido hidróxido de ferro ($\text{FeO}(\text{OH})$); a fase hematita é formada após aquecimento a 200°C [48]. Este material é utilizado como pigmento, na preparação de ferritas e no polimento de jóias. A forma gama do óxido férrico ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é metastável e pode ser

obtida através da oxidação da magnetita. Este sólido é utilizado na produção de fitas de gravação magnética [51].

As ferritas de ferro são óxidos mistos que possuem grande importância tecnológica e são obtidas através do aquecimento do respectivo carbonato metálico, formando estruturas que podem adotar um arranjo de espinélio normal ou inverso [52].

2.4 OCORRÊNCIA E COMPOSTOS DE LANTÂNIO

O lantânio é considerado um integrante do grupo das terras raras, devido à dificuldade em separá-lo dos outros integrantes do grupo. O lantânio é encontrado associado com lantanídeos do grupo do cério em minerais como a monazita ($M^{+3}PO_4$) e bastnaesita ($M^{+3}CO_3F$), devido à similaridade entre os raios iônicos dos elementos desse grupo [52].

O lantânio é um metal que possui número atômico e massa atômica iguais a 57 e 138,91 respectivamente. Sua configuração eletrônica é $[Xe]5d^16s^2$ e sua química é considerada atípica, quando comparada com a dos outros metais de transição [49]. Ele reduz a água com liberação de hidrogênio e se dissolve em ácidos minerais com formação de sais solúveis [52]. A utilização do lantânio não é muito ampla; ele é empregado como aditivo em lentes ópticas de alta qualidade, por conferir a estas um elevado índice de refração. Recentemente, ele tem sido proposto como suporte e promotor promissores em diversos sistemas catalíticos [53,54].

2.5 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MÁSSICOS

Somente a partir de 1970, foi que a pesquisa sobre os métodos de preparação de catalisadores heterogêneos passou a ser considerada como ciência. Anteriormente a essa década, ela era

considerada como uma prática alquimista, totalmente separada das outras ciências, tais como a química analítica, química do estado sólido e a espectroscopia [55,56].

Atualmente, a prática de preparação de catalisadores heterogêneos tem ganhado grande atenção, devido à influência que as diferentes técnicas exercem sobre as propriedades dos materiais catalíticos gerados. Variáveis como pH, natureza e concentração do agente precipitante, temperatura e seqüência de adição de reagentes, dentre outras, são rigorosamente controladas para que sejam obtidos materiais com propriedades bem definidas [55,56].

Ao planejar a metodologia de obtenção de um determinado material deve-se, inicialmente, escolher o método que será empregado para a formação das partículas do sólido. O método geralmente empregado é de precipitação, que se baseia na formação de um precipitado, um gel ou de um precipitado floculento, chamados precursores, a partir de uma solução líquida [57].

Na precipitação de um sólido cristalino, ocorrem as etapas de supersaturação, nucleação e crescimento. A supersaturação é atingida por meio de alguma alteração de temperatura, evaporação de solvente ou adição de alguma substância ácida ou básica. A etapa de formação da fase sólida se inicia, então, por meio da produção de partículas pequenas, que então se aglomeram com a conseqüente formação de partículas maiores [57]. Nesse método, hidróxidos e carbonato são os agentes precipitantes mais utilizados, devido a sua baixa solubilidade, fácil decomposição e baixa toxidez [58]

O método sol-gel é uma metodologia de precipitação amplamente empregada na obtenção de catalisadores heterogêneos. Ele se baseia na transformação de soluções dos precursores do sólido em um precursor sólido hidratado, chamado hidrogel [57]. A obtenção de materiais com propriedades estruturais e texturais, homogeneidade e composição controladas faz com que a utilização desse método seja preferível, ao emprego do método de precipitação [57,59].

O processo de preparação do precursor gel, se inicia com a formação de um hidrogel, por meio da adição de uma solução do correspondente sal metálico a uma base ou ácido, para que ocorram as reações de hidrólise e condensação. Nesse ponto, ocorrem sucessivas reações de adição ou substituição nucleofílica, dependendo da coordenação do átomo metálico central [57,59]. As Equações 19 e 20 representam as reações de substituição e condensação, respectivamente.



X pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo alquil, R. Essa etapa é a que determina a natureza e a estrutura do produto final. A solução coloidal hidrofílica resultante é formada por micelas que se repelem devido à igualdade das cargas presentes em sua superfície e na solução presente nas vizinhanças como mostrado na Figura 4. O produto final é um polímero metaestável, de estrutura aberta, cujas unidades primárias são mantidas por ligações químicas ou ligações de hidrogênio ou, ainda, forças de van der Waals. A homogeneidade do hidrogel depende de alguns fatores, tais como a solubilidade dos reagentes no solvente utilizado, a temperatura, o pH e a seqüência de adição dos reagentes [54].

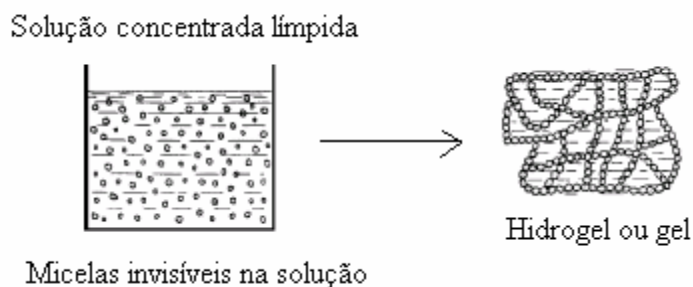


Figura 4: Representação da formação do sol e, posteriormente, a formação de micelas do gel [57].

A temperatura influencia na solubilidade dos precipitados, pelo fato de geralmente haver algum evento térmico na dissolução da maioria dos sais. Substâncias salinas que se dissolvem com liberação de calor são negativamente afetadas por elevação de temperatura da mesma maneira

que substâncias salinas que absorvem calor são afetadas negativamente por diminuição de temperatura [52]. A diminuição da solubilidade dos sais provocará uma variação no produto das espécies iônicas no meio e conseqüentemente no produto de solubilidade do precipitado, K_{ps} .

O pH do meio reacional é essencial na obtenção do material de interesse. Em ensaios empregando hidróxidos como agente precipitante, a concentração necessária para provocar a precipitação do íon de interesse, pode ser calculada através do produto de solubilidades do respectivo hidróxido em questão e, posteriormente, o valor do pH é obtido através da Equação 21 [60].

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (20}^\circ\text{C)} \quad (21)$$

Através desses cálculos é obtido um valor teórico de pH, necessário para se obter a precipitação de um determinado íon metálico. Entretanto, geralmente é empregado um valor superior ao teórico para que a precipitação seja completa. Esse aumento não deve ser demasiadamente grande, pois pode haver a dissolução do precipitado, devido ao caráter anfótero de alguns hidróxidos metálicos [60].

A preparação de sólidos empregando o método sol-gel pode ser conduzida em meio ácido ou em meio básico, dependendo do tipo de material que se deseja obter. Em meio ácido, a reação de hidrólise ocorre rapidamente, com o deslocamento de grupos OR, por meio de uma substituição nucleofílica do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. As partículas obtidas por esse método são uniformes, com tamanhos variando de 0,5 a 3,0 nm. Em meio básico, a reação de hidrólise é bastante lenta e segue um mecanismo do tipo nucleofílico bimolecular. As partículas obtidas por esse método possuem um tamanho de aproximadamente 1nm e crescem no decorrer da síntese. O gel resultante possui uma estrutura meso ou macroporosa [59].

A ordem da adição dos reagentes tem grande influência, em um fenômeno chamado adsorção interna, que consiste na oclusão de íons no interior das partículas do precipitado [60]. Durante a

adição de agente precipitante, a uma solução de sais metálicos, são formadas partículas de dimensões coloidais que crescem no decorrer da precipitação. Durante esse crescimento, camadas de precipitado de constituição variável são depositadas umas sobre as outras, formando assim um sólido de natureza não homogênea. No entanto, quando a ordem de adição dos reagentes é modificada, a natureza do precipitado depositado também é alterada. Se, por exemplo, o agente precipitante for adicionado a uma solução de sais metálicos, o precipitado se formará em um ambiente com excesso de íon metálicos que serão adsorvidos pelo precipitado. Essas espécies carregadas positivamente, atrairão as espécies carregadas negativamente presentes no meio. Se a ordem de adição for invertida, a superfície do precipitado ficará saturada com íons carregados negativamente, que tenderão a atrair as espécies de carregadas positivamente [60].

A possibilidade de obter sólidos com elevado valor de área superficial específica, com composição homogênea e porosidade controlada, faz com que o método sol-gel seja amplamente empregado na síntese de materiais micro e mesoporosos.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 REAGENTES

- Nitrato de ferro III, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 98%)
- Nitrato de lantânio, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec 99%)
- Hidróxido de amônio, NH_4OH (Synth 28%)
- Hidróxido de sódio, NaOH (Vetec)
- Hidróxido de potássio, KOH (Vetec)
- Carbonato de sódio, Na_2CO_3 (Vetec)
- Carbonato de potássio, (K_2CO_3) (Vetec)

3.1.2 GASES

- Nitrogênio AGA, 99,999%;
- Nitrogênio AGA, 99,995%;
- Hidrogênio AGA, 99,995%;
- Ar sintético 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 DAS AMOSTRAS

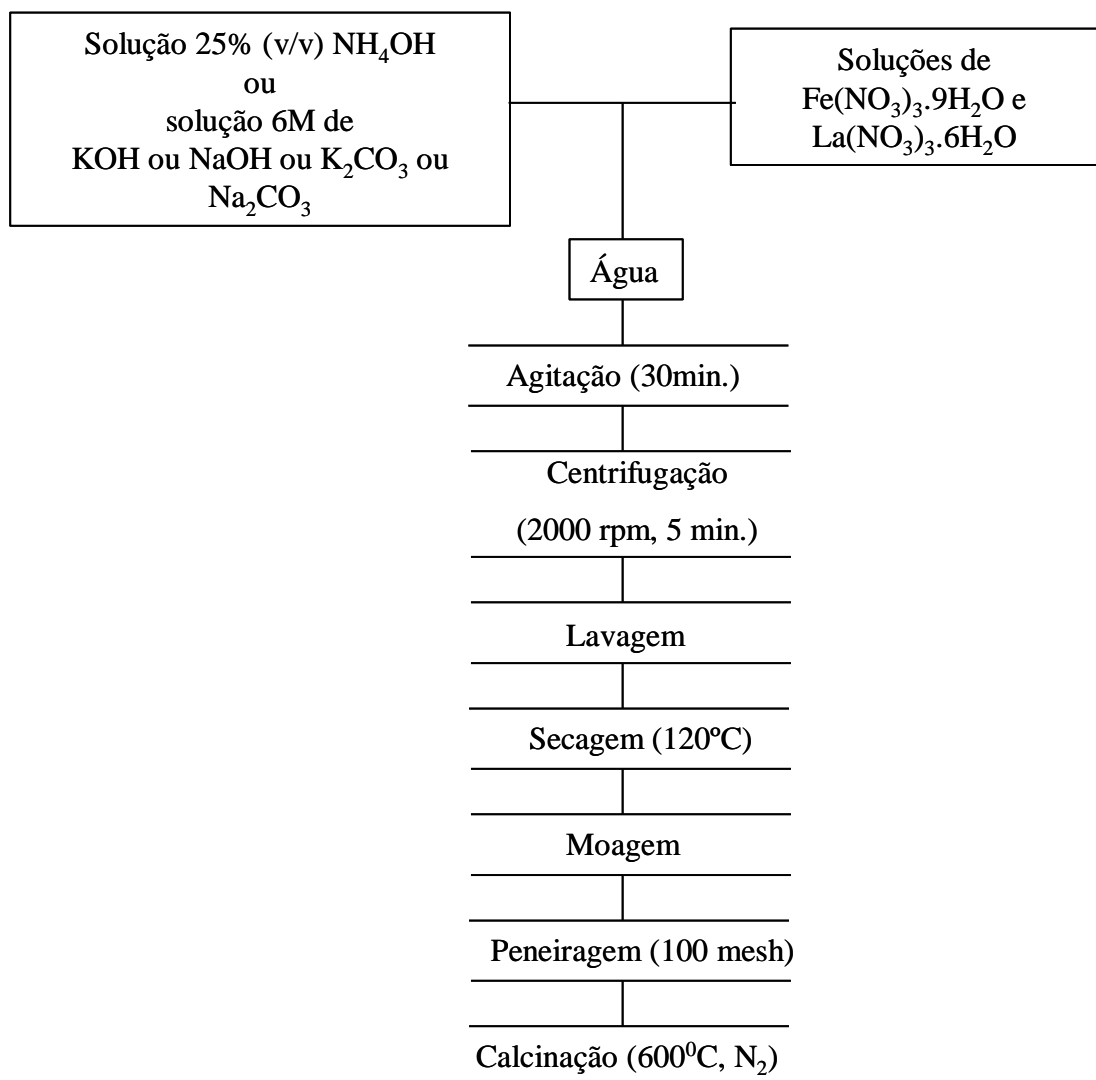
As amostras baseadas em óxido de ferro contendo lantânio foram obtidas através do método sol – gel. Foram preparadas amostras com diferentes razões molares Fe/La, utilizando soluções de nitrato férrico, nitrato de lantânio e hidróxido de amônio 28% (v/v) como agente precipitante.

A amostra com razão molar Fe/La = 10 foi obtida através da adição, através de uma bomba peristáltica, de 250 mL de solução de nitrato férrico (1 mol.L^{-1}) e de lantânio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), além de 250 mL de solução de hidróxido de amônio (28%), a um béquer contendo água sob constante agitação à temperatura ambiente. Ao final da precipitação, foi obtido um valor de pH igual a 10. Após a adição completa dos reagentes, o sistema foi mantido sob agitação por 30 min e, então, centrifugado (2000 rpm, 4 min), obtendo-se um gel. Este foi lavado com água e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até que não fosse mais detectado a presença de íons nitrato no sobrenadante. Para isso, foram realizados testes para identificação de nitrato, adicionando-se 1 mL de ácido sulfúrico, concentrado, a cerca de 10 mL do sobrenadante. A formação de anel castanho, correspondente ao complexo $[\text{Fe}(\text{NO}_3)^{+2}]$, evidenciava a presença de íons nitrato na amostra, após a adição, gota a gota, de uma solução de sulfato ferroso. O gel foi, então, seco em estufa por 24 h, passado em moinho de rolos e peneirado em 100 mesh. Em seguida, foi calcinado sob atmosfera de nitrogênio por 2h a 600°C , dando origem à Amostra FL10 (razão molar Fe/La = 10). O mesmo procedimento experimental foi empregado na obtenção das amostras com razão molar Fe/La = 5, 15 e 20, Amostras FL5, FL15 e FL20 respectivamente, como resumido na Tabela 2. A Figura 5 mostra um fluxograma de preparação das amostras.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, obtidas com hidróxido de amônio, nas razões molares Fe/La = 5, 10, 15 e 20 (Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20, respectivamente).

Amostras	FL5	FL10	FL15	FL20
Fe/La	5	10	15	20

Figura 5. Fluxograma de preparação das amostras de óxido férrico dopadas com lantânio.



Com a finalidade de otimizar o método de obtenção desses sólidos, foi investigado o efeito da substituição de hidróxido de amônio por outros agentes precipitantes, tais como hidróxido de

sódio e de potássio e carbonato de sódio e de potássio, empregando o catalisador que apresentou o melhor desempenho, que foi identificada como sendo a Amostra FL10 (razão molar Fe/La = 10).

Os catalisadores foram obtidos através do mesmo procedimento experimental, substituindo a solução de hidróxido de amônio por 250 mL da solução do agente precipitante em uma concentração 6 mol.L⁻¹ (Figura 5). Durante a síntese dos sólidos empregando carbonato de potássio ou de sódio, foi necessário adicionar 100 mL de solução de hidróxido de amônio 28% (v/v), para que a precipitação se completasse, pois o valor do pH se matinha em 2. Após essa adição, obteve-se um valor de pH igual a 10,5. As amostras obtidas foram denominadas FLK, FLN, FLCK e FLCN, nas quais foram utilizados os hidróxidos de potássio e sódio e os carbonatos de potássio e sódio, respectivamente, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando diversos agentes precipitantes.

Amostras	HK	HN	CK	CN
Agentes precipitantes	KOH	NaOH	K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃

Outro conjunto de amostras foi sintetizado empregando o agente precipitante mais promissor. O sólido que apresentou o melhor desempenho catalítico foi aquele obtido empregando-se o carbonato de potássio. Neste caso, foi investigada a ordem de adição dos reagentes mais conveniente na preparação dos sólidos, empregando carbonato de potássio (6 mol.L⁻¹) e a razão molar Fe/La = 10.

Uma primeira amostra foi preparada adicionando 250 mL da solução dos nitratos metálicos, com concentrações apropriadas para obtenção de uma razão molar Fe/La = 10, sobre 250 mL de

solução de carbonato de potássio 6 mol.L^{-1} (Figura 6a). Seguiu-se o mesmo procedimento experimental descrito na obtenção dos sólidos empregando o hidróxido de amônio. A amostra, assim obtida, foi denominada MCK, em que M corresponde aos metais ferro e lantânio e CK ao carbonato de potássio. Outro sólido foi obtido adicionando a solução de carbonato de potássio sobre a solução dos nitratos metálicos, que foi denominado CKM, como mostra a Figura 6b. Na Tabela 4 são explicadas as diferenças de preparação de cada sólido.

Tabela 4. Nomenclatura das amostras de óxido de ferro contendo lantânio, com razão molar Fe/La = 10 e utilizando carbonato de potássio, como agente precipitante, variando-se a ordem de adição dos reagentes.

Amostras	CK	MCK	CKM
Ordem de adição	Fe + La + K_2CO_3 sobre H_2O	Fe + La sobre K_2CO_3	K_2CO_3 sobre Fe + La

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS OBTIDOS

3.3.1 ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS (DRX)

As análises por difração de raios X foram conduzidas em um equipamento da Shimadzu modelo XD3A, empregando uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda de $1,5420 \text{ \AA}$, filtro de níquel, corrente de 30 mA e voltagem igual 40KV. Os experimentos foram realizados utilizando um intervalo de varredura de 10 a 80° com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Nas análises foi empregado o método do pó, em que a amostra foi colocada em um porta-amostra de alumínio e compactada com o auxílio de uma lâmina de vidro.

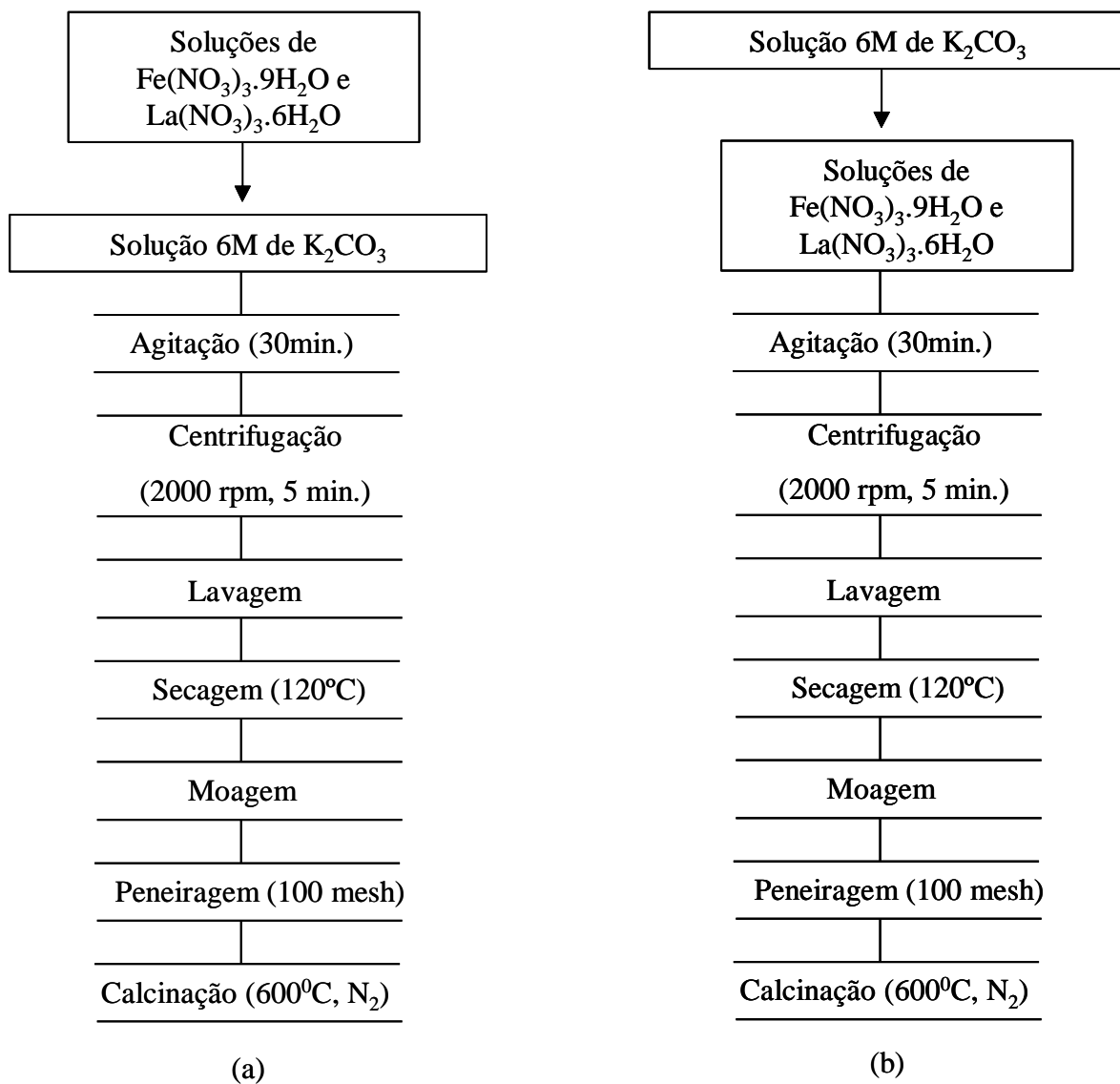


Figura 6. Fluxograma de preparação das amostras de óxido férrico dopadas com lantânio obtidas variando a ordem de adição dos reagentes. Soluções dos precursores metálicos adicionadas à solução de carbonato de potássio (a); solução de carbonato de potássio adicionada a soluções dos precursores metálicos (b).

3.3.2 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA PELO MÉTODO BET

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento da Micromeritics modelo TPD/TPR 2900 com adsorção de nitrogênio, de acordo com método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) do ponto único.

Nos experimentos, cerca de 0,15g de amostra foi acondicionada em uma cela de vidro, que foi conectada ao equipamento. Inicialmente, o sólido foi submetido a um aquecimento sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min), a 10 °/min até 160 °C por 30 min. Este procedimento foi realizado para eliminar impurezas e/ou compostos voláteis, adsorvidos no sólido. Ao fim desse processo, o gás nitrogênio foi substituído pela mistura de análise, composta por 30% de nitrogênio em hélio e, após estabilização da linha de base, foi realizada uma calibração externa, injetando-se 1cm³ de nitrogênio. Foram feitas tantas injeções quantas foram necessárias para a obtenção de, pelo menos, três picos do cromatograma com áreas reprodutíveis. Em seguida, a cela contendo a amostra foi imersa em nitrogênio líquido, para que o sólido adsorvesse o nitrogênio presente na mistura gasosa. Ao fim da adsorção, foi mudada a polaridade do detector e substituiu-se o nitrogênio líquido por um banho de água, à temperatura ambiente, para que o nitrogênio fosse desorvido pelo sólido. Ao final desse processo, a cela foi desconectada do aparelho e novamente pesada.

3.3.3 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As curvas de redução a temperatura programada foram obtidas em equipamento da Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Nos experimentos, foi pesado cerca de 0,3 g da amostra, em uma cela de quartzo, que foi conectada ao equipamento. Antes da realização da análise

propriamente dita, o sólido foi submetido a uma etapa inicial de eliminação de impureza e/ou compostos voláteis. Neste procedimento, fez-se o aquecimento a 10 °C/min até 160 °C por 30 min, sob fluxo de nitrogênio a 60 mL/min. Ao fim desse processo, o gás nitrogênio foi substituído pela mistura de análise, composta por 5% de hidrogênio em nitrogênio e aguardou-se alguns minutos até que a linha de base estabilizasse. Então, foi preparada uma mistura de acetona e nitrogênio líquido a -70 °C, e esta colocada em um “trap”, para que ficassem retidas a água e outras substâncias formadas durante a redução. Em seguida, foi iniciado o aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até 1000 °C, monitorando-se a quantidade de hidrogênio consumido, em função da temperatura e do tempo. Ao fim do experimento, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente, sob fluxo de nitrogênio e novamente pesada.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

Os experimentos foram apenas conduzidos em um conjunto selecionado de amostras. Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram obtidos em um espectrômetro VG Scientific. Modelo Escalab 220i – XL. O aparelho estava equipado com uma fonte de raios X com ânodo de MgK α , voltagem de 1253 eV e potência de 400 W, além de um analisador de elétrons hemisférico.

As análises foram conduzidas empregando um porta amostra de alumínio fixado sobre um suporte de aço, com dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. As amostras foram colocadas no porta amostra e levemente compactadas e, em seguida, introduzidas na pré-câmara de análise, onde, sob vácuo de 10⁻¹⁰ Torr, foram coletados os espectros. Os espectros foram ajustados com base no valor de energia do carbono de 284,6eV.

Santos, M.S.

O equipamento utilizado pertence ao Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas (IVIC), situado em Caracas, Venezuela, sob a orientação do professor Alberto Albornoz.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Os espectros de Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro de doze canais com aceleração constante e geometria de transmissão e também foi apenas empregado um conjunto selecionado de amostras. Foi utilizada uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh de 50me normais. Todos os deslocamentos isoméricos foram referidos a um padrão a 298K. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e ajustados com um programa de mínimos quadrados, não lineares com restrições. Para cada componente do espectro, foram empregadas linhas lorentzianas de mesma largura. Todos os espectros foram ajustados e foram obtidas as distribuições dos parâmetros hiperfinos para quantificar as diferentes fases dos óxidos de ferro.

O equipamento utilizado pertence à Universidade de La Plata, Argentina e os experiemntos foram conduzidos sob a orientação do professor Sérgio Gustavo Marchetti.

3.3.6 MEDIDA DO TEOR DE CARBONO

A determinação do carbono foi realizada num equipamento LECO modelo CS-200, com um forno de indução, cuja detecção foi feita através de uma célula de carbono e outra de enxofre. Durante a medida, colocou-se aproximadamente 30 mg da amostra em um cadinho de cerâmica com 1,25 g do fundente LECOCEL (à base de tungstênio) e 0,70 g do acelerador *iron chip* para auxiliar na combustão da amostra.

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na desidrogenação do etilbenzeno, em presença de vapor d'água, em reator microcatalítico, operando a 1atm e 530 °C, com uma razão molar vapor d'água/etilbenzeno = 10, que são próximas às condições industriais. Empregou-se 0,3 g de catalisador em cada medida. Nos experimentos, o nitrogênio foi alimentado a um saturador contendo etilbenzeno a 77 °C (Figura 7). O vapor d'água foi produzido através da adição de água, por uma bomba peristáltica, a uma linha de gases aquecida, onde se misturou ao etilbenzeno oriundo do saturador. A mistura etilbenzeno/vapor d'água foi alimentada ao reator e o produto da reação foi recolhido em um condensador, na saída do reator. A fase orgânica foi analisada através de cromatografia gasosa coletando-se 0,05 mL em uma micro seringa e injetando-se em um cromatógrafo modelo CG-35 equipado com detector de ionização de chama, mantido a 250° C. O injetor foi mantido a uma temperatura de 230° C e as colunas do tipo carbowax 5% suportada em cromosorb a 80° C. Cada análise cromatográfica durou cerca de 3 min.

Os valores de conversão (C), atividade (a), seletividade (S) e variação de conversão (ΔC) foram obtidos utilizando as Equações 22, 23, 24 e 25, respectivamente.

$$C = \% \text{ etilbenzeno (entrada)} - \% \text{ etilbenzeno (saída)} / \% \text{ etilbenzeno (entrada)} \times 100 \quad (22)$$

$$a = \frac{n^\circ \text{ mols etilbenzeno (entrada)} - n^\circ \text{ mols etilbenzeno (saída)}}{\text{massa (catalisador)} \cdot n^\circ \text{ mols etilbenzeno (entrada)}} \quad (23)$$

$$S = \% \text{ estireno (produzido)} / \% \text{ etilbenzeno (reagido)} \times 100 \quad (24)$$

$$\Delta C = C \text{ (final)} - C \text{ (inicial)} \quad (25)$$

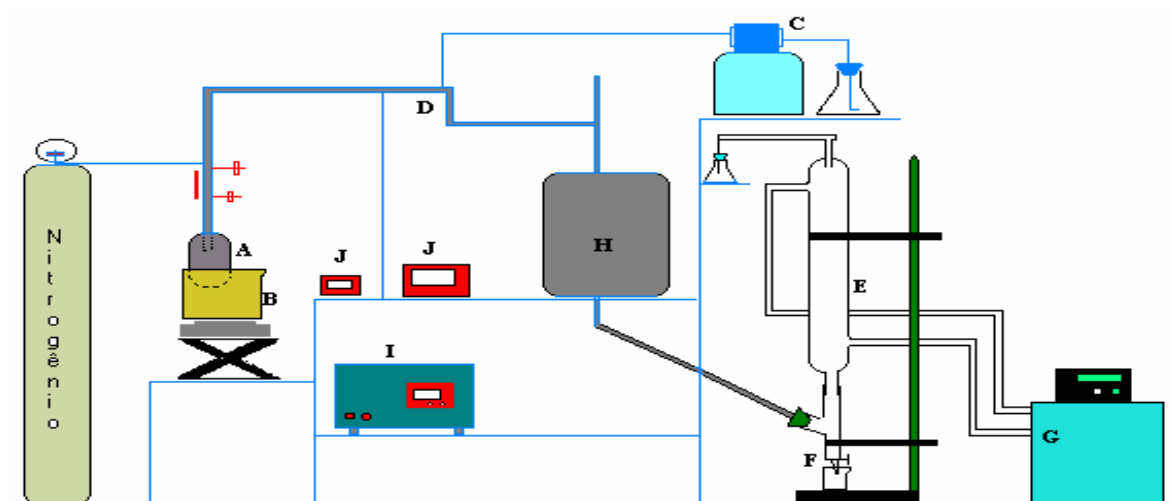


Figura 7. Esquema do teste microcatalítico da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A – saturador contendo etilbenzeno; B – banho de aquecimento; J – indicadores de temperatura; I – controlador de temperatura; H – forno; C – bomba peristáltica; E – condensador; D – câmara de mistura; G – banho termostático.

4.0 RESULTADOS

4.1 EFEITO DO TEOR DE LANTÂNIO NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO

4.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO DIFERENTES TEORES DE LANTÂNIO

Os difratogramas de raios X das amostras baseadas em óxido de ferro, contendo diferentes teores de lantânio, são mostrados na Figura 8. Nota-se que houve uma diminuição na cristalinidade dos sólidos com o aumento do teor de lantânio, de modo que as amostras mais ricas nesse dopante (FL5 e FL10) mostraram apenas halos amorfos. Através do cálculo das distâncias interplanares, foram observados picos característicos da hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 86-2368). Não foi possível identificar a presença das fases contendo lantânio (FeLaO_3 e La_2O_3) devido à coincidência de picos com aqueles da hematita. Os valores das distâncias interplanares estão apresentados nas Tabelas 1A e 2A (Anexo 1).

Após os ensaios catalíticos, observou-se o aparecimento da magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436) co-existindo com a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 86-2368) e com a forma ortorrômbica do óxido de ferro e lantânio, FeLaO_3 , (JCPDS 37-1493), em todas as amostras, como mostrado na Figura 9. O óxido de lantânio (La_2O_3) não pôde ser identificado devido à coincidência dos picos com aqueles das outras fases. Os valores das distâncias interplanares das amostras, obtidos experimentalmente

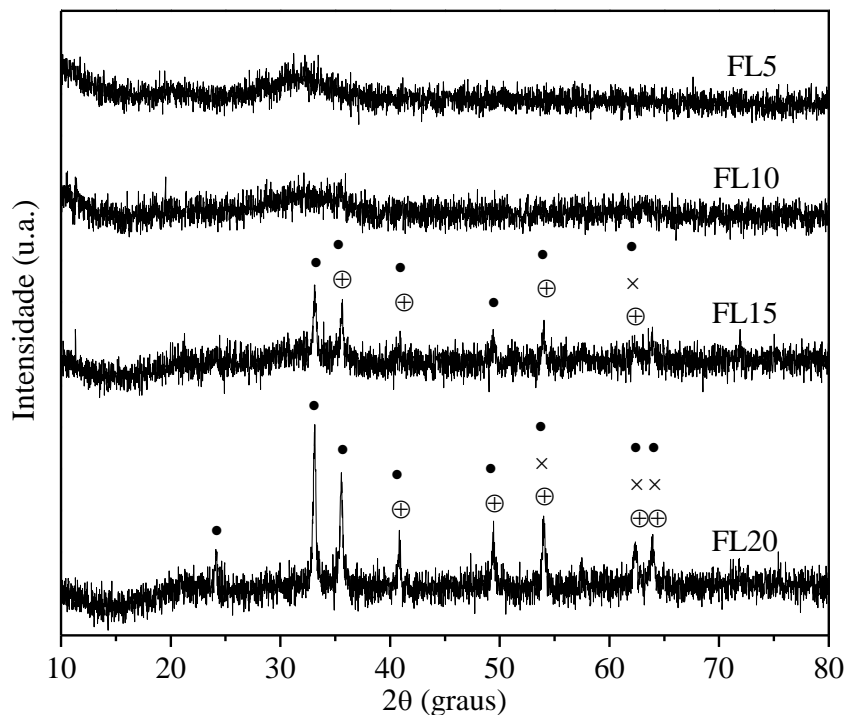


Figura 8. Perfis de difração de raios X das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente). ● α -Fe₂O₃, ⊕ FeLaO₃, × La₂O₃.

e aquelas fornecidas pelas fichas JCPDS estão apresentadas nas Tabelas 3A e 4A, respectivamente (Anexo 1).

Na Tabela 5 estão relacionadas as fases identificadas nas amostras, antes e após avaliação catalítica.

4.1.2 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO DIFERENTES TEORES DE LANTÂNIO

Os resultados das medidas da área superficial específica são mostrados na Tabela 6. Observa-se que houve um aumento progressivo no valor da área superficial específica do óxido de ferro com

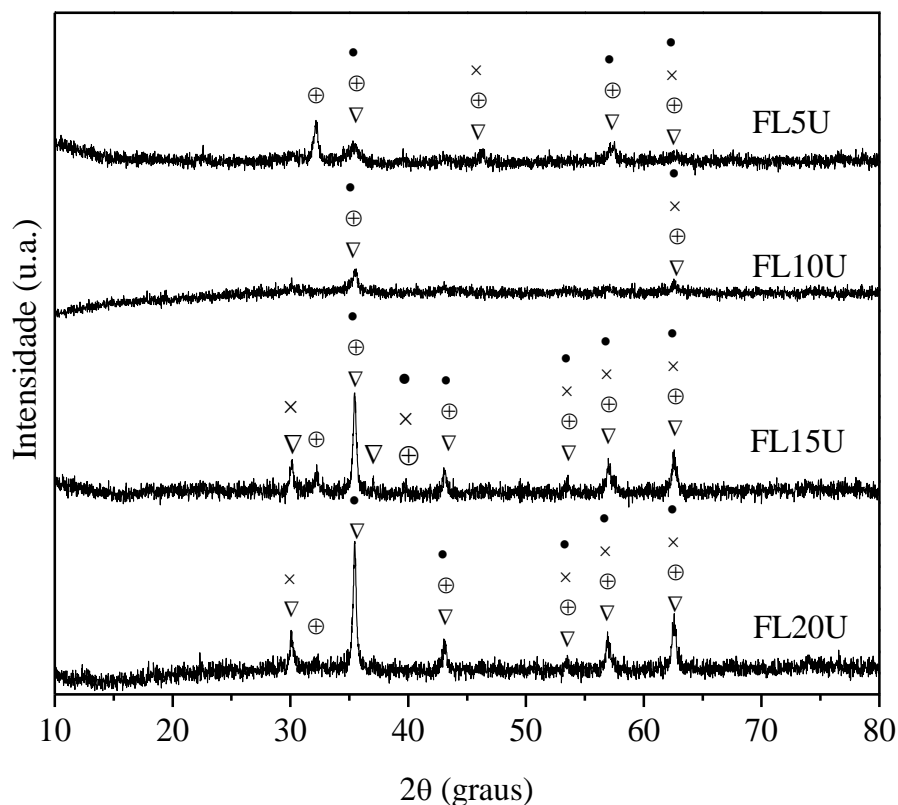


Figura 9. Perfis de difração de raios X das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente). A letra U indica os catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. ● α - Fe_2O_3 , ⊕ FeLaO_3 , × La_2O_3 , ▽ Fe_3O_4 .

Tabela 5: Fases identificadas nas amostras antes e após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados.

Amostras	FL20	FL15	FL20U	FL15U	FL10U	FL5U
Fases	α - Fe_2O_3	α - Fe_2O_3	α - Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeLaO_3	α - Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeLaO_3	α - Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeLaO_3	α - Fe_2O_3 Fe_3O_4 FeLaO_3

o aumento do teor de lantânio nos sólidos, seguido por um decréscimo. Esse aumento atingiu um valor máximo na Amostra FL10 (com razão molar Fe/La = 10), que apresentou uma área

Tabela 6. Valores de área superficial específica dos sólidos antes (S_g) e após a avaliação catalítica (S_g^*). Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro.

Amostras	F	FL20	FL15	FL10	FL5
S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	17	65	97	115	97
S_g^* ($m^2 \cdot g^{-1}$)	11	14	14	10	12

superficial específica de $115m^2/g$. Um aumento posterior do teor de lantânio (Amostra FL5) causou uma diminuição dessa grandeza.

Todas as amostras sofreram sinterização durante a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Após a reação, os sólidos apresentaram valores de área superficial específica próximas entre si, considerando que a técnica possui um erro de 10%.

4.1.3 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO DIFERENTES TEORES DE LANTÂNIO

A susceptibilidade dos sólidos à redução foi investigada através de experimentos de redução à temperatura programada (TPR). A amostra de óxido de ferro puro (Amostra F), mostrada na Figura 10, apresentou um pico a $491^\circ C$ atribuído à redução da hematita para formar magnetita [61] e um pico largo em torno de $866^\circ C$, devido à redução da magnetita para formar ferro metálico [57] (Figura 10). Por outro lado, o perfil de redução da amostra de óxido de lantânio puro (Figura 11) mostrou dois picos de redução, sendo o primeiro a $493^\circ C$ e o segundo a $696^\circ C$ atribuídos a redução desse óxido [62].

Os perfis de redução das amostras dopadas são mostrados na Figura 12. O sólido com o teor mais baixo de lantânio (Amostra FL20) mostrou um perfil de redução semelhante ao do óxido de

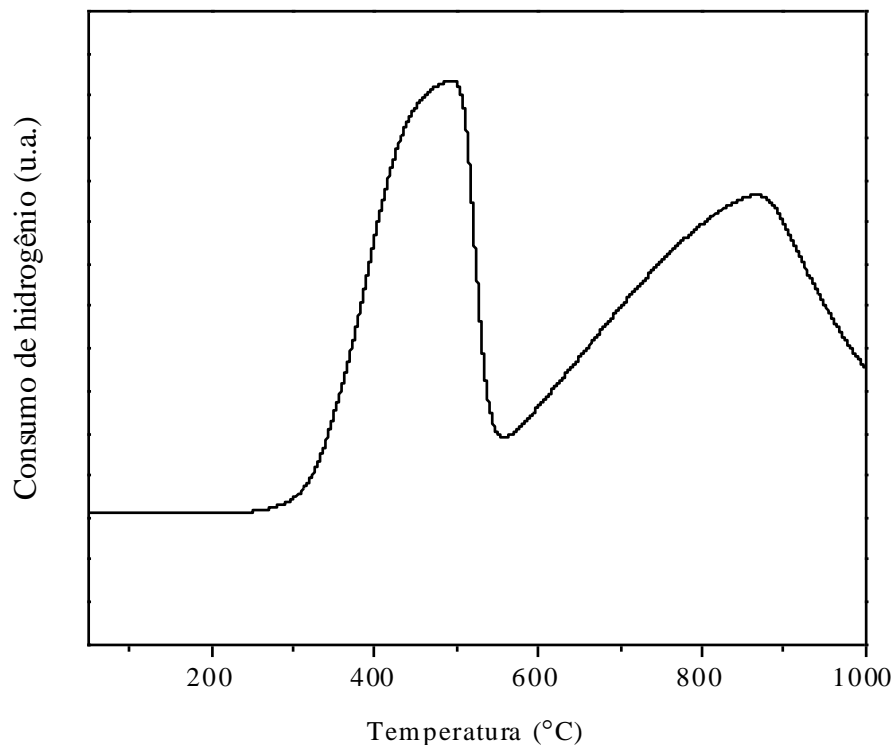


Figura 10. Perfil de redução à temperatura programada da amostra de óxido de ferro puro (Amostra F).

ferro. O primeiro deles a 420°C, e o terceiro a 734°C, foram também atribuídos à redução de hematita e magnetita para formar magnetita e ferro metálico, respectivamente. O segundo pico a 547°C, de acordo com o perfil de redução do óxido de lantânio (Figura 11) e com a literatura [62], foi atribuído à redução desse óxido. Os dois picos, em temperaturas mais altas, aparecem superpostos indicando que parte da magnetita se reduz simultaneamente com o óxido de lantânio. A presença de uma maior quantidade de lantânio (Amostra FL15) causou o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas, em relação ao óxido de ferro puro. Nesse caso, a redução da hematita para formar magnetita foi observada a 373°C e da magnetita a ferro metálico a 658°C. A redução do óxido de lantânio também foi afetada pelo teor do dopante, sendo observada a 501°C. Os perfis de redução dos sólidos com os teores mais elevados de lantânio (Amostras FL10 e FL5) se mostraram semelhantes àqueles das outras amostras. No caso da Amostra FL10, o pico

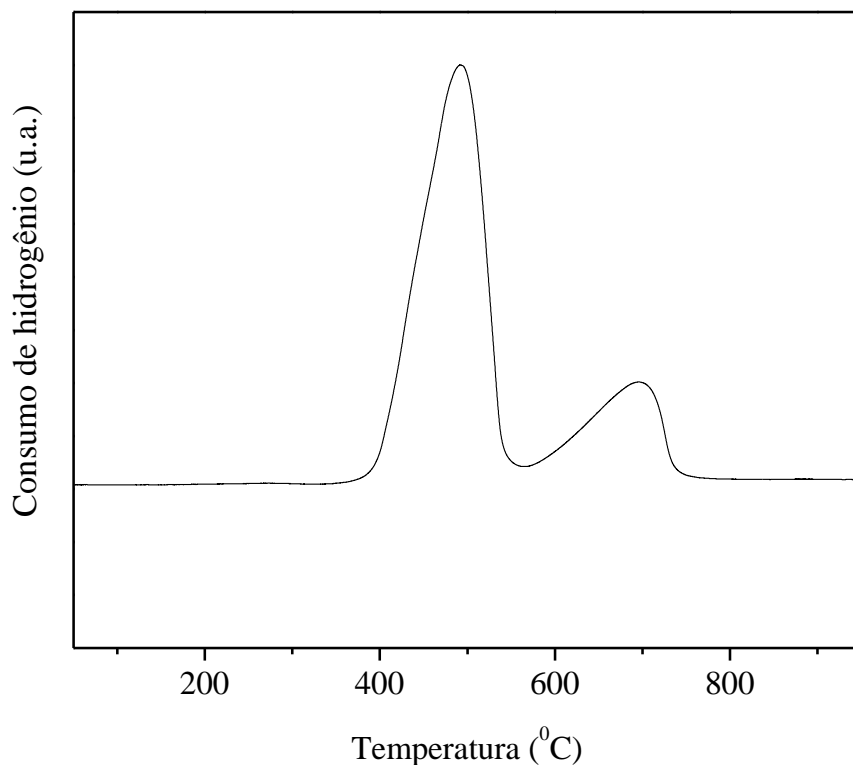


Figura 11. Perfil de redução à temperatura programada do óxido de lantânio puro (Amostra L).

de redução da hematita para formar magnetita foi observado a 395°C e aquele relacionado à formação de ferro metálico ocorreu a 680°C, enquanto o pico de redução do óxido de lantânio foi identificado a 500°C. O ombro observado a 800°C pode ser atribuído ao óxido de lantânio [62]. Na amostra com o teor mais elevado de lantânio (Amostra FL5) o pico de redução da hematita para formar magnetita sofreu um deslocamento para 396°C, e o pico de redução da magnetita para formar ferro metálico foi observado à temperatura mais baixa (550°C) quando comparado à Amostra FL10. Nesse caso não foi observado o pico de redução do óxido de lantânio, até 1000°C, sugerindo que a redução pode ocorrer em temperaturas superiores.

Nota-se que, de modo geral, a adição de lantânio dificulta a redução do óxido de ferro deslocando os picos para temperaturas mais elevadas. Na Tabela 7 estão relacionados valores de

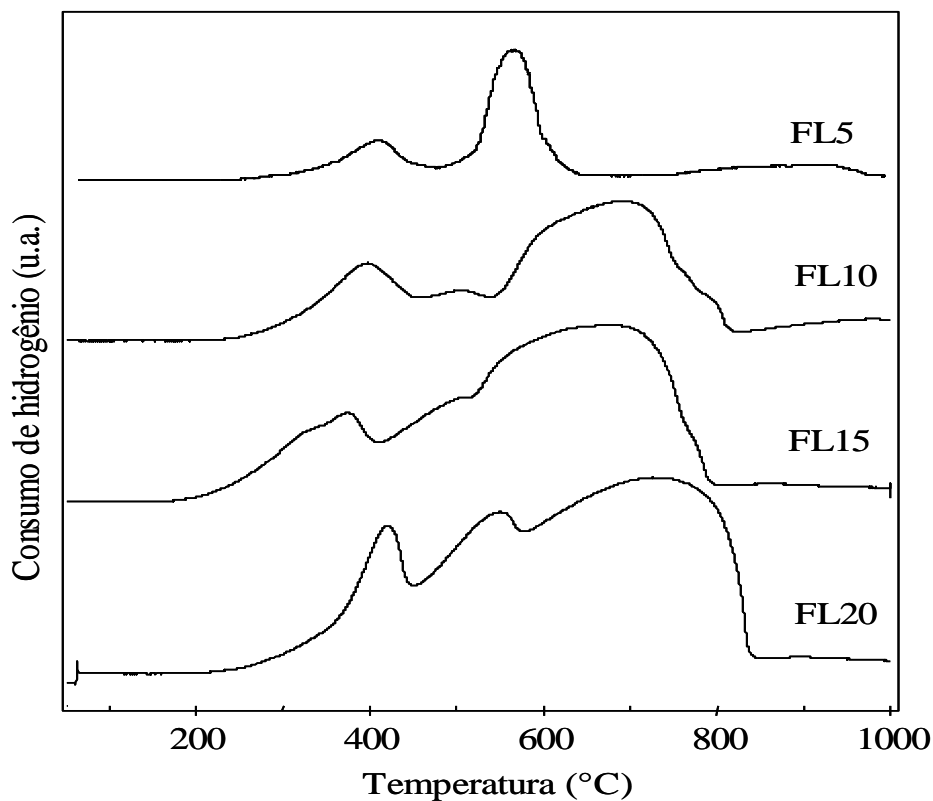


Figura 12. Perfis de redução à temperatura programada das amostras FL5, FL10, FL15 e FL20 (com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente).

Tabela 7. Temperatura dos picos de redução das Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente.

Amostras	T ₁ Fe ⁺³ →Fe ⁺²	T ₂ Fe ⁺² →Fe ⁰	T ₃ La ⁺³ →La ^{red}
F	491	866	---
FL20	420	734	547
FL15	373	658	501
FL10	395	680	500
FL5	396	550	---
L	493	696	---

temperaturas em que foram observados os picos de redução.

4.1.4 ATIVIDADE DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO DIFERENTES TEORES DE LANTÂNIO

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados de atividade e seletividade a estireno, benzeno e tolueno dos catalisadores obtidos, na desidrogenação do etilbenzeno. Nota-se que, de modo geral, adições sucessivas de lantânio provocaram a elevação da atividade catalítica da hematita até atingir um máximo na Amostra FL10. Uma adição posterior desse metal (Amostra FL5) causou uma redução na atividade do catalisador.

Tabela 8. Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg*), conversão (C), seletividade a estireno (S_{ES}), benzeno (S_B) e tolueno (S_T) e teor de coque presente nos catalisadores. Amostras FL5, FL10, FL15 e FL20: com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.

Amostras	F	FL20	FL15	FL10	FL5	Com
$a \cdot 10^7 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	3,3	5,6	6,8	8,9	5,7	6,4
$a/Sg^* \cdot 10^8 (\text{mol} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2})$	3,0	4,0	4,8	8,9	4,7	---
C (%)	4,0	7,6	9,8	10,6	6,8	9,0
ΔC (%)	9,0	5,8	6,4	1,5	2,4	3,6
S_{ES} (%)	95	97	100	96	100	97
S_B	1,4	1,4	---	0,74	---	0,8
S_T	3,0	2,4	---	2,7	---	1,8
Coque (%)	---	1,38	1,71	1,09	2,43	1,36

As atividades intrínsecas dos catalisadores contendo lantânio foram superiores àquele da hematita, indicando que esse metal afeta a atividade dos sítios ativos e, desse modo, atua como promotor estrutural. Esse efeito aumentou com o teor de lantânio nos sólidos até à razão Fe/La =

10; a partir deste valor, a atividade intrínseca diminuiu, mas ainda foi superior à do óxido de ferro puro. Entre os catalisadores estudados, a Amostra FL10 apresentou os sítios catalíticos mais ativos.

Todos os sólidos exibiram elevados valores de seletividade a estireno, sendo que no caso das Amostras FL15 e FL5 não foi detectada a formação de subprodutos como benzeno e tolueno. Nos demais casos, os valores de seletividade a tolueno se mostraram superiores àqueles a benzeno. Não se observou uma dependência linear desse parâmetro com o teor de lantânio.

Na Figura 13 são mostradas as curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores. Em uma tendência geral, todas as amostras exibiram, inicialmente, valores elevados de conversão que decair até atingir um valor estacionário após 6 h de reação. Todos os catalisadores contendo lantânio se mostraram mais eficientes em converter moléculas de etilbenzeno em produtos durante todo o intervalo de reação estudado. O sólido com teor mais baixo de lantânio (Amostra FL20) iniciou a reação com elevada conversão, que não se manteve exibindo uma queda brusca desse parâmetro até atingir o valor do estado estacionário. Um comportamento similar foi apresentado pela Amostra FL5. Os catalisadores com quantidades intermediárias de lantânio (Amostras FL15 e FL10) se diferenciaram das demais pela queda de conversão ter sido menos acentuada.

Os valores de variação de conversão (ΔC) que quantificam a desativação dos catalisadores (Tabela 8) mostram que os catalisadores contendo teores mais baixos de lantânio (Amostras FL20 e FL15) sofreram processos de desativação mais intensos do que aqueles com teores mais elevados de lantânio (Amostras FL10 e FL5). Isto indica que o lantânio atua na manutenção da atividade desses catalisadores, inibindo a desativação.

Analisando-se a quantidade de coque depositado nos catalisadores, nota-se que aquele contendo

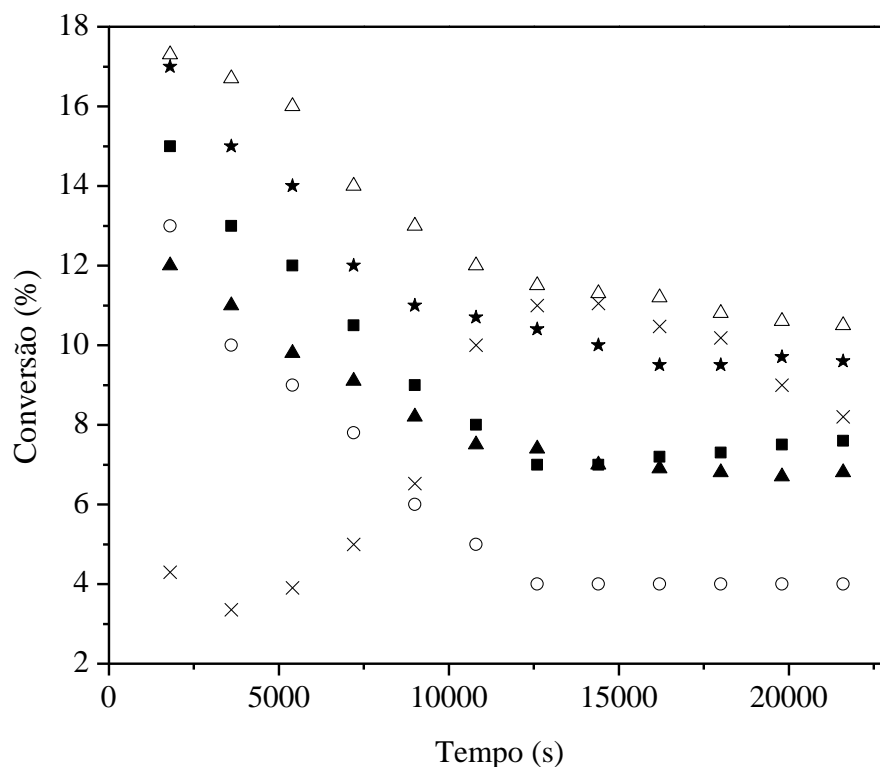


Figura 13. Curva de conversão do etilbenzeno em função do tempo de reação na desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água. Amostras FL5 (▲), FL10 (△), FL15 (*) e FL20 (■): com razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20, respectivamente. Amostra F (○): óxido de ferro puro. Amostra Com. (×): catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.

o teor mais elevado de lantânio (Amostra FL5) sofreu a maior deposição. Não foi observada uma relação simples entre o teor de lantânio e a quantidade de coque depositado sobre os catalisadores. Numa tendência geral, teores mais baixos de lantânio conduziram a um menor depósito de coque. O catalisador mais ativo (Amostra FL10) também apresentou o menor teor de coque.

4.2 EFEITO DO AGENTE PRECIPITANTE NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

Como o catalisador contendo razão Fe/La = 10 foi o mais ativo, foi investigado o efeito do agente precipitante sobre as propriedades desse material de modo a aumentar a sua atividade e seletividade catalíticas.

Na Figura 14, estão ilustrados os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos utilizando diferentes agentes precipitantes (hidróxido ou carbonato de sódio ou potássio e hidróxido de amônio) empregando uma razão molar Fe/La = 10. Observa-se que os padrões de difração de raios X dos sólidos foram alterados em função da natureza do agente precipitante. Nota-se, também, que a substituição do hidróxido de amônio pelos outros agentes precipitantes causou o aumento da cristalinidade dos sólidos.

Na Tabela 7A (Anexo 1) estão apresentados os valores das distâncias interplanares da Amostra HN. Pode-se observar que houve a formação da hematita, α -Fe₂O₃ (JCPDS 86-2368) e da fase tetragonal do óxido de ferro, Fe₂O₃ (JCPDS 25-1402, 15-0615 e 13-0458), além de fases contendo lantânio (FeLaO₃ JCPDS 37-1493) e óxido de lantânio, La₂O₃ JCPDS 05-0602). O emprego do hidróxido de potássio (Amostra HK) levou à formação das mesmas fases, com exceção da fase tetragonal do óxido de ferro, cuja presença não pôde ser observada devido à coincidência dos picos. Os valores das distâncias interplanares são mostrados na Tabela 8A

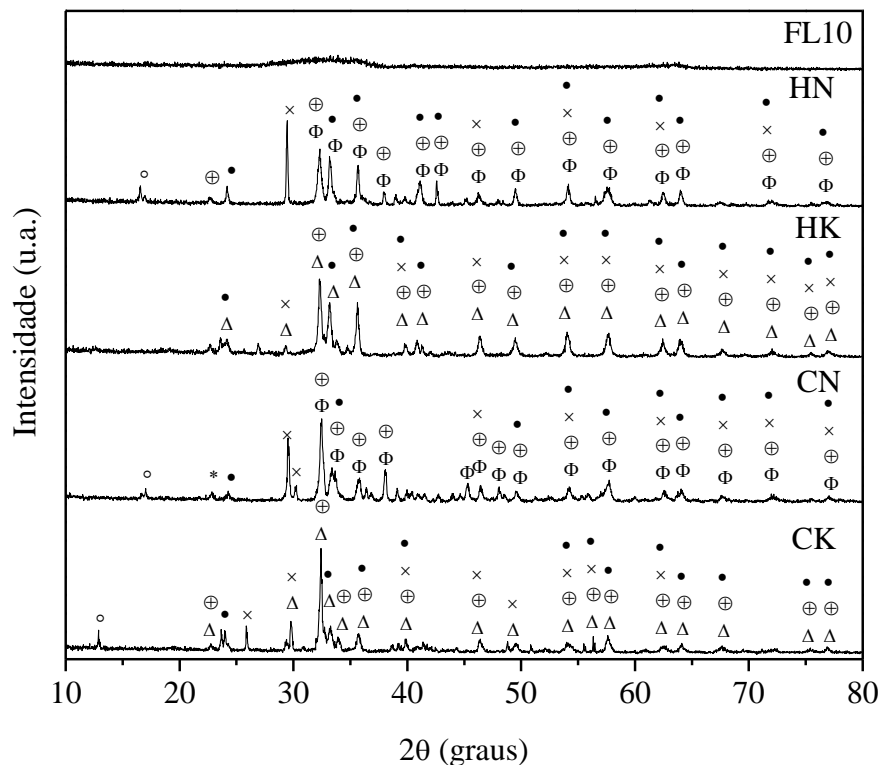


Figura 14. Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10 e preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. ● α -Fe₂O₃, ○ γ -Fe₂O₃, × La₂O₃, ⊕ FeLaO₃, Δ KFeO₂ e ∅ NaFeO₂.

(Anexo 1), com exceção da Amostra FL10, obtida com hidróxido de amônio, que se apresentou amorfa aos raios X.

Os valores das distâncias interplanares dos materiais obtidos com carbonato de sódio (Amostra CN) ou potássio (Amostra CK) estão mostrados nas Tabelas 9A e 10A (Anexo 1), respectivamente. Em ambos os casos, foram identificadas a hematita, α -Fe₂O₃ (JCPDS 86-2368), a maghemita (JCPDS 25-1402, 15-0615 e 13-0458) o óxido de lantânio, La₂O₃ (JCPDS 05-0602), e um óxido misto de lantânio e ferro, FeLaO₃ (JCPDS 37-1493).

Os difratogramas de raios X dos sólidos, após a avaliação catalítica na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, estão apresentados na Figura 15. Através dos valores das distâncias interplanares apresentados nas Tabelas 4A, 12A e 13A (Anexo 1), correspondentes às Amostras FL10U, HNU e HKU, respectivamente, foram identificadas as fases cristalográficas presentes nos sólidos. Na Amostra FL10U, obtida com hidróxido de amônio, foi apenas identificada a magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436) co-existindo com a hematita (JCPDS 86-2368) e um óxido misto de ferro e lantânio, FeLaO_3 (JCPDS 37-1493). Na Amostra HNU, obtida com hidróxido de sódio, observou-se a formação de magnetita, Fe_3O_4 (JCPDS 85-1436) co-existindo com a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 86-2368) e com um óxido misto de lantânio e ferro, FeLaO_3 (JCPDS 37-1493) não se podendo, porém, excluir a possibilidade da existência do óxido de lantânio. O mesmo comportamento foi observado com o sólido obtido com hidróxido de potássio (Amostra HK).

Nas Tabelas 14A e 15A (Anexo 1) estão apresentados os valores das distâncias interplanares dos sólidos obtidos com carbonato de sódio e potássio (Amostras CN e CK), respectivamente, após a avaliação catalítica. Em ambas as amostras, foram identificadas as mesmas fases que aquelas observadas nos materiais obtidos com hidróxido de sódio e potássio. Na Tabela 9 estão relacionadas as fases identificadas nas amostras.

Tanto nos catalisadores novos como nos usados, não se pôde confirmar a formação da ferrita de potássio ou de sódio, devido à coincidência dos picos com aqueles das outras fases, como mostram as Figuras 14 e 15.

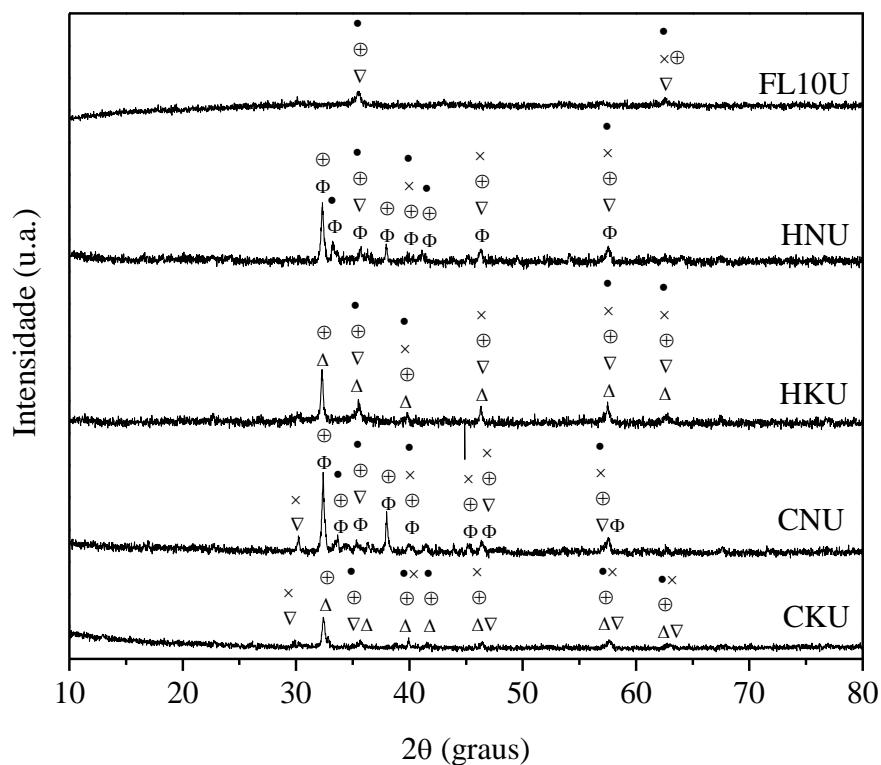


Figura 15. Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na reação. ∇ Fe_3O_4 , \bullet $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, \times La_2O_3 , \oplus FeLaO_3 , Δ KFeO_2 e \emptyset NaFeO_2 .

4.2.2 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

Os valores de área superficial específica dos sólidos, obtidos com diferentes agentes precipitantes, estão apresentados na Tabela 10. Observa-se que a presença dos íons sódio e potássio causou uma diminuição nesses valores e que este efeito foi independente do ânion do agente precipitante utilizado. O emprego de hidróxido de amônio, como agente precipitante,

Tabela 9: Fases identificadas nas amostras antes e após avaliação catalítica. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água

Amostras	Fases identificadas
HN	α -Fe ₂ O ₃ ; γ -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ FeLaO ₃
HK	α -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
CN	α -Fe ₂ O ₃ ; γ -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ FeLaO ₃
CK	α -Fe ₂ O ₃ ; γ -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ FeLaO ₃
FL10U	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
HNU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
HKU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
CNU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
CKU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃

gerou o sólido com o valor de área superficial específica mais elevado indicando que, neste caso, o íon lantânio atua como promotor textural.

Tabela 10. Valores de área superficial específica dos sólidos antes (Sg) e após a desidrogenação do etilbenzeno com vapor d'água (Sg*) das amostras com razão molar Fe/La = 10 e preparadas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Amostras	FL10	HN	HK	CN	CK
Sg (m ² .g ⁻¹)	115	1,0	2,0	1,0	1,0
Sg* (m ² .g ⁻¹)	10	1,0	1,0	2,0	4,0

Durante a desidrogenação do etilbenzeno, houve uma redução da área superficial específica da Amostra FL10, como resultado do processo de sinterização associado à formação de magnetita, durante a reação; por outro lado os valores das demais amostras permaneceram baixos.

4.2.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores são mostrados na Figura 16. Observa-se que o uso de diferentes agentes precipitantes conduziu a curvas com diferentes perfis. Quando foi utilizado hidróxido de amônio (Amostra FL10) foram observados picos de redução a 395 e 680°C, atribuídos a redução da hematita para formar magnetita [61] e desta para formar ferro metálico [61], respectivamente, além do pico a 500°C, relacionado ao óxido de lantânio [62]. Comparando o perfil dessa curva com aquelas das demais amostras, nota-se que a presença de íons sódio e potássio conduziu a uma forte interação do ferro com o lantânio, estabilizando as espécies Fe^{+3} e tornando-as mais resistentes à redução. Dessa forma, as curvas desses sólidos apresentaram um único pico em temperaturas elevadas, relacionado à redução simultânea de espécies de ferro e de lantânio. No caso do sólido obtido com hidróxido de sódio (Amostras HN) observou-se um pico de redução a 597°C, que pode ser atribuído à redução simultânea de espécies de ferro e lantânio. O ombro a 742°C foi atribuído à redução das espécies Fe^{+2} para formar ferro metálico. A curva da Amostra HK mostrou um ombro a 500°C, resultante da redução de espécies de ferro e lantânio localizadas na parte externa da partícula do sólido e um pico a 690°C atribuído também à redução dessas espécies no interior da partícula. O início de um pico foi observado a cerca de 900°C, que provavelmente está associado à redução de espécies

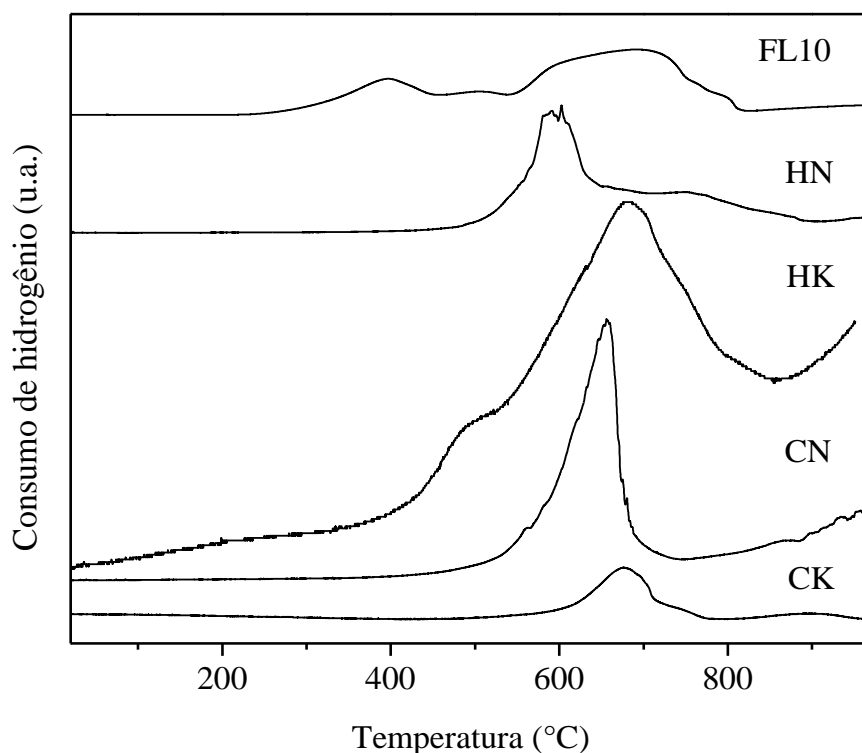


Figura 16. Perfis de redução à temperatura programada das amostras com razão molar Fe/La = 10 preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Fe⁺² para formar ferro metálico [61].

Nos sólidos obtidos com carbonato de sódio ou potássio (Amostras CN e CK) respectivamente, os picos de redução foram observados em temperaturas ainda mais elevadas, indicando que o ânion carbonato contribuiu para a geração de sólidos ainda mais resistentes à redução. Na curva da Amostra CN os picos foram observados a 670 e 938°C, enquanto no caso da Amostra CK eles ocorreram a 683 e 886°C. O pico à temperatura mais baixa se deve provavelmente à redução de espécies Fe⁺³ e de lantânio enquanto o outro está relacionado à redução de espécies Fe⁺² para formar ferro metálico [61].

Na Tabela 11 estão apresentadas as temperaturas em que foram observados os picos de redução dos sólidos.

Tabela 11. Temperatura dos picos de redução. Amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Amostras	T ₁ Fe ⁺³ →Fe ⁺²	T ₂ Fe ⁺² →Fe ⁰	T ₃ La ⁺³ →La ^{red}
FL10	395	680	500
HN	597	742	---
HK	500	> 900	690
CN	670	950	---
CK	683	886	---

4.2.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

Os espectros Mössbauer das amostras estão mostrados na Figura 17. Em todos os casos, observa-se um dubleto central e dois sextupletos, exceto a Amostra HN cujo espectro apresentou apenas um sextupletos. Uma das componentes magnéticas da Amostra FL10 apresentou o valor de 50,23T, típico da hematita (51,50T, 25°C) [63,64]. A segunda componente exibiu um valor inferior ao da hematita e não pertence a nenhuma outra fase composta por um óxido misto de ferro e lantânio, por exemplo. Desse modo, pode-se sugerir que o segundo sextupletos com um valor menor de componente magnética (47,80T, 25°C) deve pertencer à hematita na forma de partículas pequenas. O mesmo comportamento foi observado nos demais sólidos. Apenas a Amostra HN apresentou um único valor de campo hiperfino indicando que o tamanho das partículas de hematita nesse sólido não variam consideravelmente.

Os espectros de todas as amostras também apresentaram um dubleto central, que pode ser atribuído à hematita superparamagnética ou a íons férrico paramagnéticos difundidos na rede do

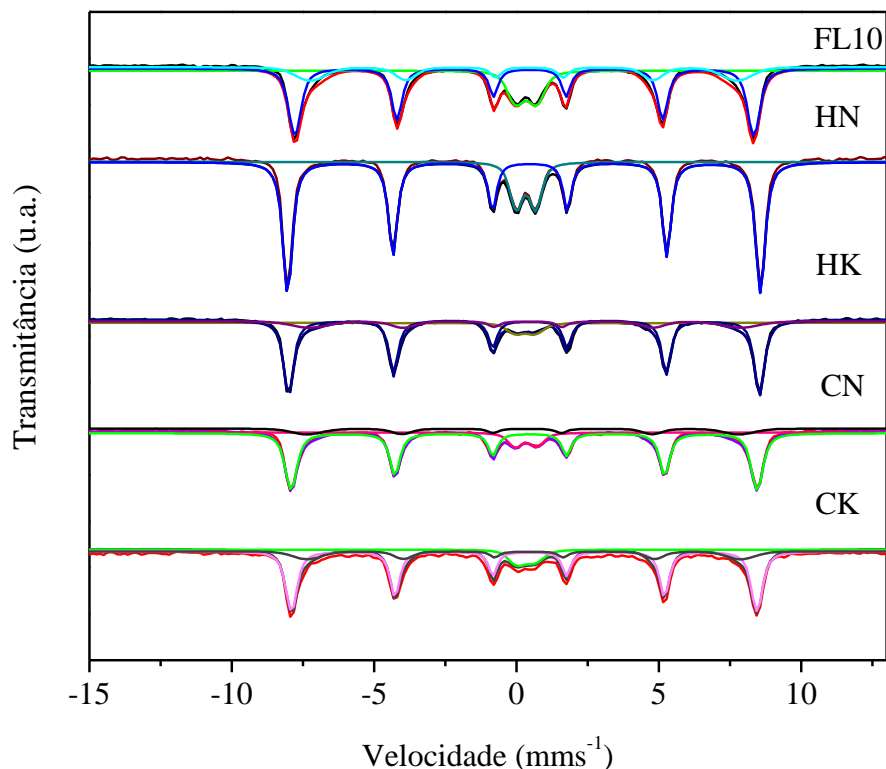


Figura 17. Espectros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10 preparadas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

óxido de lantânio. Considerando-se os valores de deslocamento isomérico relacionados na Tabela 12 e segundo os valores descritos na literatura ($\delta = 0,3$ a $0,6\text{mms}^{-1}$) [63,64], a segunda hipótese deve ser a mais provável.

É possível, então, sugerir um modelo considerando que os sólidos são formados por hematita, com partículas grandes presentes no centro e, com partículas pequenas localizadas na camada externa do material, responsáveis pelas duas componentes magnéticas. A componente paramagnética deve pertence a íons Fe^{+3} difundidos na rede do óxido de lantânio. Na Figura 18 está representado o modelo sugerido (“core” e “shell”).

Baseado no modelo proposto foi feito o cálculo para estimar o tamanho médio das partículas. Entretanto, não foi possível distinguir a componente magnética correspondente às partículas

Tabela 12. Parâmetros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Espécies	parâmetros hiperfinos	FL10	HN	HK	CN	CK
α -Fe ₂ O ₃ “core”	H (kG)	499,8±0,2	515,0±0,1	512,8±0,2	507,6±0,4	506,9±0,4
	δ (mm/s)	0,37±0,01	0,37±0,01	0,37±0,01	0,37±0,01	0,37±0,01
	2 ε (mm/s)	-0,19±0,01	-0,21±0,01	-0,21±0,01	-0,20±0,01	-0,19±0,01
	%	59±3	83±1	74±3	74±6	71±6
α -Fe ₂ O ₃ “shell”	H (kG)	465±6	---	469±10	470±18	472±14
	δ (mm/s)	0,36±0,01	---	0,35±0,04	0,30±0,05	0,35±0,03
	2 ε (mm/s)	-0,20±0,03	---	-0,11±0,08	-0,1±0,1	-0,18±0,07
	%	24±3	---	18±4	16±7	19±7
Provável α -Fe ₂ O ₃ (sp) ou Fe ⁺³ (p) em La ₂ O ₃	Δ (mm/s)	0,73±0,01	0,68±0,01	0,72±0,06	0,75±0,05	0,66±0,05
	δ (mm/s)	0,34±0,01	0,33±0,01	0,31±0,04	0,33±0,03	0,32±0,04
	%	17±1	17±1	8±1	10±1	10±1

sp = superparamagnética; p = paramagnética

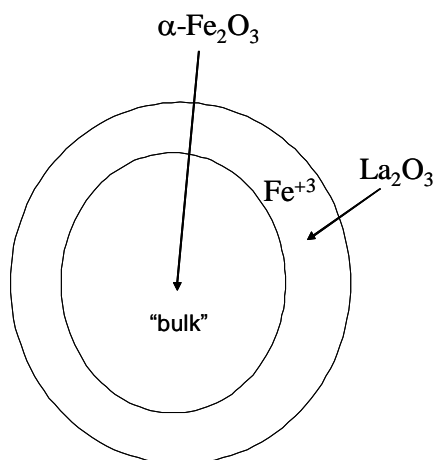


Figura 18. Representação do modelo da formação do sólido baseado em hematita e óxido de lantânio (“core” e “shell”).

menores presentes na Amostra HN. Nesse caso, foi considerado que a diminuição do valor campo hiperfino foi decorrente do fenômeno das excitações magnéticas coletivas [61] e utilizou-se uma constante de anisotropia efetiva (K) igual a 55.10^3 J.m^{-3} [61]. Os valores obtidos estão

apresentados na Tabela 13. Pode-se observar que a amostra obtida utilizando hidróxido de amônio apresentou o menor valor de tamanho de partícula. Dentre os demais agentes precipitantes (carbonato ou hidróxido de sódio ou potássio) o carbonato originou sólidos com partículas menores do que aqueles obtidos com hidróxido. O potássio foi mais eficiente do que o sódio em promover a formação de partículas pequenas.

Tabela 13. Diâmetros médio (d) das partículas das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Amostras	d (nm)	Modelo
FL10	4,1	“core” e “shell”
HN	26,3	excitações magnéticas coletivas
HK	6,2	“core” e “shell”
CN	6,9	“core” e “shell”
CK	5,7	“core” e “shell”

Os espectros Mössbauer das amostras após a desidrogenação do etilbenzeno são mostrados na Figura 19 e os valores dos parâmetros hiperfinos estão mostrados na Tabela 14. Em todos os casos, foram observados dois sextupletos devido a espécies Fe^{+3} em sítios tetraédricos e $Fe^{+2,5}$ em sítios octaédricos da magnetita [66]. Por outro lado, os parâmetros hiperfinos dos sextupletos exibidos pela Amostra CNU não são da magnetita [63,64]. Um deles, o que possui área de 9%, pode ser atribuído à hematita na forma de partículas grandes como observado nos catalisadores antes da reação, que não foi reduzida durante a desidrogenação do etilbenzeno. Mas, o segundo sextupletos de área 39%, apresentou um valor de campo hiperfino magnético superior aquele atribuído à hematita formada por partículas pequenas, observado nos catalisadores novos. Além

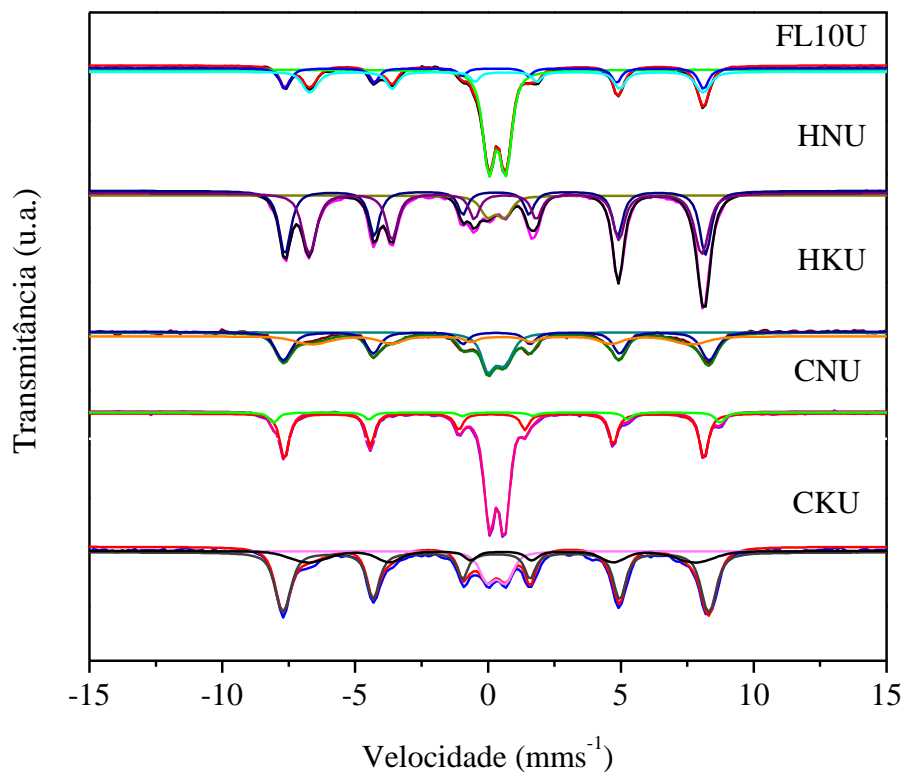


Figura 19. Espectros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10 e obtidas utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica as amostras após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água.

disso, o valor de desdobramento quadrupolar (2ϵ), nesse caso, está próximo de zero e esse sextupletto deve corresponder à maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) resultante de oxidação da magnetita, após exposição do material ao ar atmosférico [63,64]. Do mesmo modo, o dubletto central pode ser devido à hematita superparamagnética ou a íons férrico paramagnéticos difundidos na rede do óxido de lantânio. Como os valores de deslocamento isomérico não sofreram apreciável variação e se assemelham ao valor da espécie Fe^{+3} , a segunda hipótese é mais provável [63,64]. Uma confirmação apenas seria possível após medidas a baixas temperaturas.

Os valores percentuais das espécies Fe^{+3} e $\text{Fe}^{+2,5}$ mostraram que as Amostras CKU e HKU exibiu uma razão $\text{Fe}^{+2,5}/\text{Fe}^{+3}$ igual a 0,39 e 0,48, respectivamente, inferior à razão estequiométrica da magnetita que é de 0,5, indicando a presença de uma maior quantidade de íons

Tabela 14. Parâmetros Mössbauer das amostras com razão molar Fe/La = 10, preparadas com diferentes agentes precipitantes, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e de carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados.

Espécies	Parâmetros hiperfino	FL10U	HNU	HKU	CNU	CKU
Fe ³⁺ sítios tetraédricos de Fe ₃ O ₄	H (kG)	489±1	490,7±0,5	497±1	---	497±1
	δ (mm/s)	0,26±0,02	0,29±0,01	0,32±0,02	---	0,31±0,01
	2ε (mm/s)	-0,04±0,03	-0,03±0,01	-0,01±0,02	---	-0,02±0,01
	%	20±1	44±1	50±5	---	61±3
“Fe ^{2.5+} ” sítios octaédricos de Fe ₃ O ₄	H (kG)	459±1	457,8±0,6	443±11	---	451±8
	δ (mm/s)	0,68±0,02	0,66±0,01	0,50±0,05	---	0,51±0,04
	2ε (mm/s)	0,02±0,03	0,01±0,01	0,01±0,09	---	0,02±0,07
	%	27±1	48±1	24±5	---	24±4
γ-Fe ₂ O ₃	H (kG)	---	---	---	489,3±0,4	---
	δ (mm/s)	---	---	---	0,19±0,01	---
	2ε (mm/s)	---	---	---	0,09±0,01	---
	%	---	---	---	39±1	---
α-Fe ₂ O ₃	H (kG)	---	---	---	521±2	---
	δ (mm/s)	---	---	---	0,36±0,02	---
	2ε (mm/s)	---	---	---	-0,04±0,05	---
	%	---	---	---	9±1	---
α-Fe ₂ O ₃ (sp) ou Fe ⁺³ (p) em La ₂ O ₃	Δ (mm/s)	0,63±0,01	0,65±0,04	0,63±0,03	0,56±0,01	0,69±0,03
	δ (mm/s)	0,35±0,01	0,31±0,03	0,31±0,02	0,34±0,01	0,32±0,02
	%	53±1	8±1	26±2	52±1	14±1

sp = superparamagnética; p = paramagnética

férico nesses sólidos. O mesmo não ocorreu com as Amostras FL10U ($\text{Fe}^{+2,5}/\text{Fe}^{+3} = 1,35$) e HNU ($\text{Fe}^{+2,5}/\text{Fe}^{+3} = 1,09$) que se mostraram bastante reduzidas. Devido à oxidação da magnetita a maghemita, sofrida pela Amostra CNU, não foi possível calcular a razão $\text{Fe}^{+2,5}/\text{Fe}^{+3}$. Contudo, pode-se inferir uma certa resistência à redução desse sólido, já que parte da hematita não sofreu redução durante a reação.

4.2.5 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

Os valores de energia de ligação dos níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio e sódio, obtidos através de experimentos de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, são mostrados na Tabela 15. No caso do material obtido com hidróxido de amônio (Amostra FL10), observou-se a presença de duas espécies de íons Fe^{+3} , atribuídos à hematita ($\text{Fe}2p_{3/2} = 713,2 \text{ eV}$) [63] e a íons ferro ligados a íons lantânio ($\text{Fe}2p_{3/2} = 715,2 \text{ eV}$), provavelmente formando o óxido misto (FeLaO_3). A Figura 20 mostra o espectro dos níveis internos do ferro da Amostra FL10. Também foi identificada uma espécie de íon lantânio ($\text{La}3d_{5/2} = 837,6 \text{ eV}$) com valor de energia de ligação superior a àquele da fase óxido (La_2O_3), indicando que esse íon se encontra em forte interação com uma espécie mais oxidante como o íon ferro, por ser mais eletronegativo (eletronegatividade de Pauling = 1,83) do que o lantânio (eletronegatividade de Pauling = 1,10). O espectro do nível 3d do lantânio está mostrado na Figura 21 [56]. O espectro do nível 1s do oxigênio (Figura 22) exibiu três picos atribuídos às espécies O^{-2} (531,6 eV), OH^- (532,8 eV) e ao átomo de oxigênio ligado ao carbono (534,4 eV) [30, 67, 68].

Comparando-se as amostras precipitadas com hidróxido de sódio e potássio, nota-se que os valores de energia de ligação das espécies Fe^{+3} foram superiores àqueles observados com a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (710,0 eV), indicando que esse íon se encontra em um ambiente mais oxidante [67].

No caso da Amostra HN, os espectros indicaram a presença de duas espécies de íon ferro, com picos em valores de energia 711,7 e 713,5 eV, respectivamente. O primeiro pode ser atribuído à

Tabela 15. Energias de ligação (eV) do níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio, sódio e oxigênio dos catalisadores. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Amostra	FL10	HN	HK	CN	CK
Fe2p _{3/2}	713,2	711,7	712,4	712,2	711,7
Fe2p _{3/2}	715,2	713,5	714,3	713,4	---
La3d _{5/2}	837,6	835,5	836,4	---	---
O1s	531,6	530,9	531,4	532,3	531,0
O1s	532,8	532,7	533,1	533,9	532,7
O1s	534,4	534,7	534,7	535,6	534,3
Na1s	---	1072,2	---	1073,9	---
Na1s	---	1073,6	---	1074,3	---
Na1s	---	1074,3	---	1075,4	---
K1s	---	---	295,6	---	294,7
K1s	---	---	298,3	---	297,5
C1s	284,4	284,5	284,6	285,4	285,0
C1s	285,6	287,1	286,8	287,5	286,8
C1s	287,0	291,9	---	---	---

hematita (710,0 eV) e o segundo à ferrita de sódio (711,8 eV) [67]. O espectro do íon lantânio indicou a presença de apenas uma espécie com energia de ligação igual a 835,5 eV, provavelmente correspondendo à fase óxido de lantânio (La₂O₃) [63,68]. No caso do íon sódio, foram identificadas três espécies, a partir do espectro de XPS, Figura 23. Aquelas com valores de energia de ligação iguais a 1072,2 e 1073,6 eV foram atribuídas às fases ferrita de sódio (NaFeO₂, 711,8 eV) e óxido de sódio (Na₂O, 1072,5 eV) [67,68]. No espectro de oxigênio podem ser identificados picos a 530,9 e 532,7 eV devido às espécies O²⁻ (529,9 eV) e OH⁻ (531,2 eV), respectivamente, além de um pico a cerca de 534,7 eV que sugere uma ligação entre o oxigênio e carbono [30, 67,68].

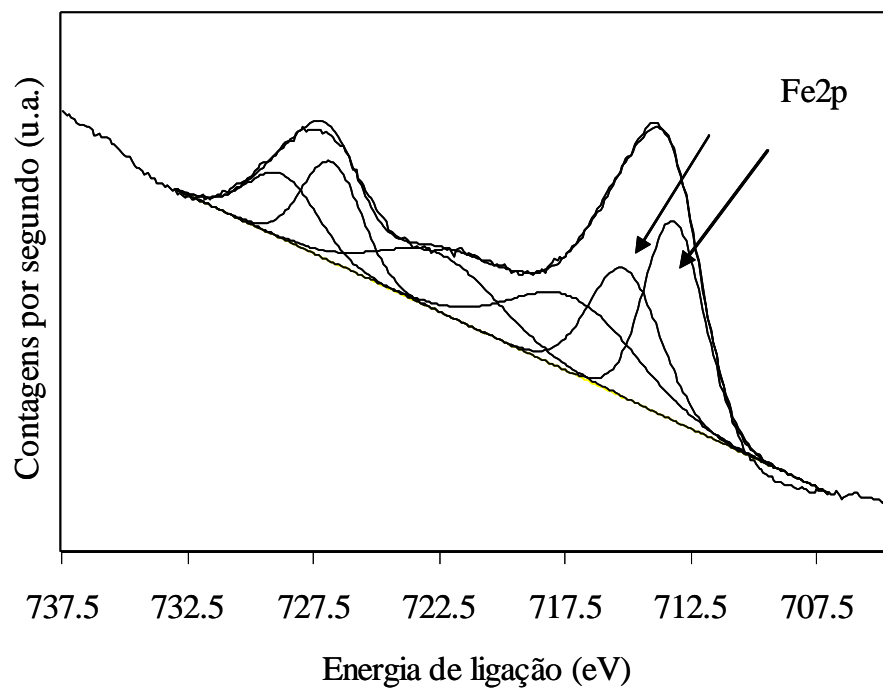


Figura 20. Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie ferro, típico das amostras obtidas. Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio.

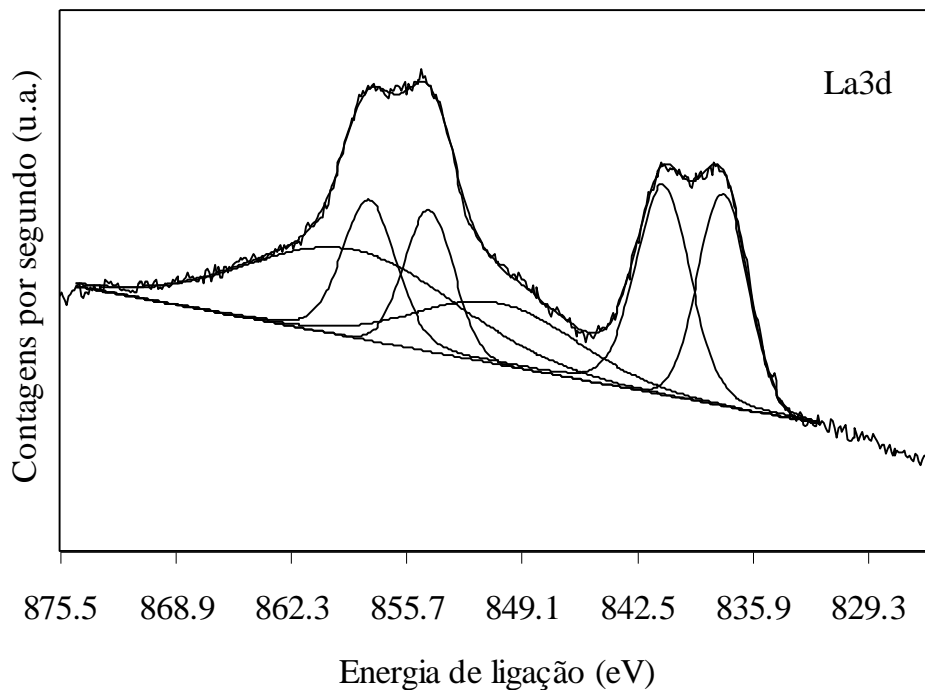


Figura 21. Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie lantânio, típico das amostras obtidas. Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio.

O espectro de ferro da Amostra HK também exibiu duas espécies de ferro com valores de energia iguais a 712,4 e 714,3 eV, que podem ser devido às fases hematita (710,0eV) e ferrita de potássio (KFeO_2 , 711,3 eV), respectivamente [67,68]. O lantânio mostrou apenas uma fase com energia de ligação 836,4 eV, valor superior àquele da fase óxido (834,8 eV) [67,68]. Este deve, de alguma maneira, estar interagindo com íons ferro (mais eletronegativos) de modo a causar elevação no valor da energia de ligação. O espectro do íon potássio mostrou a presença de uma espécie a 295,6 eV correspondente à fase ferrita de potássio (KFeO_2 , 293,0 eV) [67,68] e 298,3 eV que pode ser devido à fase óxido ou hidróxido de potássio. De modo semelhante às demais amostras, o espectro de oxigênio exibiu a presença de três picos devido às espécies O^{2-} e OH^- a 531,4 e 533,1 eV, respectivamente além de um pico a cerca de 534,7 eV que sugere uma ligação carbono-oxigênio [30, 67,68].

O espectro de ferro da amostra preparada com carbonato de sódio (Amostra CN) também revelou a presença de duas espécies de íon ferro. Os picos centrados em 712,2 e 713,4 eV foram atribuídos à hematita (710,0 eV) e ferrita de sódio (NaFeO_2 , 711,8 eV), respectivamente [67,68]. Também foram identificadas duas espécies de íon sódio a 1073,9 e 1074,3 eV correspondentes ao óxido (Na_2O , 1072,3 eV) e a ferrita de sódio (NaFeO_2 , 1073,4 eV). O espectro de oxigênio exibiu três picos a 532,3, 533,9 e 535,6 eV, atribuídos às espécies O^{2-} (531,0 eV), OH^- (532,7 eV) e ao oxigênio ligado a carbono (534,3 eV) [30, 67,68].

Na Amostra CK o espectro dos níveis internos do ferro apenas um pico a 711,7 eV, que pode ser atribuído à ferrita de potássio (KFeO_2 , 711,3 eV). O espectro do potássio também está concordante com essa atribuição, mostrando um pico a 294,7 eV, que é um valor típico dessa fase (293,0 eV), além de um segundo pico a 297,5 eV provavelmente do óxido de potássio, K_2O [63,64]. O espectro de oxigênio apresentou três picos, também associados às espécies O^{2-} (531,0 eV), OH^- (532,7 eV) e a oxigênio ligado a carbono (534,3 eV) [30, 67,68].

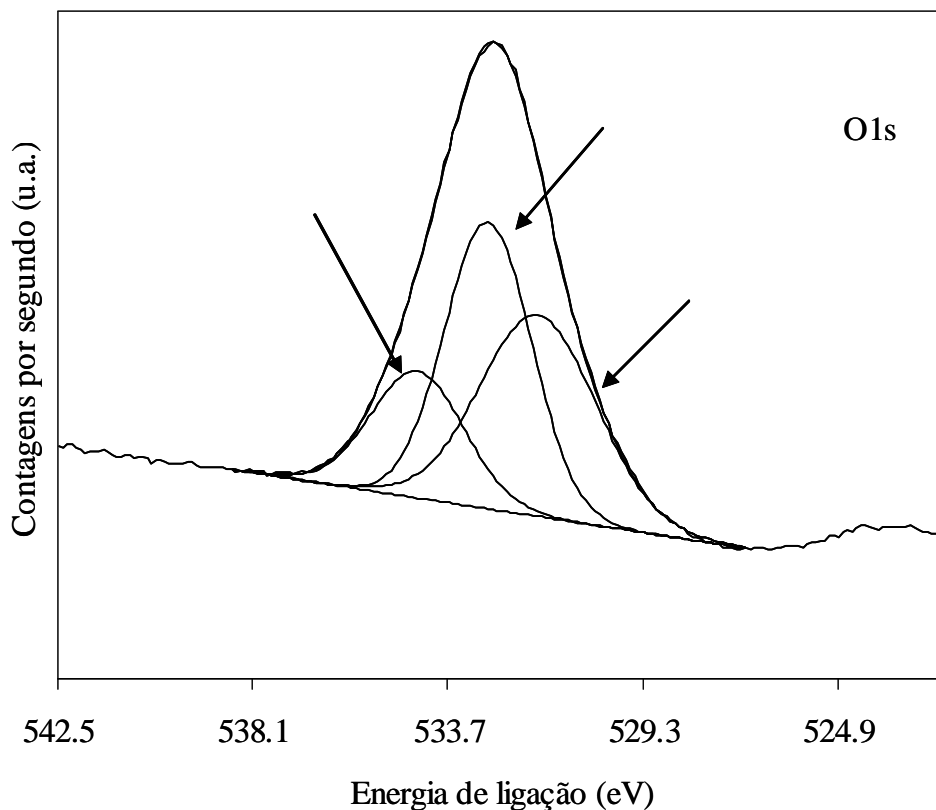


Figura 22. Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie oxigênio típico das amostras obtidas. Amostra FL10: obtida com hidróxido de amônio.

A composição superficial das amostras, antes de serem submetidas à avaliação catalítica (Tabela 16) mostrou que o íon lantânio se depositou preferencialmente na superfície do sólido, quando este foi preparado utilizando hidróxido de amônio (Amostra FL10). Por outro lado, nos sólidos oriundos de precursores contendo sódio ou potássio, foi observado um enriquecimento desses íons na superfície em detrimento do íon lantânio. Esse fenômeno ocorreu de forma mais acentuada nos sólidos provenientes do ânion carbonato e, particularmente, na Amostra CN que não exibiu a presença de íons lantânio na superfície do sólido, mas um elevado teor de íons sódio.

Na Tabela 17 estão apresentados os valores de energia de ligação dos níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio, sódio e oxigênio, após a avaliação catalítica dos sólidos. Nota-se que, na Amostra FL10U, os valores de energia de ligação das espécies de ferro, lantânio

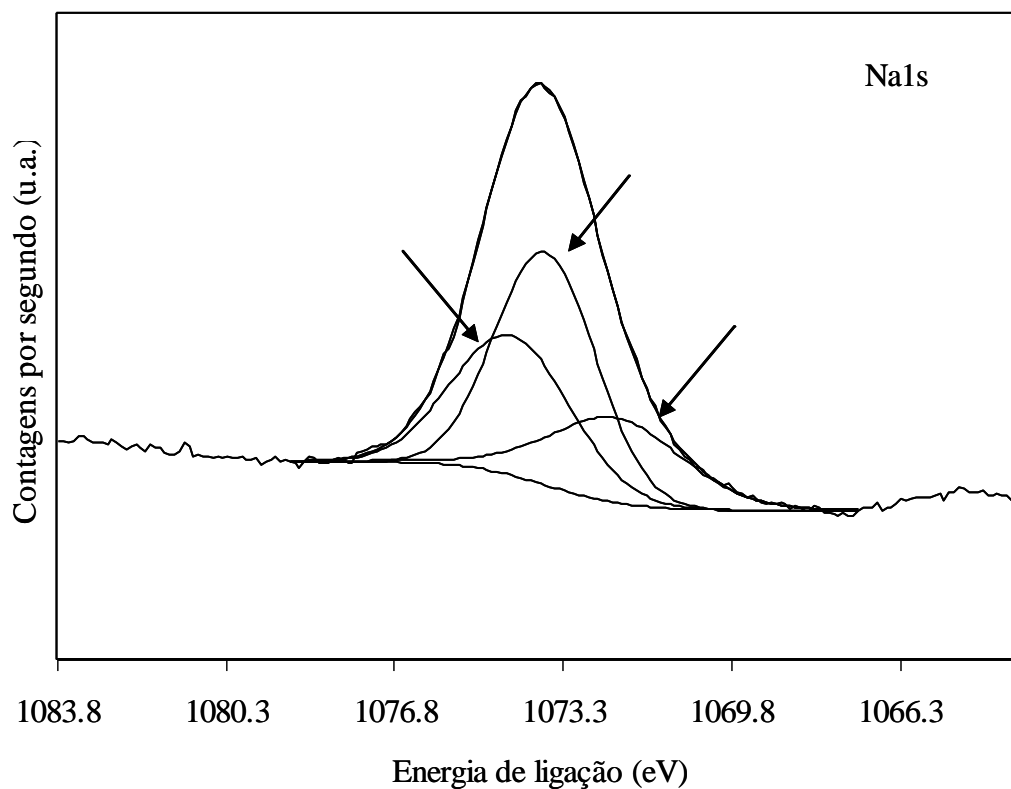


Figura 23. Espectro fotoeletrônico de raios X da espécie sódio típico das amostras obtidas. Amostra HN: obtida com hidróxido de sódio.

Tabela 16. Razões atômicas das espécies presentes na superfície dos catalisadores. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente.

Amostra	La/Fe	Na/Fe	K/Fe
FL10	2,839	---	---
HN	2,160	11,527	---
HK	1,604	---	1,876
CN	0,0	26,155	---
CK	0,884	---	12,229

Tabela 17. Energias de ligação (eV) do níveis internos das espécies de ferro, lantânio, potássio, sódio e oxigênio dos catalisadores, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU, CNU e CKU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na reação.

Amostra	FL10U	HNU	HKU	CNU
Fe2p _{3/2}	713,3	713,2	712,3	713,8
Fe2p _{3/2}	715,2	714,9	714,2	715,5
La3d _{5/2}	---	836,9	835,6	838,5
O1s	531,7	531,4	531,1	531,7
O1s	532,9	532,9	532,6	533,4
O1s	534,3	535,0	533,9	534,9
Na1s	---	1072,7	---	---
Na1s	---	1074,6	---	---
Na1s	---	1075,6	---	---
K1s	---	---	294,8	---
K1s	---	---	297,5	---
C1s	284,3	284,5	284,9	284,5
C1s	285,9	285,6	287,2	286,1
C1s	287,8	287,7	290,6	288,2
C1s	292,8	---	---	290,6

e oxigênio não sofreram variação significativa, em relação ao catalisador novo. No espectro do ferro foram novamente observados dois picos devido às fases hematita (713,3 eV) e ao óxido misto de lantânio e ferro (FeLaO₃, 715,2 eV) [67,68]. No espectro de oxigênio não foi observada variação na posição dos picos, mas pôde-se notar uma expressiva variação na intensidade dos mesmos. O pico devido a espécie O²⁻ (531,7 eV) diminuiu de intensidade, enquanto que aqueles atribuídos às espécies OH⁻ (532,9 eV) e a oxigênio ligado a carbono (534,3 eV) se mostraram mais intensos [67,68]. No espectro de carbono pôde-se observar a presença de um pico adicional, em relação aos catalisadores novos, a 292,8 eV, antes inexistente, além de um aumento de

intensidade dos mesmos. O pico a 287,8 eV pode ser atribuído a espécies de carbono ligado a oxigênio através de uma insaturação e o pico a 292,8 eV é típico de espécies carbonatos (CO_3^{-2}) [67,68]. Os espectros de XPS estão mostrados no Anexo 2.

Analisando-se o espectro da Amostra HNU, nota-se que não houve variação nos espectros de ferro e lantânio, em relação aos catalisadores novos. Novamente, foram observados dois picos atribuídos a espécies de ferro nas fases hematita (713,2 eV) e ferrita de sódio (714,9 eV) e apenas um pico no espectro de lantânio devido à fase óxido (La_2O_3) em 836,9 eV [67,68]. O espectro de sódio exibiu os picos a 1072,7 e 1074,6 eV, que podem ser atribuídos ao óxido de sódio (Na_2O , 1072,3 eV) e à ferrita de sódio (NaFeO_2 , 1073,4 eV) [67,68]. A localização dos picos de oxigênio não sofreu variação significativa, apenas suas intensidades se modificaram, sendo que o pico devido à espécie OH^- (532,9 eV) sofreu o maior incremento [67,68]. De acordo com os espectros de carbono, nota-se que a superfície desse sólido está coberta por hidrocarbonetos e espécies de carbono ligadas a oxigênio através de uma dupla ligação [67,68]. Os espectros de XPS estão mostrados no Anexo 2.

Os espectros de ferro, lantânio e potássio do sólido obtido com hidróxido de potássio (Amostra HKU) não se mostraram distintos daqueles obtidos antes da avaliação catalítica. Da mesma forma, foram identificados picos atribuídos às fases hematita (712,3 eV), ferrita de potássio (714,2 eV) e óxido de lantânio (835,6 eV) [67,68]. Como observado nas demais amostras, o pico atribuído a espécie OH^- (532,6 eV) sofreu uma sensível elevação de intensidade. O espectro de carbono revelou a presença de espécies de carbonato (CO_3^{-2} , 290,6 eV) [67,68]. Os espectros estão mostrados no Anexo 2.

A amostra obtida com carbonato de sódio (Amostra CNU) apresentou o mesmo comportamento das demais. Os espectros de ferro e lantânio revelaram a presença de duas espécies de ferro e uma de lantânio, que foram atribuídas à hematita (713,8 eV), à ferrita de sódio (715,5 eV) e ao óxido

de lantânio (838,5 eV) [67,68]. O espectro de oxigênio mostrou um comportamento similar aos demais sólidos, com diminuição da intensidade do pico referente à espécie O^{-2} (531,7 eV) e elevação daquele devido à ligação carbono-oxigênio (534,9 eV). Nesse caso não foi observado incremento na intensidade do pico atribuído ao grupo OH^{-} (533,4 eV). De acordo com espectro de carbono, nota-se que essa amostra sofreu uma maior deposição de carbono na forma de carbono grafítico (286,1 eV) e carbonato (290,6 eV) [67,68].

Houve uma variação na composição superficial dos materiais durante a avaliação catalítica, como mostrado nas Tabelas 16 e 18. Na Amostra FL10U, a superfície se tornou mais rica em íons lantânio durante a reação, enquanto naquelas contendo íon sódio ou potássio ocorreu o fenômeno inverso, com o empobrecimento da superfície de íons lantânio, com exceção da Amostra CNU. Por outro lado, foi observado também uma migração de íons alcalinos da superfície dos sólidos, durante a desidrogenação do etilbenzeno.

Tabela 18. Razões atômicas das espécies presentes na superfície dos catalisadores após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostras FL10U, HNU, HKU e CNU: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. A letra U indica os catalisadores usados na reação.

Amostra	La/Fe	Na/Fe	K/Fe
FL10U	3,137	---	---
HNU	0,090	2,236	---
HKU	0,767	---	2,998
CNU	0,081	4,742	---

4.2.6 ATIVIDADE DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

O desempenho catalítico dos sólidos foi avaliado na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água e os resultados estão apresentados na Tabela 19. Nota-se que a atividade catalítica dos sólidos foi influenciada pela natureza do ânion do agente precipitante (hidróxido ou carbonato) e do cátion (sódio ou potássio).

Tabela 19. Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/S_g^*), conversão (C) seletividade a estireno (S_{ES}), benzeno (S_B) e tolueno (S_T) e teor de coque presente nos catalisadores com razão molar Fe/La = 10 e obtidos utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. Amostra F: óxido de ferro puro. Amostra C: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.

Amostras	FL10	HN	HK	CN	CK	Com
$a \cdot 10^7 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	4,1	1,3	5,2	0,79	11	6,4
$a/S_g^* \cdot 10^8 (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$	4,1	13	52	4,0	27	---
C (%)	10,6	1,6	6,3	1,2	13	9,0
ΔC (%)	1,5	3,7	2,0	2,8	1,7	3,6
S_{ES} (%)	96	92	100	86	100	97
S_B	1,9	2,9	---	4,6	---	0,8
S_T	2,7	4,6	---	10	---	1,8
Coque (%)	1,09	3,54	0,96	5,14	3,81	1,36

Comparando-se as amostras contendo sódio, pode-se observar que o ânion hidróxido se mostrou mais eficiente do que o carbonato na geração de sólidos ativos. Por outro lado, na presença de potássio, o carbonato se mostrou mais promissor. Dentre os cátions estudados, o potássio foi aquele que gerou os catalisadores mais ativos, em especial aqueles oriundos de carbonato.

A Figura 24 mostra as curvas de conversão em função do tempo dos catalisadores. As amostras obtidas com hidróxido de amônio, sódio ou potássio mostraram comportamento similar, com valores iniciais elevados de conversão, seguido por um decréscimo. Por outro lado, os catalisadores preparados a partir de carbonato de sódio ou potássio apresentaram um comportamento distinto, com valores iniciais baixos de conversão que sofreram uma elevação no decorrer da reação, provavelmente decorrente uma transformação de fase para uma mais ativa, até atingirem um máximo após o qual estabilizaram.

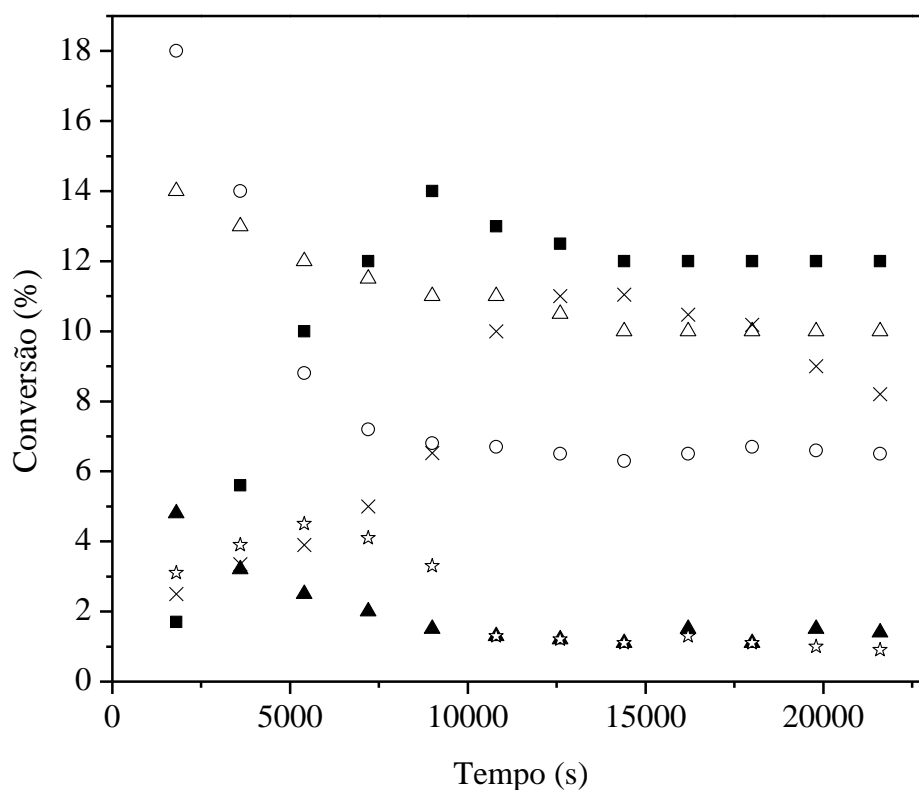


Figura 24. Curva de conversão em função do tempo dos catalisadores com razão molar Fe/La = 10 e obtidos utilizando diferentes agentes precipitantes. Amostras FL10, HN, HK, CN e CK: obtidas com hidróxido de amônio, de sódio e de potássio e carbonato de sódio e potássio, respectivamente. Δ FL10, ▲ HN, ○ HK, ■ CK, * CN e × catalisador comercial.

Os resultados de atividade intrínseca confirmaram o efeito benéfico do íon potássio em concordância com trabalhos anteriores [1, 5, 11, 12, 30]. Este dopante foi responsável pela formação de sítios catalíticos mais ativos, indicando que ele é um promotor estrutural. Dentre os ânions investigados, o hidróxido atuou de forma mais efetiva na geração de sítios ativos. O sódio também atuou como promotor estrutural, mas foi menos eficiente do que o potássio.

Os valores de seletividade de todos os catalisadores foram elevados, principalmente aqueles contendo potássio. Nesse caso, não foi detectada a formação de subprodutos tais como benzeno e tolueno, independente do ânion do agente precipitante. Os catalisadores contendo sódio favoreceram a formação de benzeno e tolueno, sendo os valores de seletividade a tolueno superiores aos de benzeno. Nesse caso, o ânion hidróxido se mostrou mais eficiente em elevar a seletividade a estireno dos catalisadores contendo sódio. De modo geral, os catalisadores oriundos de hidróxido de sódio ou potássio foram os mais seletivos a estireno do que aqueles oriundos de carbonato.

Os valores de teor de coque depositado sobre os catalisadores são também mostrados na Tabela 19. Dentre os ânions dos precursores utilizados, os sólidos obtidos com carbonato de sódio ou potássio conduziram à maior deposição de carbono, do que aqueles obtidos com hidróxido de sódio, potássio ou hidróxido de amônio. Em relação aos cátions presentes nos catalisadores, o potássio foi responsável pela geração de sítios catalíticos mais resistentes ao depósito de coque. Não se observou uma relação simples entre o teor de coque e o grau de desativação representado pelo valor da variação de conversão (ΔC). A partir dessa grandeza, um dos catalisadores que menos desativou (Amostra CK) também foi aquele que mais sofreu deposição de carbono (3,81%), indicando que a deposição de carbono não é a principal causa de desativação desses materiais, como observado por outros autores [4].

4.3 EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO

4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO

Na Figura 25 são mostrados os difratogramas de raios X dos sólidos obtidos utilizando diferentes métodos de adição das soluções dos precursores (nitrato de ferro e de lantânio) e do carbonato de potássio, antes de serem submetidos à avaliação catalítica. Através do cálculo das distâncias interplanares e consulta às fichas JCPDS, foi detectada, na Amostra CK (obtida adicionando as soluções dos precursores sobre um béquer contendo água), a presença de hematita, α -Fe₂O₃ (JCPDS 86-2368), maghemita, γ -Fe₂O₃ (25-1402, 15-0615 e 13-0458) óxido de lantânio, La₂O₃ (JCPDS 05-0602) e um óxido misto de ferro e lantânio, FeLaO₃ (JCPDS 37-1493). Os valores das distâncias interplanares obtidas com a Amostra CK e aqueles fornecidos pelas fichas JCPDS estão apresentados na Tabela 10A (Anexo 1). O emprego de diferentes ordens de adição das soluções dos precursores dos sólidos causou modificação na natureza da fase cristalográfica. No caso da Amostra CKM, observou-se a formação da ferrita de potássio em detrimento da maghemita; na Amostra MCK; contudo, houve a formação da hematita coexistindo com o óxido de ferro e lantânio. Os valores das distâncias interplanares das Amostras CKM e MCK estão mostradas nas Tabelas 16A e 17A (Anexo1), respectivamente.

Os difratogramas de raios X dos sólidos, após desidrogenação do etilbenzeno em presença de

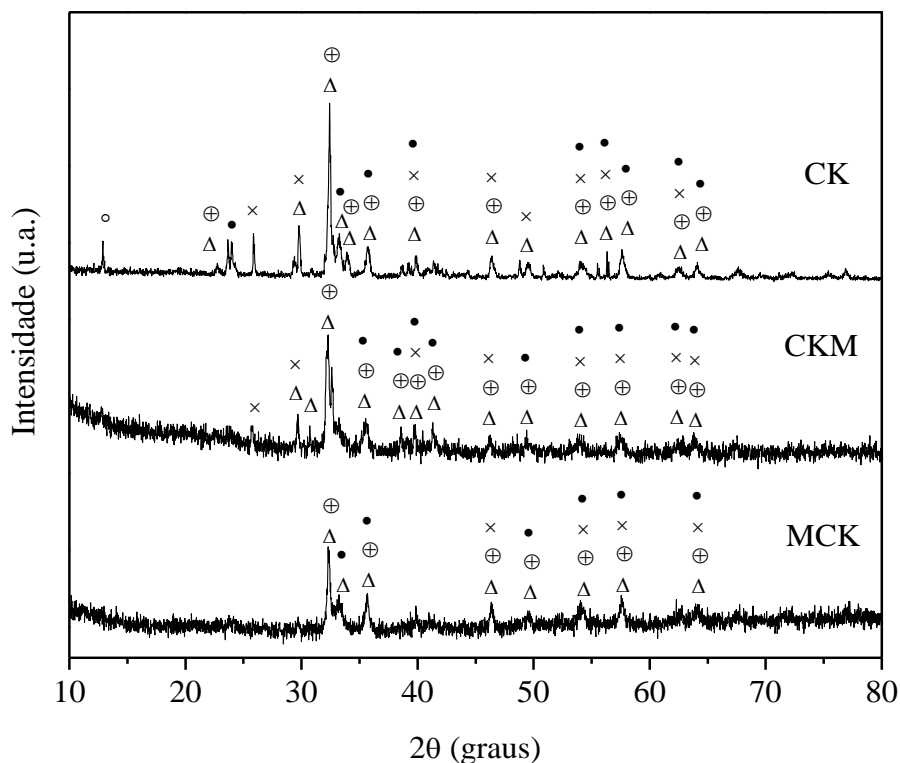


Figura 25. Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio. ● α -Fe₂O₃, ○ γ -Fe₃O₄, × La₂O₃, ⊕ FeLaO₃, e Δ KFeO₂.

vapor d'água, estão apresentados na Figura 26. Nota-se que houve modificação apreciável no perfil de difração dos catalisadores. Em todos eles, observou-se o aparecimento da magnetita, coexistindo com a hematita; apenas no caso da Amostra CKU foi possível identificar a presença do composto FeLaO₃; nas demais amostras, esta fase não pôde ser identificada devido à coincidência dos picos com aqueles de outras fases. De modo similar, o óxido de lantânio não pôde ser identificado em nenhum dos catalisadores usados. As distâncias interplanares são mostradas nas Tabelas 18 e 19A (Anexo 1).

Na Tabela 20 são mostradas as fases identificadas em todas as amostras. Com exceção da Amostra MCK, não foi possível confirmar a presença da ferrita de potássio ou de sódio, nos

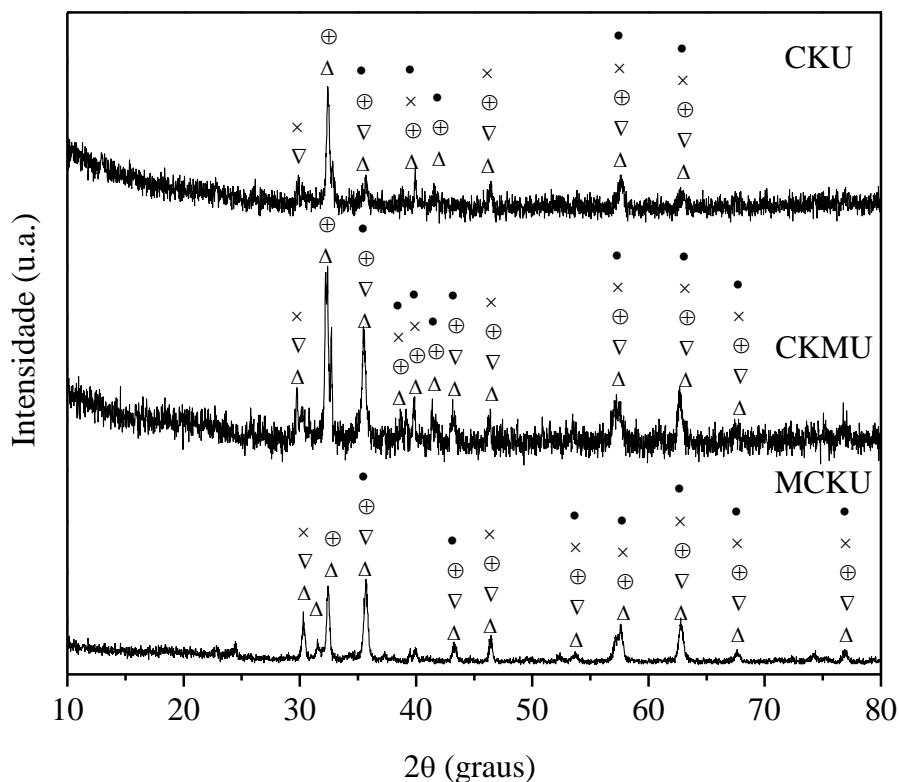


Figura 26. Perfis de difração de raios X das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio. ∇ Fe₃O₄, ● α-Fe₂O₃, × La₂O₃, ⊕ FeLaO₃, e Δ KFeO₂.

catalisadores antes e após a reação, devido à coincidência dos picos com aqueles das outras fases, como mostram as Figuras 25 e 26.

4.3.2 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO

Os resultados das medidas de área superficial específica estão mostrados na Tabela 21. De modo geral, todos os sólidos exibiram baixos valores, sendo que aqueles apresentados pelas

Tabela 20: Fases identificadas nas amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas com carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, antes e após (U) a desidrogenação do etilbenzeno. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água; Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio.

Amostras	Fases identificadas
CK	α -Fe ₂ O ₃ ; γ -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ FeLaO ₃
CKM	α -Fe ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ ; FeLaO ₃ KFeO ₂
MCK	α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
CKU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃ ; FeLaO ₃
CKMU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃
MCKU	Fe ₃ O ₄ ; α -Fe ₂ O ₃

Amostras CKM e MCK foram próximos entre si e superiores àquele mostrado pela Amostra CK.

Após a desidrogenação do etilbenzeno, houve uma elevação na área superficial específica e todas as amostras exibiram o mesmo valor dessa grandeza.

Tabela 21: Valores de área superficial específica dos sólidos antes (S_g) e após avaliação catalítica (S_g*). Amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, antes da avaliação catalítica. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio.

Amostras	CK	CKM	MCK
S _g (m ² .g ⁻¹)	1,0	3,2	3,0
S _g * (m ² .g ⁻¹)	4,0	4,0	4,3

4.3.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO

Os perfis de redução à temperatura programada das amostras estão apresentados na Figura 27. Pode-se observar que, no caso dos materiais obtidos adicionando a solução dos precursores metálicos sobre o agente precipitante ou vice versa (Amostras MCK e CKM, respectivamente), os perfis de redução foram bastante distintos daqueles do sólido preparado por adição das soluções precursoras sobre a água (Amostra CK). Neste caso, foram observados picos a 680 e 890°C, atribuídos à redução das espécies ferro e lantânio e de espécies Fe^{+2} para formar ferro metálico, respectivamente [61]. Nas demais amostras, nota-se que a redução das espécies se iniciaram a temperaturas mais baixas, cerca de 410 e 360°C (Amostras CKM e MCK, respectivamente), valores típicos em que se observa a redução da hematita [61]. Na curva da Amostra CKM também foi observado um pico a 482°C, associado à redução da hematita [57] e outros a 563°C e 850°C devido à redução do óxido de lantânio [62] e um outro a 735°C relacionado à redução de espécies Fe^{+2} a ferro metálico.

Os eventos ocorreram em temperaturas mais baixas na Amostra MCK. A redução da hematita foi observada em três estágios, a cerca de 360, 416 e 472°C e a redução do óxido de lantânio a 545 e 800°C. A redução das espécies Fe^{+2} para formar ferro metálico foi observada a 653°C. De modo geral nota-se que, nas Amostras CKM e MCK, as espécies metálicas se encontram mais susceptíveis à redução do que na Amostra CK, em que as mesmas se mostraram mais resistentes à redução.

Na Tabela 22 estão relacionadas as temperaturas de redução das amostras estudadas.

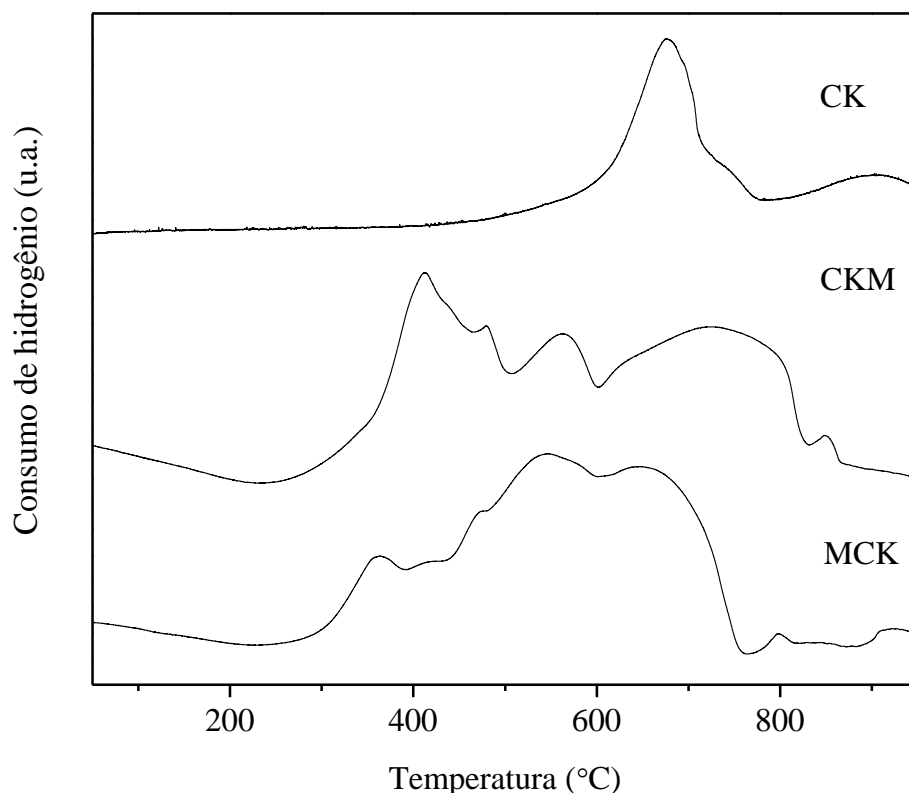


Figura 27. Perfis de redução à temperatura programada das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas com carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água; Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre o carbonato de potássio.

Tabela 22. Temperatura de redução das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.

Amostras	T ₁ Fe ⁺³ →Fe ⁺²	T ₂ Fe ⁺³ →Fe ⁺²	T ₃ Fe ⁺³ →Fe ⁺²	T ₄ La ⁺³ →La ^{red}	T ₅ Fe ⁺² →Fe ⁰	T ₆ Fe ⁺² →Fe ⁰
CK	683	---	---	---	886	---
CKM	410	482	---	563	735	---
MCK	360	416	472	545	653	800

4.3.4 ATIVIDADE DOS CATALISADORES DE ÓXIDO DE FERRO CONTENDO LANTÂNIO OBTIDOS COM CARBONATO DE POTÁSSIO

O emprego de diferentes métodos de preparação de sólidos baseados em hematita, contendo lantânio e utilizando carbonato de potássio como agente precipitante, originou catalisadores menos ativos do que o método empregado inicialmente neste trabalho (Tabela 23).

Tabela 23. Valores de atividade (a), atividade intrínseca (a/Sg^*), conversão (C), variação de conversão (ΔC), seletividade a estireno (S_{ES}), benzeno (S_B) e tolueno (S_T) e teor de coque presente nos catalisadores com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes, antes da avaliação catalítica. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio. Amostra Com: catalisador comercial baseado em hematita contendo potássio e cromo.

Amostras	CK	CKM	MCK	Com
$a \cdot 10^7 (\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	11	6,1	5,2	6,4
$a/Sg^* \cdot 10^8 (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$	27	15	12	---
C (%)	13	7,8	6,5	9,0
ΔC (%)	1,7	5,0	9,2	3,6
S_{ES} (%)	100	100	100	97
S_B	---	---	---	0,8
S_T	---	---	---	1,8
Coque (%)	3,81	3,73	2,32	1,36

O sólido obtido adicionando-se as soluções precursoras sobre a água (Amostra CK) exibiu elevado valor de conversão, quando comparado às demais amostras (Tabela 23). Dentre os dois novos métodos investigados, a adição de carbonato de potássio aos precursores metálicos (Amostra CKM) originou um catalisador mais ativo do que o processo inverso (Amostra MCK).

Na Figura 28 são mostrados as curvas de conversão sobre os catalisadores, em função do tempo. Pode-se observar que as Amostras CKM e MCK apresentaram um perfil semelhante com valores elevados de conversão no início da reação que tendem a decrescer. A Amostra CK exibiu um comportamento distinto com valores de conversão crescentes até o ponto em que há a estabilização da conversão. Nesse caso, nota-se que deve estar havendo alguma transformação de fase para uma mais ativa, responsável pela maior conversão exibida por esse catalisador. De acordo com os valores de atividade intrínseca os novos métodos empregados originaram sólidos com sítios catalíticos menos ativos, indicando que a atuação promotora do potássio foi inibida. Por outro lado, a seletividade a estireno não foi afetada. Em todas as amostras foi apenas detectada a formação de estireno com a ausência de sub-produtos como benzeno e tolueno.

De acordo com os valores dos teores de carbono, as Amostras MCK e CKM se mostraram mais resistentes a esse tipo de depósito do que a Amostra CK. A adição dos precursores metálicos sobre o carbonato de potássio originou o sólido que apresentou o menor teor de coque sobre o catalisador. Entretanto este catalisador foi também aquele que sofreu uma maior desativação (9,2%).

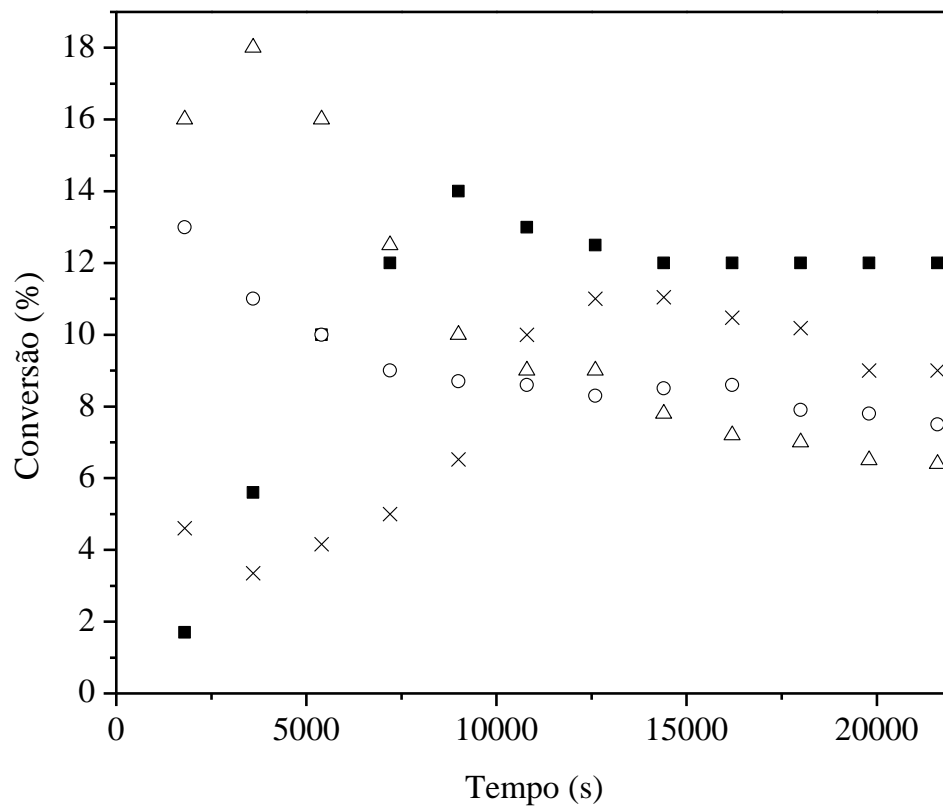


Figura 28. Curva de conversão em função do tempo das amostras com razão molar Fe/La = 10, obtidas utilizando carbonato de potássio e diferentes ordens de adição dos reagentes. Amostra CK: obtida adicionando as soluções dos precursores sobre a água. Amostra CKM: obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos e Amostra MCK: obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio. ■ CK, ○ CKM, △ MCK e × catalisador comercial.

5.0 DISCUSSÃO

Catalisadores baseados em óxido de ferro e lantânio, nas razões molares Fe/La igual a 5, 10, 15 e 20, podem ser preparados pelo método sol-gel por via inorgânica, utilizando os nitratos metálicos correspondentes e hidróxido de amônio como agente precipitante.

Quando os teores de lantânio são baixos (Fe/La = 15 e 20) as amostras são formadas basicamente por hematita (α -Fe₂O₃); aumentado-se o teor desse metal (Fe/La = 5 e 10), entretanto, os óxidos se tornam amorfos aos raios X, impedindo a detecção das fases. Isto pode ser atribuído à ação do lantânio como agente anti-sinterizante, levando à formação de partículas pequenas o suficiente para impedir a sua detecção por difração de raios X [58,59].

Durante a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água, ocorre a redução parcial das espécies Fe⁺³, pelas moléculas de hidrogênio produzidas pela reação, a espécies Fe⁺², produzindo magnetita (Fe₃O₄), co-existindo com a hematita [2]. Nota-se, também, a formação de um óxido de ferro e lantânio (FeLaO₃). Independente do teor de lantânio nos sólidos, observa-se a presença de magnetita, hematita e o óxido de ferro e lantânio nos catalisadores usados.

Em concordância com esses resultados, a adição crescente do lantânio provocou o aumento da área superficial específica dos sólidos, em comparação ao óxido de ferro puro. A ação anti-sinterizante do lantânio atingiu um valor máximo na amostra com razão molar Fe/La = 10; uma adição posterior causou a redução desse parâmetro. Devido ao seu elevado raio iônico (1,15Å) quando comparado ao raio do íon férrico (0,79Å) [48], não é provável que o íon La⁺³ possa penetrar na rede cristalina do óxido de ferro e, assim, a ação anti-sinterizante desse metal deve

ocorrer principalmente na superfície, exercendo uma função espaçadora e impedindo que as partículas se agreguem. Dessa forma, pode-se supor que a maior parte do lantânio encontra-se na superfície das partículas de hematita, provavelmente como partículas de óxido de lantânio ou óxido de lantânio e ferro, pequenas o suficiente para não serem detectadas por difração de raios X. A Figura 29 ilustra essa situação. Durante a desidrogenação do etilbenzeno, parte da hematita é convertida à magnetita e o ferro e o lantânio interagem fortemente produzindo um óxido misto (FeLaO_3). Este processo é acompanhado pela coalescência de partículas e poros, causando uma diminuição da área superficial específica e permitindo a detecção dessas fases por difração de raios X. Neste caso, não se observa efeito do teor de lantânio sobre a área superficial específica e todas as amostras apresentaram valores próximos àquele do óxido de ferro puro.

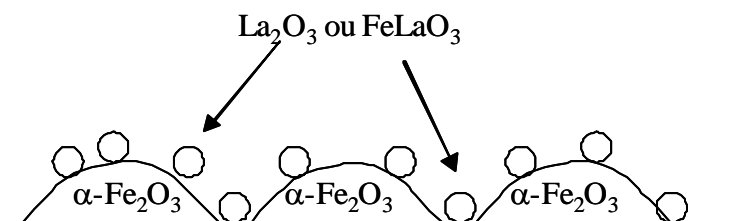


Figura 29. Esquema ilustrando a ação anti-sinterizante do óxido de lantânio na superfície da hematita.

A formação do óxido misto de ferro e lantânio estabiliza as espécies Fe^{+3} dificultando a sua redução e essa ação é intensificada com o aumento de seu teor no sólido. De modo geral, a adição de lantânio ao óxido de ferro (hematita) altera as suas propriedades redutoras. Em baixos teores ($\text{Fe/La} = 20$) o lantânio dificulta a redução da hematita e magnetita e ele próprio se torna menos redutível. Entretanto, quantidades mais elevadas desse metal ($\text{Fe/La} = 15$) ele facilita ou não altera a redução da hematita mas dificulta a redução da magnetita; neste caso a redução do óxido de lantânio não é alterada ($\text{Fe/La} = 15$) ou é dificultada ($\text{Fe/La} = 10$). Quando se emprega uma

quantidade ainda maior ($\text{Fe/La} = 5$) a redução da hematita não sofre alteração significativa, mas a magnetita se torna mais redutível.

Além de atuar como agente anti-sinterizante nos catalisadores novos, o lantânio também atuou como promotor estrutural, aumentando a atividade intrínseca dos sítios. O efeito benéfico desse metal é intensificada com a elevação do seu teor, mas não se observa um comportamento linear. O catalisador com razão molar $\text{Fe/La} = 10$ apresentou o melhor desempenho catalítico, provavelmente devido à sua elevada resistência a redução e a desativação por depósito de carbono.

A atuação do lantânio sobre a hematita na desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água pode ser comparada à atuação de outras fases mistas de ferro investigadas por outros autores [1,30]. De acordo com esses estudos, os promotores devem estabilizar a fase hematita e o potássio contra redução e não constituem sítios ativos. Além disso, os promotores elevam a atividade da hematita através de transferência de elétrons na interface sólido – gás, o que torna a ligação ferro – oxigênio mais polarizável elevando a basicidade do sítio ativo Fe^{+3} . Com base no exposto, pode-se supor que o lantânio, formando um óxido misto com o ferro (FeLaO_3), deve estar exercendo a função de tornar os sítios ativos Fe^{+3} mais básicos, através de transferência eletrônica, diminuindo a força de adsorção da molécula de estireno (base dura) nos sítios ativos elevando, assim, a atividade do catalisador.

Como o catalisador com razão molar Fe/La igual a 10 exibiu o melhor desempenho catalítico, deu-se prosseguimento ao estudo, investigando a melhoria de suas propriedades, através de modificações no método de sua preparação.

No estudo do efeito da natureza do agente precipitante sobre as características e propriedades de catalisadores baseados em ferro e lantânio, observou-se que o emprego de agentes precipitantes baseados em hidróxido ou carbonato de sódio ou potássio favoreceu a cristalização

dos sólidos e, de modo geral, não influenciou na natureza das fases formadas (hematita, maghemita, óxido de lantânio, óxido de ferro e lantânio); apenas no caso da amostra obtida com hidróxido de potássio, não se observou a formação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como nos outros casos.

Após a reação, foi observada uma redução parcial do ferro, com formação de magnetita, coexistindo com a hematita e o óxido de ferro e lantânio. As fases contendo sódio ou potássio (NaFeO_2 e KFeO_2) não puderam ser identificadas devido à superposição de picos com aqueles de outras fases.

Todos os sólidos contendo íons sódio ou potássio, independente do ânion do agente precipitante, exibiram baixos valores de área superficial específica, provavelmente devido à presença de fases contendo ferrita de potássio. Esses compostos possuem estrutura do tipo cristobalita em que íons Fe^{+3} possuem número de coordenação quatro e o potássio possui doze. Como o cristal dessa fase é maior do que da hematita ou magnetita os sólidos possuem área mais baixa [12]. Os valores de área superficial específica permaneceram baixo após a reação, com exceção das amostras obtidas com carbonato de sódio e potássio, devido à saída dos íons alcalinos da estrutura do óxido, como observado em outros trabalhos [1, 12].

De modo geral, a presença de sódio ou potássio aumentou a interação entre o ferro e o lantânio, estabilizando essas espécies e dificultando, ainda mais, a sua redução. Entre os ânions estudados, o carbonato foi aquele mais eficiente em favorecer a redução dos sólidos e, entre os cátions, o sódio foi o mais prejudicial à manutenção da fase ativa na reação (espécies Fe^{+3}).

Numa tendência geral, os agentes precipitantes contendo espécies hidróxido geraram sólidos com partículas menores do que aqueles contendo espécies carbonato, independente do cátion presente. Isto pode ser atribuído à força básica do hidróxido ser superior à do carbonato; dessa

forma, durante a precipitação, a velocidade de nucleação é maior do que de crescimento das partículas, fazendo com que elas sejam menores [60].

Independente do agente precipitante utilizado, a superfície de todas as amostras era formada, basicamente, por hematita e ferrita de sódio ou potássio. Nas amostras obtidas com agentes precipitantes baseados em hidróxido de amônio, sódio ou potássio, o lantânio se depositou preferencialmente na superfície e esse efeito foi mais acentuado no material obtido com hidróxido de amônio. A presença de sódio ou potássio causou o empobrecimento de íons lantânio na superfície, sendo este efeito mais pronunciado nas amostras contendo sódio. Por apresentar um raio iônico inferior ao do potássio, o sódio deve interagir mais fortemente com as espécies presentes na matriz do óxido de ferro [47]. Nas amostras obtidas com carbonato de sódio ou potássio, este efeito foi ainda mais intenso, de modo que o sólido obtido com carbonato de sódio apresentou apenas sódio e ferro na superfície.

A natureza das espécies presentes na superfície não foi modificada após a reação; apenas o teor de espécies de carbono sofreu elevação. Todas as espécies iônicas migraram da superfície do óxido de ferro, durante a reação. Devido ao elevado conteúdo de vapor no sistema reacional parte dos íons potássio foi provavelmente convertida a hidróxido que, devido à sua elevada pressão de vapor (0,1mbar), são transportados pela corrente gasosa [7].

Os íons sódio e potássio atuaram como promotores estruturais em catalisadores baseados em hematita contendo lantânio, na desidrogenação do etilbenzeno, sendo o segundo mais eficiente do que o primeiro, principalmente quando associado ao ânion hidróxido. Diversos autores têm proposto modelos a respeito da atuação do íon potássio [2,6,7,12,22,23]. De acordo com esses modelos, há a formação da fase ferrita de potássio ($KFeO_2$), na qual os íons férrico são sítios ácidos duros responsáveis por adsorver as moléculas de etilbenzeno e estireno. Este, por ser uma base mais polarizável, interage mais fortemente com os sítios ácidos, sendo dessorvido com mais

dificuldade. A presença do íon potássio, um ácido duro, provoca a polarização da ligação ferro – oxigênio, elevando a basicidade do sítio, diminuindo a força de adsorção da molécula de estireno [31]. O sódio possui um valor de energia de ionização superior o que torna seu efeito reduzido [49].

A baixa resistência à deposição de carbono mostrada pelos catalisadores contendo sódio pode ser explicada, considerando a basicidade desse íon. Por possuir uma energia de ionização superior ao potássio, o sódio é mais ácido, o que promove a formação de depósitos carbonáceos.

O resultado da investigação a respeito do agente precipitante mais adequado para a obtenção de catalisadores baseados em hematita contendo lantânio, apontou para o carbonato de potássio. Desse modo, os estudos para a otimização do método de preparação desses materiais prosseguiram com o efeito da ordem de adição das soluções reagentes sobre as propriedades desses sólidos.

A adição da solução dos precursores metálicos sobre a solução do agente precipitante ou, o procedimento inverso, não influenciou no perfil de difração de raios X dos sólidos, assim como na natureza das fases formadas. Os valores de área superficial específica também não foram afetados pelo método de preparação e todas as amostras exibiram baixos valores, independente da ordem de adição das soluções reagentes. Não foi observado variação desse parâmetro após a reação.

Os sólidos obtidos, variando-se o método de preparação, apresentaram perfis de redução distintos da amostra obtida pela adição dos reagentes sobre a água, sugerindo a presença de espécies pouco estabilizadas. Isto pode explicar a atividade catalítica mais baixa, apresentada por essas amostras, em relação àquela obtida pela adição dos reagentes à água.

Segundo a literatura [4], a deposição de coque não é a principal causa de desativação de catalisadores baseados em hematita, durante a desidrogenação do etilbenzeno em presença de

Santos, M.S.

vapor d'água. Isto está em concordância com os resultados obtidos no presente trabalho, que mostrarm que o catalisador mais ativo e seletivo apresentou elevado teor de carbono.

O estudo do efeito do método de preparação e da composição química sobre o desempenho de catalisadores de ferro e lantânio mostrou que o sistema mais promissor é obtido quando se adiciona os reagentes (nitrato de ferro, nitrato de lantânio e carbonato de potássio) sobre a água, empregando-se uma razão molar ferro/lantânio de 10.

6.0 CONCLUSÃO

6.1 Os catalisadores baseados em hematita contendo diferentes teores de lantânio (razão molar Fe/La = 5, 10, 15 e 20) podem ser obtidos a partir dos nitratos metálicos e hidróxido de amônio, por técnicas sol-gel. A presença de lantânio em pequenas quantidades (razões molares Fe/La = 20 e 15) promove a formação de hematita, enquanto que, quantidades mais elevadas (Fe/La = 10 e 5) origina sólidos amorfos aos raios X, devido à ação anti-sinterizante do lantânio, responsável pela formação de partículas pequenas não detectáveis através de difração de raios X. Esse efeito se reflete nos valores de área superficial específica, que se mostraram superiores nesses catalisadores (Amostras FL10 e FL5), indicando que o lantânio é um promotor textural em hematita. Durante a desidrogenação do etilbenzeno a 530°C e 1 atm, esses sólidos se transformam para produzir magnetita e óxido de ferro e lantânio co-existindo com a magnetita, num processo que é acompanhado da coalescência de poros e partículas, causando a diminuição da área superficial específica dos sólidos. Apesar disso, a atividade dos catalisadores é aumentada pelo lantânio devido à sua ação estrutural, que aumenta a sua atividade intrínseca, atribuída à estabilidade e ao estado eletrônico dos íons Fe^{+3} , fase ativa na reação. A presença do lantânio também afeta as propriedades redutoras da hematita e magnetita facilitando ou dificultando o processo de redução, de acordo com o seu teor. O catalisador mais ativo e mais seletivo a estireno foi aquele com razão molar Fe/La = 10.

6.2 O emprego de diferentes agentes precipitantes (carbonato de sódio ou potássio e hidróxido de

sódio ou potássio e hidróxido de amônio) gera sólidos de ferro e lantânio (Fe/La (molar) = 10) com diferentes propriedades texturais e catalíticas, mas não altera a natureza das fases presentes antes (hematita, maghemita, óxido de lantânio e óxido de ferro e lantânio) e durante (magnetita, hematita, óxido de ferro e lantânio) a desidrogenação do etilbenzeno. A presença dos íons alcalinos (sódio e potássio) conduz a sólidos com baixos valores de área superficial específica, que aumenta durante a reação com a migração desses íons. Esses íons alcalinos, oriundos de diferentes ânions, afeta a resistência à redução dos compostos de ferro; de modo geral, o carbonato e o potássio são os mais eficientes na manutenção da fase ativa (espécies Fe^{+3}). Os íons alcalinos também favorecem a localização do lantânio no interior do sólido e este efeito aumenta ainda mais durante a desidrogenação do etilbenzeno. Na superfície, os íons alcalinos atuaram como promotores estruturais elevando a atividade do catalisador, sendo o potássio mais eficiente do que o sódio, devido a sua maior capacidade de elevar a basicidade dos sítios Fe^{+3} , quando comparado ao sódio. Dentre os catalisadores, aquele preparado com carbonato de potássio foi o mais ativo.

6.3 Modificando a ordem de adição das soluções reagentes (nitrato de ferro e de lantânio e carbonato de potássio), na preparação de catalisadores de ferro e lantânio (Fe/La = 10), usando carbonato de potássio como precipitante, obtém-se sólidos com diferentes propriedades. O catalisador preparado por adição dos reagentes sobre a água é o mais ativo, sendo constituído por hematita, maghemita, óxido de lantânio e óxido de ferro e lantânio com a superfície rica em íons potássio. Não houve variação na natureza das fases formadas e nem nos valores de área superficial específica, que permaneceram baixas, mas a resistência dos sólidos à redução foi alterada. Esse sólido exibiu uma elevada resistência à redução da fase ativa (espécies Fe^{+3}) uma

Santos, M.S.

das causas de desativação de catalisadores baseados em hematita durante a desidrogenação do etilbenzeno.

6.4 O estudo de diferentes métodos de preparação e de diferentes composições químicas, na obtenção de catalisadores para a desidrogenação do etilbenzeno para produzir estireno, mostrou que o sólido mais promissor é obtido quando se emprega uma razão molar ferro/lantânio de 10 e adiciona-se soluções de nitrato de ferro, nitrato de lantânio e carbonato de potássio sobre a água.

7.0 PERSPECTIVAS

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se sugerir a realização de outros estudos, tais como:

- (i) investigações mais detalhadas, usando o catalisador mais ativo (com razão molar ferro/lantânio de 10, obtida com carbonato de potássio e adicionado as soluções precursoras sobre a água), conduzindo a reação em temperaturas e razões vapor d'água/etilbenzeno mais baixas, a fim de diminuir os gastos de operação;
- (ii) investigações visando à determinação da lei de velocidade e discriminação de estudos cinéticos, usando o catalisador mais ativo e;
- (iii) investigações da resistência do catalisador mais ativo ao depósito de coque.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lee, E. H. *Catalysis Reviews*, v. 8, n. 2, p. 285-305, 1973.
2. Meima, G.R.; Menon. P. G. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 239-245, 2001.
3. Cavani, F.; Trifirò, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 133, p. 219-239, 1995.
4. Zhu, X. M.; Schön, M.; Bartmann, U.; Veen, A. C. van; Muhler, M. *Applied Catalysis A: General*, v. 266, p. 99-108, 2004.
5. Miyakoshi, A.; Ueno, A.; Ichikawa, M. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, p. 249-258, 2001.
6. Addiego, W. P.; Estrada, C. A.; Goodman, D. W.; Rosynek, M. P. *Journal of Catalysis*, v. 146, p. 407-414. 1994.
7. Serafin, I.; Kotarba, A.; Grzywa, M.; Sojka, Z.; Binczycka, H.; Kustrowski, P. *Journal of Catalysis*, v. 239, p. 137-144, 2006.
8. Wang, I.; Wu, J.; Chung, C. *Applied Catalysis A: General*, v. 16, p. 89-101, 1985.
9. Shakhnovich, G. V.; Belomestnykh, I. P.; Nekrasov, N. V.; Kostyukovsky, M. M.; Kiperman, S. L. *Applied Catalysis A: General*, v. 12, p. 23-34, 1984.
10. Stobbe, D. E.; Buren, F. R. van; Dillen, A. J. van; Guis, J. W. *Journal of Catalysis*, v. 135, p. 533, 1992.
11. Hirano, T. *Applied Catalysis A: General*, v. 28, p. 119-132, 1986.
12. Hirano, T. *Applied Catalysis A: General*, v. 26, p. 81-90, 1986.
13. Dulamita, N.; Maicaneanu, A.; Sayle, D. C.; Stanca, M.; Craciun, R.; Olea, M.; Afloroaei, C.; Fodor, A. *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 9-18, 2005.

Santos, M.S.

14. Ramos, M. S.; Oliveira, A. C.; Marchetti, G. S.; Rangel, M. C. Influência do teor de neodímio nas propriedades catalíticas da hematita na produção de estireno. In: 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Congresso de Catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat, 2005. v. 2. p. 1305-1310.
15. Rangel, M. C.; Carvalho, M. F. A.; Barbosa, M. N. M. Química Nova, v. 20, n. 5, p. 463-468, 1997.
16. Oliveira, A. C.; Fierro, J. L. G.; Valentini, A.; Nobre, P. S. S.; Rangel, M. C. Catalysis Today, v. 85, p. 49-57, 2003.
17. Oliveira, A. C.; Rangel, M. C. Química Nova, v. 26, p. ..., 2003.
18. Rangel, M. C.; Oliveira, M. C.; Bonfim, H. E. L. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v. 27, n° 2, p. 247-250, 2004.
19. Oliveira, S. B.; Barbosa, D. P.; Monteiro, A. P. M.; Rabelo, D.; Rangel, M. C. Catalysis Today. 2007.
20. Rangel, M C.; Bispo, J. R. C.; Oliveira, A. C.; Correa, M. L. S.; Fierro, J. L. G.; Marchetti, S. G. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 142, p. 517-524, 2002.
21. Wong, S. T.; Lin, H. P.; Mou, C. Y. Applied Catalysis A: General, v. 198, p. 103-114, 2000.
22. Burri, D. R.; Choi, K.; Lee, J.; Han, D.; Park, S. Catalysis Communications, v. 8, p. 43-48, 2007.
23. Chen, S.; Qin, Z.; Xu, X.; Wang, J. Applied Catalysis A: General, v. 302, p. 185-192, 2006.
24. Bautista, F. M.; Campelo, I. M.; Luna, D.; Marinas, J. M.; Quirós, R. A.; Romero, A. A. Applied Catalysis B: Environmental, v. 70, p. 611-620, 2007.
25. Huerta, L.; Meyer, A.; Choren, E. Microporous and Mesoporous Materials, v. 57, p. 219-227, 2003.

Santos, M.S.

26. Moronta, A.; Troconis, M. E.; Gonzalez, E.; Morán, C.; Sánchez, J.; Gonzalez, A.; Quiñónez, J. *Applied Catalysis A: General*, v, 310, p. 199-204, 2006.
27. Othmer, K.; Wiley, J. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3^{ed}. New York: Grayson Martin editor. v. 21.
28. Disponível em: < [http:// www.gaspet.com.br](http://www.gaspet.com.br)>. Acesso em 12 fev. 2008.
29. Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5^{ed}. VCH einheim, 1994. v. A25. p. 329-339.
30. Muhler, M.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Journal of Catalysis*, v. 138, p. 413-444. 1992.
31. Kuhrs, C.; Arita, Y.; Weiss, W.; Ranke, W.; Schlögl, R. *Topics in Catalysis*. V. 14, p. 111-123. 2001.
32. Schüle, A.; Shekhah, O.; Ranke, W.; Schlögl, R.; Kolios, G. *Journal of Catalysis*, v. 231, p. 172-180, 2005.
33. Hirano, T. *Applied Catalysis A: General*, v. 26, p. 65, 1986.
34. Agulló, J. A. M.; Amorós, D. C.; Solano, A. L.; Wild, U.; Su, D. S.; Schlögl, R. *Catalysis Today*, v. 102-103, p. 248-253, 2005.
35. Kannan, S. *Applied Clay. Sci.*, v. 13, p. 347, 1998.
36. Shiju, N. R.; Anilkumar, M.; Mirajkar, S. P.; Gopinath, C. S.; Rao, B. S.; Satyanarayana, C. V. *Journal of Catalysis*, v. 230, p. 484-492, 2005.
37. Kustrowski, P.; Zbroja, M.; Dziembaj, R.; Papp, H. *Catalysis Letters*, v. 80, p. 1-6, 2002.
38. Kustrowski, P.; Segura, Y.; Chmielarz, L.; Surman, J.; Dziembaj, R.; Cool, P.; Vansant, E. F. *Catalysis Today*, v. 114, p. 307-313, 2006.
39. Burri, D. R.; Choi, K. M.; Han, D.; Koo, J.; Park, S. *Catalysis Today*, v. 115, p. 242-247, 2006.

Santos, M.S.

40. Sakurai, Y.; Suzaki, T.; Ikenaga, N.; Suzuki, T. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 281-288, 2000.
41. Mimura, N.; Takahara, I.; Saito, M.; Hattori, T.; Ohkuma, K.; Ando, M. *Catalysis Today*, v. 45, p. 61-64, 1998.
42. Mimura, N.; Saito, M. *Catalysis Today*, v. 55, p. 173-178, 2000.
43. Vislovskiy, V. P.; Chang, J.; Park, M.; Park, S. *Catalysis Communications*, v. 3, p. 227-231, 2002.
44. Sun, A.; Qin, Z.; Wang, J. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, p. 179-189, 2002.
45. Muhler, M.; Schütze, J.; Wesemann, M.; Rayment, T.; Dent, A.; Schlögl, R.; Ertl, G. *Journal of Catalysis*, v. 126, p. 339, 1990.
46. Coulter, K.; Goodman, D. W.; Moore, R. G. *Catalysis Letters*, v. 31, p. 1, 1995.
47. Holmlid, L.; Menon, P. G. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, p. 247, 2001.
48. Kettles, G.; Ranke, G.; Schlögl, R. *Journal of Catalysis*, v. 212, p. 104, 2002.
49. Rossetti, I.; Bencini, E.; Trentini, L.; Forni, L. *Applied Catalysis A: General*, v. 292, p. 118-123, 2005.
50. Devoldere, K. R.; Froment, G. F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 2626, 1999.
51. Mahan, B. M.; Myers, R. J. *Química um Curso Universitário*. 4^{ed}. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2003. p. 426.
52. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2^{ed}. 1997.
53. Barchert, H.; Baerns, M. *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 315, 1997.
54. Slagtern, A.; Schuurman, Y.; Leclercq, C.; Verykios, X.; Mirodatos, C. *Journal of Catalysis*, v. 172, p. 118, 1997.
55. Delmon, B.; Jacobs, P.; Poncelet, G. *Studies in Surface Science: Preparation of Catalyst 1*, v. 1, 1976.

Santos, M.S.

56. Andrew, S. P. S. CHEMTECH, v. 9, p. 180, 1979.
57. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A. Catalysis Today, v. 77, p. 299-314, 2003.
58. Twigg, M. V. Catalyst Handbook, 2^oed. London: ed. Wolfe, 1989.
59. Gonzalez, R. D.; Lopez, T.; Gomez, R. Catalysis Today, v. 35, p. 293-317, 1997.
60. Alexéev, V. Análise Cuantitativa, 2^o edição, editora Livraria Lopes da Silva, 1979. p. 100-108.
61. Lin, H. sin-Yu, Yu-Wen Chena,* , Chiuping Li b Thermochemica Acta 400 (2003) 61–67
62. Ho, S.; Chou, T. Ind. Eng. Chem. Res. v. 34, p. 2279, 1995.
63. Vandenberghe, R. E. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology, 2nd edition, International Training Center for Post-Graduate Soil Scientists, 1991.
64. Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltda, London, 1971.
65. Morup, S.; Topsoe, H. Appl. Phys., v. 11, p. 63, 1976.
66. Vandenberghe, R. E.; De Grave, E.; Long, G. J.; Grandjean, F. Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Plenum Press. New York: 1989. p. 59, chapter 3.
67. Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. and Muilenberg, G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 1978.
68. Desenvolvido por Termo Electrón France Les Mimosas. Disponível em: www.lasurface.com/.
69. Lipson, H.; Steeple, H. X – Ray Powder Diffraction Patterns. New York: 1970.
70. Klug, H. P.; Alexander, L. E. X-Ray Diffraction Procedures. 2nd edition, A Wiley-Interscience Publication.
71. Shriver, D.F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. Inorganic Chemistry, 2^oed. Tokyo: Oxford University Press, 1994. p. 361.

ANEXO 1

Tabela 1A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL15 (com razão molar Fe/La = 15).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602
33,14	2,70	---	2,6992	---
35,58	2,52	2,4867	2,5177	---
40,61	2,21	2,1797	2,2066	---
49,43	1,84	1,8027	1,8411	---
53,98	1,69	1,7172	1,6945	1,705
63,16	1,47	1,4605	1,4861	1,490

Tabela 2A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas da Amostra FL20 (com razão molar Fe/La = 20).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602
24,14	3,68	---	3,6823	---
33,11	2,70	---	2,6992	---
35,56	2,52	2,4867	2,5177	---
40,78	2,21	2,2699	2,2066	---
49,41	1,84	1,8027	1,8411	---
53,99	1,69	1,7172	1,6945	1,705
62,32	1,48	1,5112	1,4861	1,490
63,89	1,45	1,4605	1,4536	---

Tabela 3A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL5 (com razão molar Fe/La = 5) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL5U).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436
32,12	2,78	2,7785	---	---	---
35,36	2,53	2,4867	2,5177	2,572	2,5305
46,17	1,96	1,9656	---	---	1,9254
57,27	1,60	1,6040	1,6028	1,552	1,6152
62,64	1,48	1,4605	1,4861	1,485	1,4836

Tabela 4A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL10 (com razão molar Fe/La = 10) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL10U).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436
35,49	2,52	2,4867	2,5177	---	2,5305
62,53	1,48	1,4605	1,4861	1,490	1,4836

Tabela 5A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL15 (com razão molar Fe/La = 15) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL15U).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436
30,13	2,96	---	---	2,980	2,9673
32,22	2,77	2,7785	---	---	---
35,47	2,52	2,4867	2,5177	---	2,5305
37,07	2,42	2,4867	---	---	2,4228
39,73	2,26	2,2699	2,2911	2,278	---
43,10	2,09	2,1017	2,0783	---	2,0982
53,46	1,71	1,7172	1,6945	1,705	1,7132
56,99	1,61	1,6040	1,6028	1,642	1,6152
62,55	1,48	1,4605	1,4861	1,490	1,4836

Tabela 6A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) a partir dos difratogramas de raios X e as fases identificadas na Amostra FL20 (com razão molar Fe/La = 20) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra FL20U).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436
30,09	2,96	---	---	2,980	2,9673
32,14	2,78	2,7785	---	---	---
35,42	2,53	---	2,5177	---	2,5305
43,06	2,09	2,1017	2,0783	---	2,0982
53,42	1,71	1,7172	1,6945	1,705	1,7132
56,91	1,61	1,6040	1,6028	1,642	1,6152
62,50	1,48	1,4605	1,4861	1,490	1,4836

Tabela 7A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de sódio).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	γ -Fe ₂ O ₃ JCPDS 25-1402	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	NaFeO ₂ JCPDS 76-0254
16,54	5,35	---	5,33	---	---	---
22,64	3,92	3,9301	---	---	---	---
24,16	3,68	---	3,73	3,6823	---	---
29,46	3,02	---	---	---	3,063	---
32,32	2,76	2,7785	2,78	---	---	2,8099
33,18	2,69	---	---	2,6992	---	2,7011
35,68	2,51	2,4867	2,51	2,5177	---	2,5132
37,90	2,37	2,3697	2,40	---	---	2,3785
41,12	2,19	2,1797	2,23	2,2066	---	2,2339
42,54	2,12	2,1017	2,08	2,0783	---	2,0886
46,22	1,96	1,9656	---	---	1,968	1,9869
49,48	1,83	1,8027	1,82	1,8411	---	1,8154
54,16	1,69	1,7172	1,70	1,6945	1,705	1,6696
57,58	1,59	1,6040	---	1,5987	---	1,6005
62,46	1,48	1,4605	1,52	1,4861	1,490	1,4853
63,98	1,45	1,4605	1,47	1,4536	---	1,4395

Tabela 8A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de potássio).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368)	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
24,12	3,68	---	3,6823	---	3,6338
26,90	3,31	---	---	---	---
29,30	3,04	---	---	3,063	3,0497
32,28	2,76	2,7785	---	---	2,7655
33,14	2,69	---	2,6992	---	2,6802
35,68	2,51	2,4867	2,5177	---	2,4973
39,76	2,26	2,2699	2,2911	2,278	2,2661
40,78	2,21	2,1797	2,2066	---	2,2142
46,32	1,95	1,9656	---	1,968	1,9485
49,40	1,84	1,8027	1,8411	---	1,8447
54,04	1,69	1,7172	1,6945	1,705	1,6837
57,70	1,59	1,6040	1,5987	1,642	1,6012
62,44	1,48	1,5112	1,4861	1,490	1,4849
63,96	1,45	1,4605	1,4536	---	1,4593
67,58	1,38	1,3892	1,4136	1,398	1,3836

Tabela 9A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de sódio).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	γ -Fe ₂ O ₃ JCPDS 25-1402 15-0615	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	NaFeO ₂ JCPDS 76-0254
17,02	5,20	---	---	---	---	---
22,84	3,88	---	3,86	---	---	---
24,31	3,66	---	---	3,6823	---	---
29,52	3,02	---	---	---	3,063	---
30,26	2,95	---	2,95	---	2,980	---
32,48	2,75	2,7785	2,78	---	---	2,7011
33,40	2,67	2,6238	2,67	2,6992	---	2,6253
35,74	2,50	2,4867	2,51	---	---	2,5132
38,08	2,36	2,3697	2,31	---	---	2,3785
45,32	1,99	---	---	---	---	1,9869
46,44	1,95	1,9656	---	---	1,968	1,9183
48,06	1,89	1,9074	1,86	---	---	1,8488
49,54	1,83	1,8027	1,82	1,8411	---	1,8154
54,22	1,68	1,7172	1,70	1,6945	1,705	1,6696
57,72	1,59	1,6040	1,60	1,5987	---	1,6005
62,58	1,48	1,5112	1,55	1,4861	1,490	1,4892
64,04	1,45	1,4605	1,47	1,4536	---	1,4353
67,62	1,38	1,3704	---	1,4136	1,398	1,3800

Tabela 10A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de potássio).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	γ -Fe ₂ O ₃ JCPDS 13-0458	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
12,88	6,86	---	6,934	---	---	---
22,74	3,90	3,9301	---	---	---	3,8524
23,96	3,70	---	3,721	3,6823	---	---
25,86	3,44	---	3,398	---	3,41	---
29,76	2,99	---	2,944	---	2,980	3,0497
32,42	2,75	2,7785	2,776	---	---	2,7655
33,16	2,69	---	2,708	2,6992	---	2,7062
33,90	2,64	2,6238	2,634	---	---	2,6483
35,74	2,50	2,4867	2,510	2,5177	---	2,4973
39,82	2,26	2,2699	2,224	2,2911	2,278	2,2661
46,32	1,95	1,9656	---	---	1,968	1,9630
49,48	1,83	---	1,818	1,8411	---	1,8330
54,14	1,69	1,7172	1,699	1,6945	1,705	1,6837
56,48	1,62	1,6040	1,633	1,6028	1,642	1,6127
57,62	1,59	1,6040	1,602	1,5987	---	1,5882
62,44	1,48	1,5112	1,472	1,4861	1,490	1,4849
64,02	1,45	1,4605	---	1,4536	---	1,4593

Tabela 11A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra HNU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	NaFeO ₂ JCPDS 76-0254
32,31	2,76	2,7785	---	---	---	2,8099
33,25	2,69	---	2,6992	---	---	2,7011
35,67	2,51	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,5132
37,94	2,36	2,3697	---	---	---	2,3785
39,80	2,26	2,2699	2,2911	2,278	---	2,2498
41,10	2,19	2,1797	2,2066	---	---	2,2339
46,26	1,96	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9869
57,51	1,60	1,6040	1,6028	1,642	1,6152	1,6005

Tabela 12A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra HK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra HKU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
32,26	2,77	2,7785	---	---	---	2,7882
35,51	2,52	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,5617
39,80	2,26	2,2699	2,2911	2,278	---	2,2661
46,27	1,96	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9630
57,47	1,60	1,6040	1,6028	1,642	1,6152	1,6012
62,68	1,48	1,4605	1,4861	1,490	1,4836	1,4875

Tabela 13A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CN (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CNU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	NaFeO ₂ JCPDS 76-0254
30,20	2,95	---	---	2,980	2,9673	---
32,36	2,76	2,7785	---	---	---	2,8099
33,64	2,66	2,6238	2,6992	---	---	2,6253
35,31	2,53	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,5132
37,97	2,36	2,3697	---	---	---	2,3785
39,93	2,25	2,2699	2,2911	2,278	---	2,2498
45,13	2,00	1,9656	---	1,968	---	1,9869
46,36	1,95	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9869
57,56	1,60	1,6040	1,6028	1,642	1,6152	1,6005

Tabela 14A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida com carbonato de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CKU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
29,88	2,98	---	---	2,980	2,9673	---
32,44	2,75	2,7785	---	---	---	2,7655
35,71	2,51	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,4973
39,95	2,25	2,2699	2,2911	2,278	---	2,2588
41,57	2,17	2,1797	2,2066	---	---	2,1524
46,41	1,95	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9485
57,59	1,59	1,6040	1,5987	1,642	1,6152	1,5882
62,76	1,47	1,4605	1,4861	1,490	1,4836	1,4799

Tabela 15A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CKM (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
25,79	3,45	---	---	3,41	---
29,68	3,00	---	---	2,980	3,0497
30,73	2,90	---	---	---	2,8940
32,35	2,76	2,7785	---	---	2,7655
35,53	2,52	2,4867	2,5177	---	2,5617
38,58	2,33	2,3697	2,2911	---	2,3397
39,76	2,26	2,2699	2,2911	2,278	2,2661
41,35	2,18	2,1797	2,2066	---	2,2007
46,23	1,96	1,9656	---	1,968	1,9630
49,38	1,84	1,8027	1,8411	---	1,8447
53,90	1,69	1,7172	1,6946	1,705	1,7085
57,48	1,60	1,6040	1,6028	1,642	1,6012
62,34	1,48	1,5112	1,4861	1,490	1,4875
63,79	1,45	1,4605	1,4536	1,490	1,4593

Tabela 16A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra MCK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio).

2θ (graus)	d (\AA) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
32,36	2,76	2,7785	---	---	2,7655
33,17	2,69	---	2,6992	---	2,6802
35,65	2,51	2,4867	2,5177	---	2,4973
46,37	1,95	1,9656	---	1,968	1,9630
49,57	1,83	1,8027	1,8411	---	1,8330
54,15	1,69	1,7172	1,6945	1,705	1,7085
57,58	1,59	1,6040	1,5987	1,642	1,6012
63,98	1,45	1,4605	1,4536	1,490	1,4593

Tabela 17A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra CKM (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando carbonato de potássio sobre os precursores metálicos) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra CKMU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
29,73	3,00	---	---	2,980	2,9673	3,0497
32,27	2,77	2,7785	---	---	---	1,7885
35,48	2,52	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,4973
38,64	2,32	2,3697	2,2911	2,278	---	2,3397
39,79	2,26	2,2699	2,2911	2,278	---	2,2661
41,42	2,17	2,1797	2,2066	---	---	2,2007
43,16	2,09	2,1017	2,0783	---	2,0982	2,1037
46,24	1,96	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9630
57,06	1,61	1,6040	1,6365	1,642	1,6152	1,6127
62,64	1,48	1,4605	1,4861	1,490	1,4836	1,4875
67,43	1,38	1,3892	1,4136	1,398	1,4186	1,3805

Tabela 18A: Valores de distâncias interplanares calculadas (d_{exp}) e fases identificadas na Amostra MCK (com razão molar Fe/La = 10 e obtida adicionando os precursores metálicos sobre carbonato de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água (Amostra MCKU).

2θ (graus)	d (Å) _{exp} ($\pm 0,05$)	FeLaO ₃ JCPDS 37-1493	α -Fe ₂ O ₃ JCPDS 86-2368	La ₂ O ₃ JCPDS 05-0602	Fe ₃ O ₄ JCPDS 85-1436	KFeO ₂ JCPDS 83-2152
30,34	2,94	---	---	2,980	2,9673	2,8940
31,56	2,83	---	---	---	---	2,8032
32,42	2,75	2,7785	---	---	---	2,7655
35,68	2,51	2,4867	2,5177	---	2,5305	2,4973
43,36	2,08	2,1017	2,0783	---	2,0982	2,1037
46,52	1,94	1,9656	---	1,968	1,9254	1,9485
53,60	1,70	1,7172	1,6945	1,705	1,7132	1,7085
57,70	1,59	1,6040	1,6028	1,642	---	1,6012
62,73	1,47	1,4605	1,4861	1,490	1,4836	1,4799
67,72	1,38	1,3892	1,4136	1,398	1,4186	1,3836
77,02	1,23	1,2423	1,2271	1,209	1,2111	1,2516

ANEXO 2

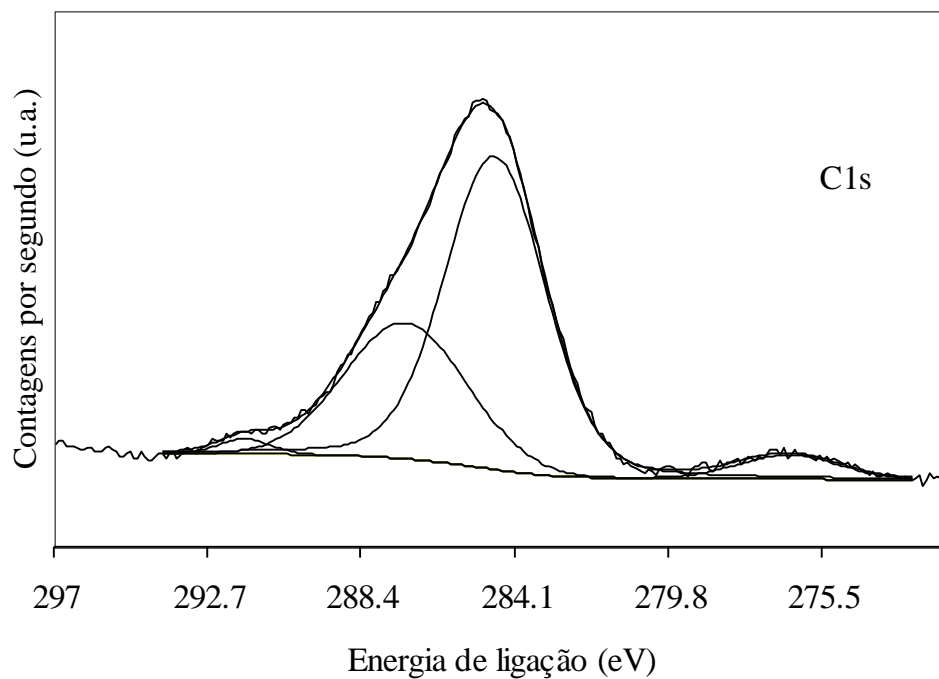


Figura 1A. Espectro do nível interno C1s da Amostra FL10 (com razão molar Fé/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).

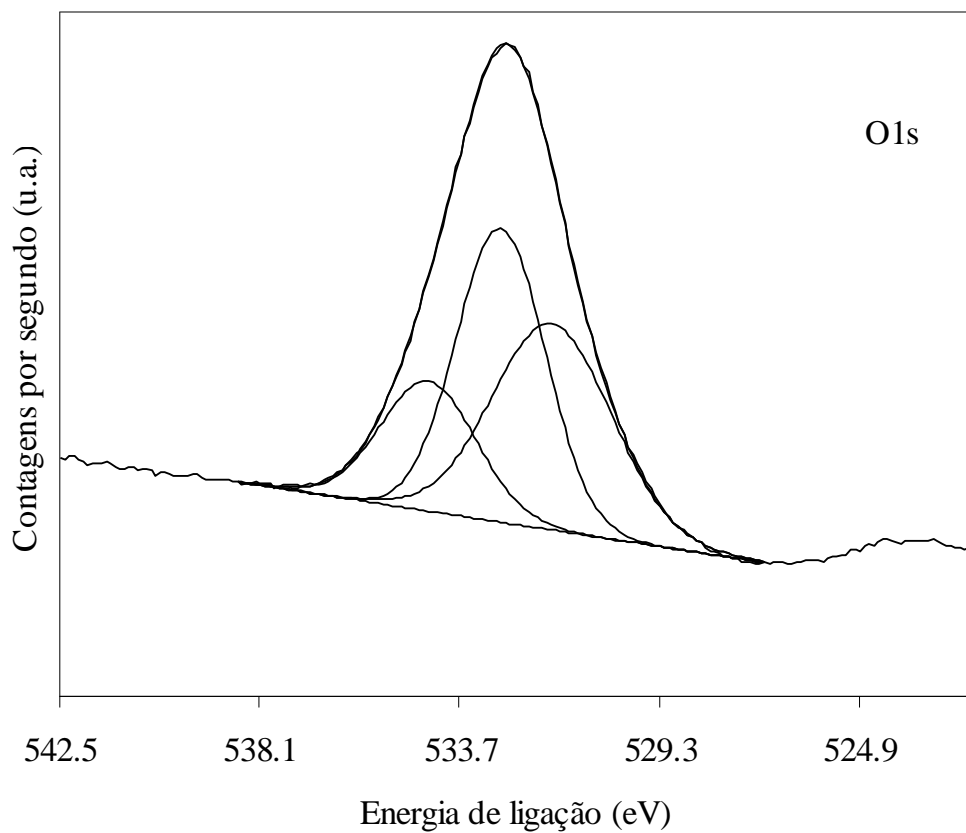


Figura 2A. Espectro do nível interno O1s da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).

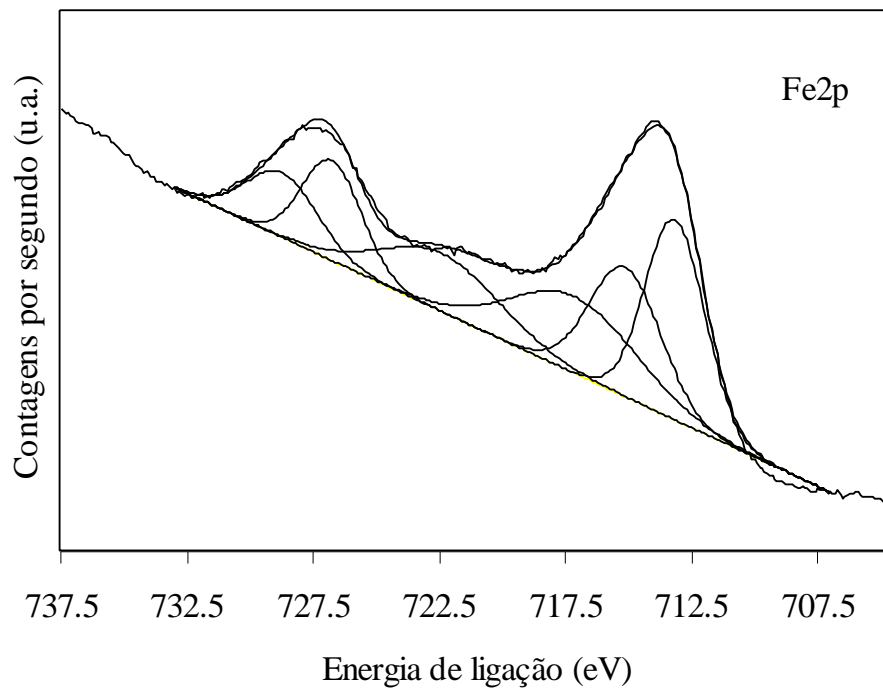


Figura 3A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).

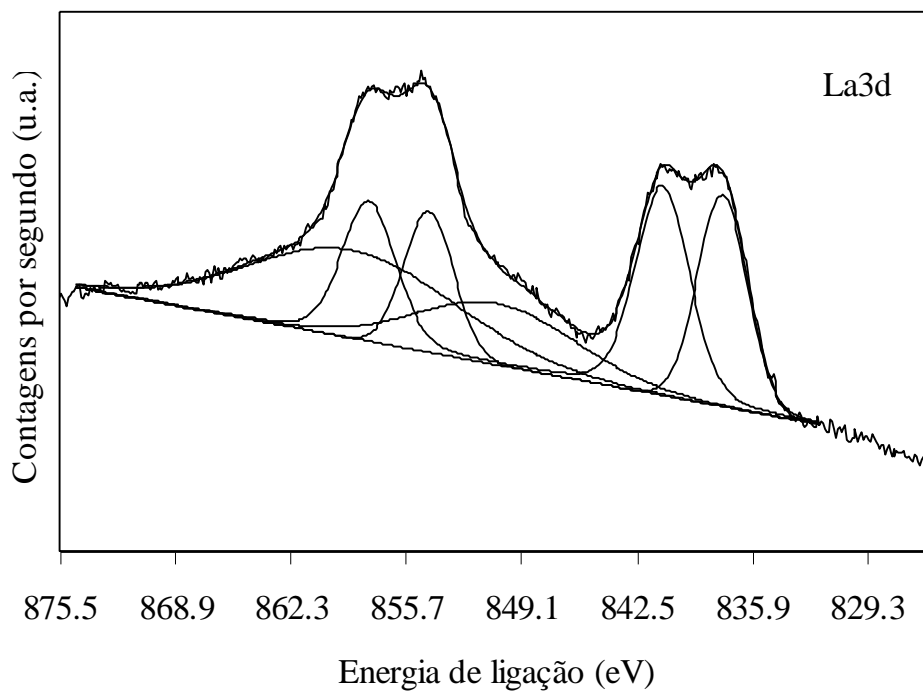


Figura 4A. Espectro do nível interno La3d da Amostra FL10 (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio).

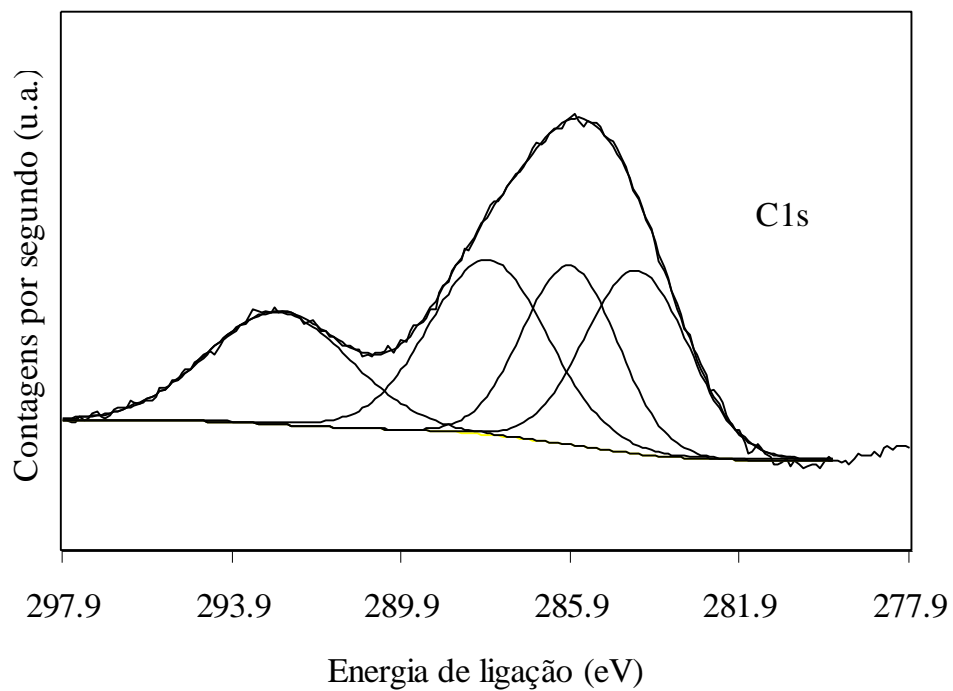


Figura 5A. Espectro co nível interno C1s da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

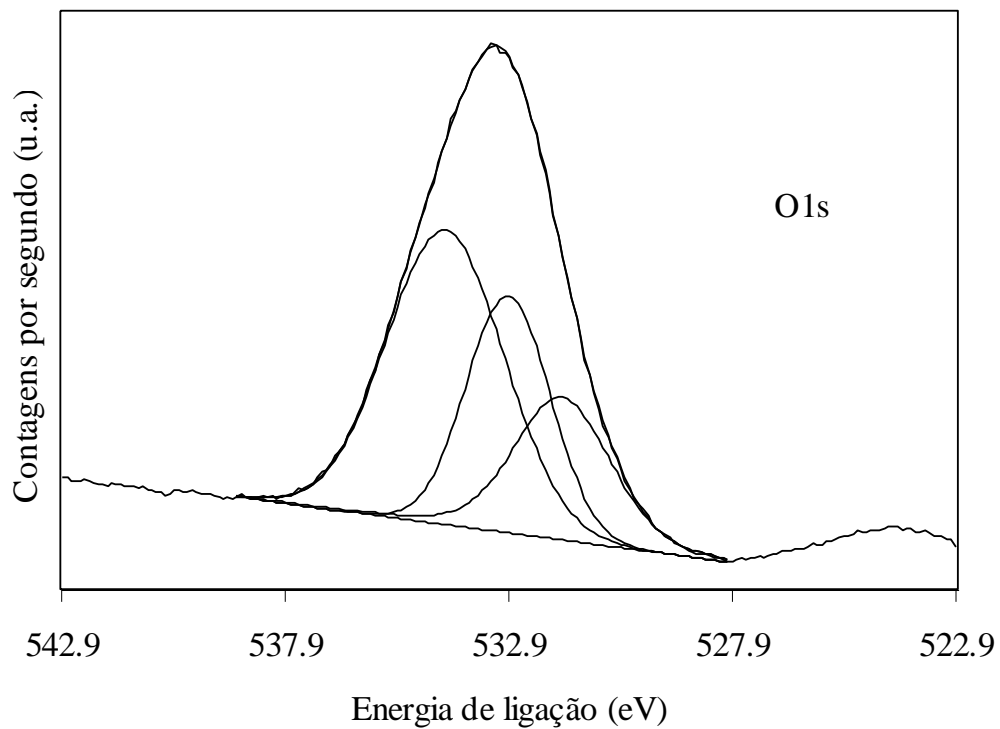


Figura 6A. Espectro do nível interno O1s da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

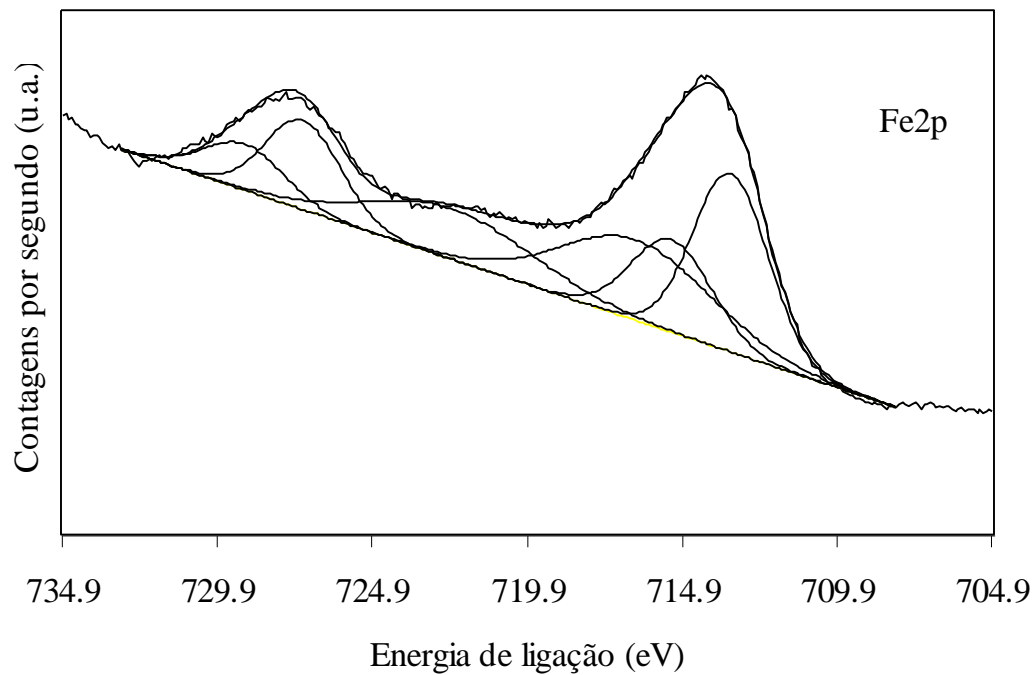


Figura 7A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra FL10U (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de amônio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

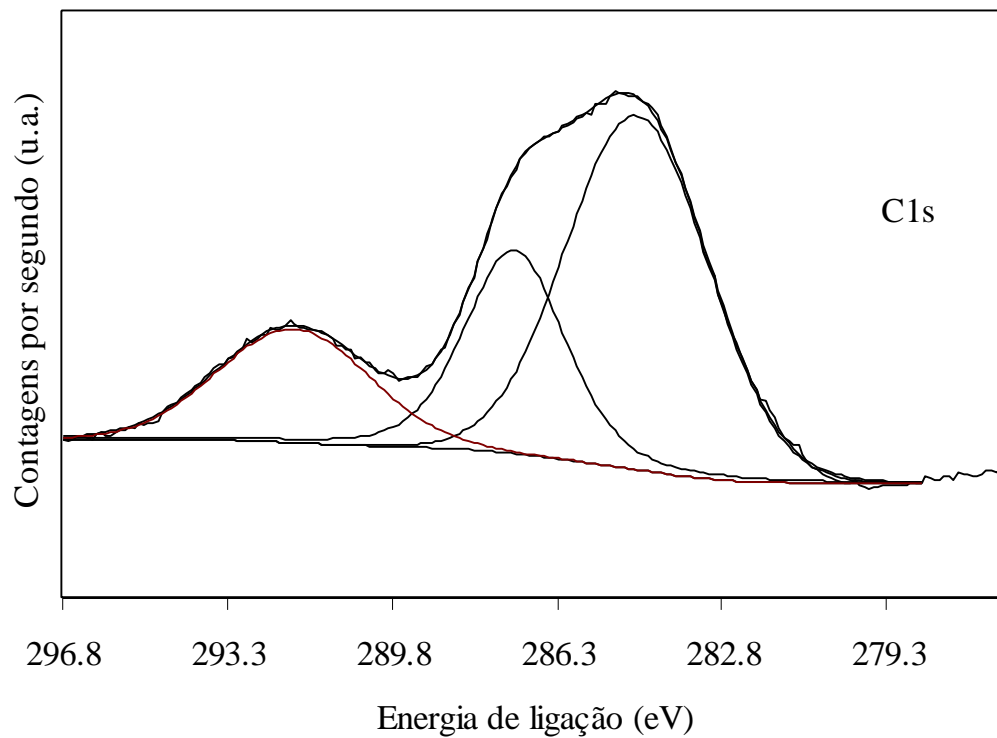


Figura 8A. Espectro do nível interno do C1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).

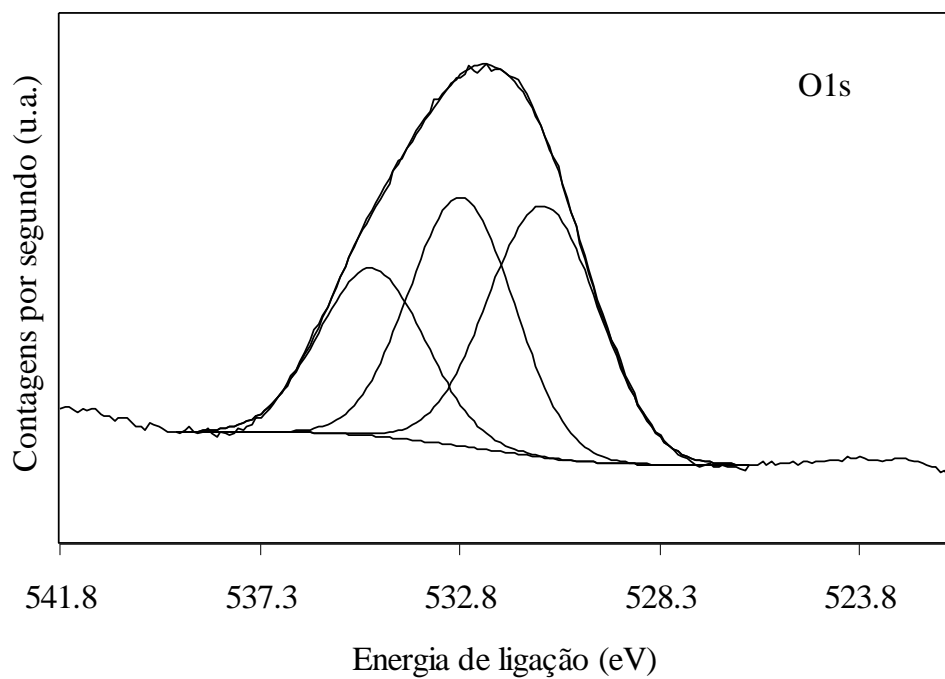


Figura 9A. Espectro do nível interno do O1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).

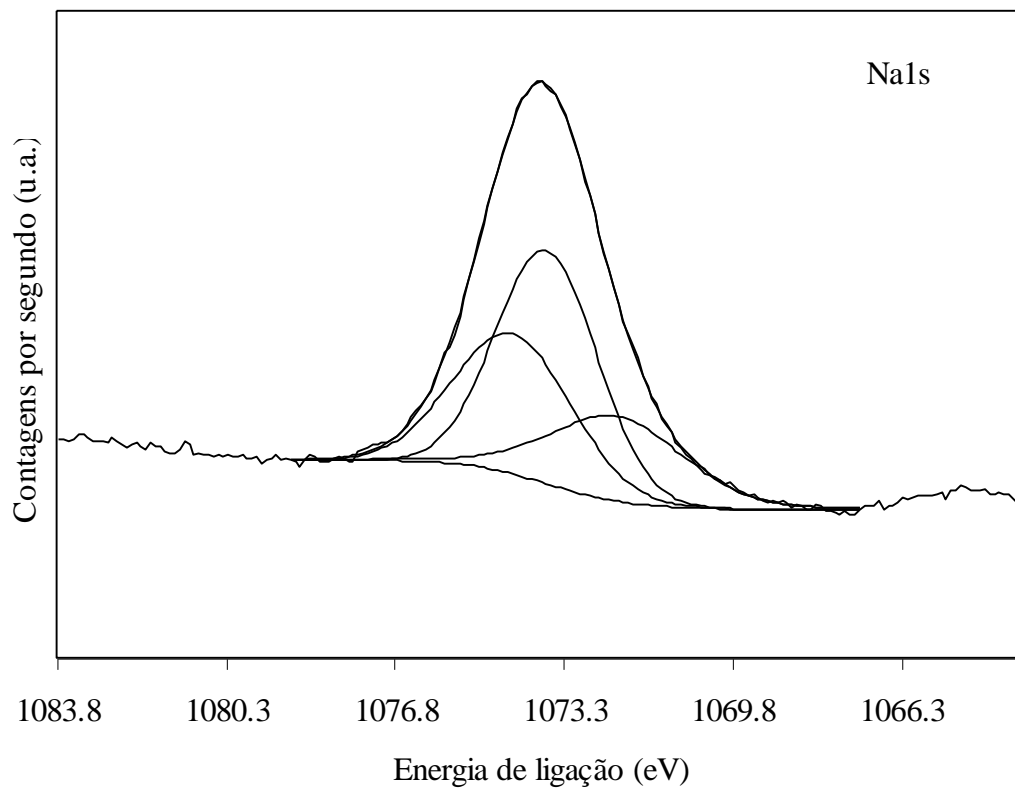


Figura 10A. Espectro do nível interno do Na1s da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).

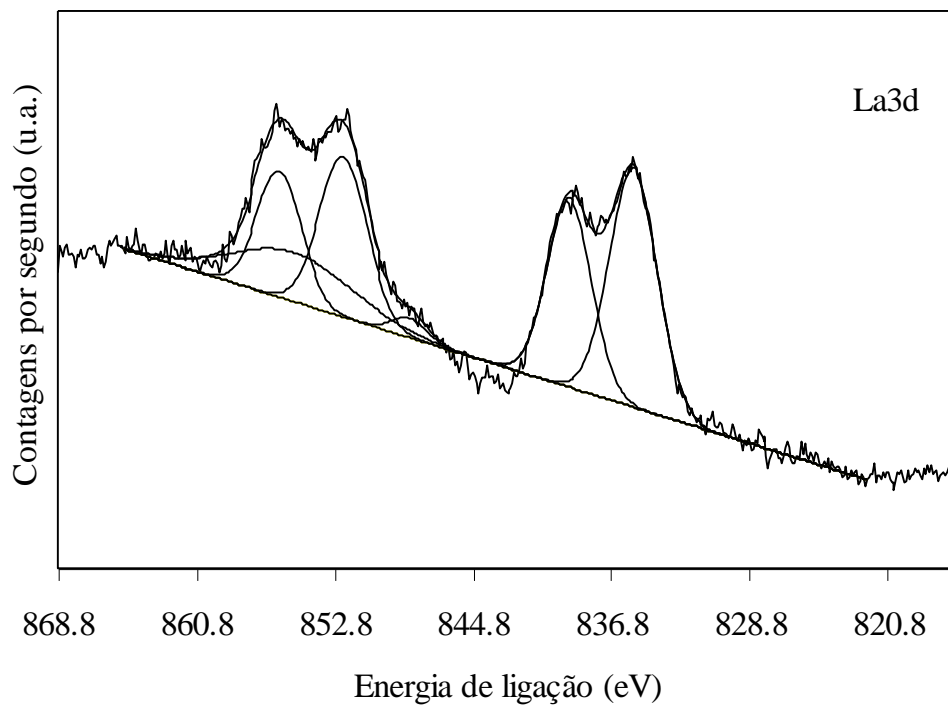


Figura 11A. Espectro do nível interno do La3d da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).

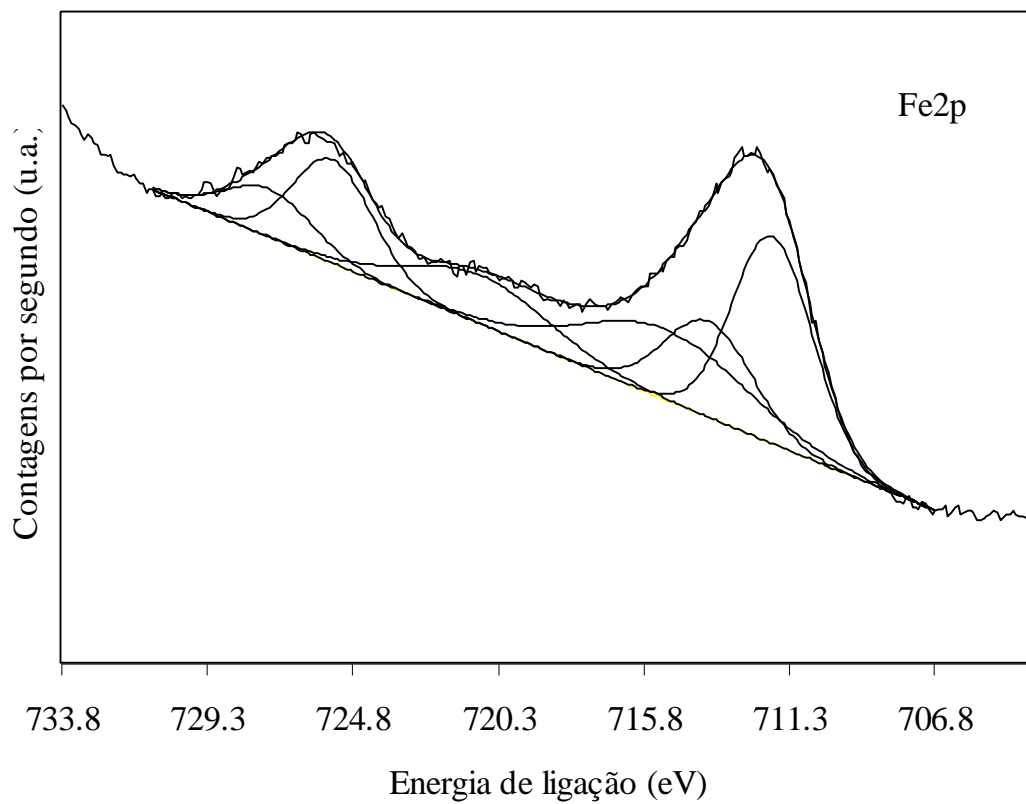


Figura 12A. Espectro do nível interno do Fe2p da Amostra HN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio).

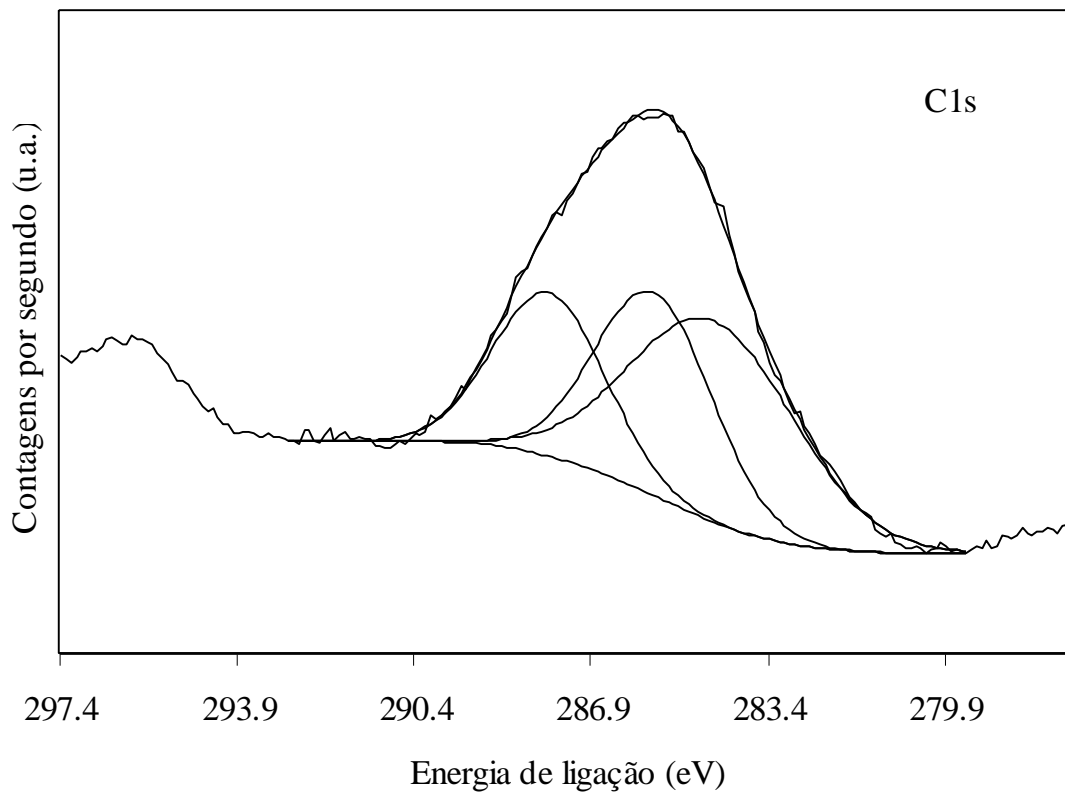


Figura 13A. Espectro do nível interno C1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

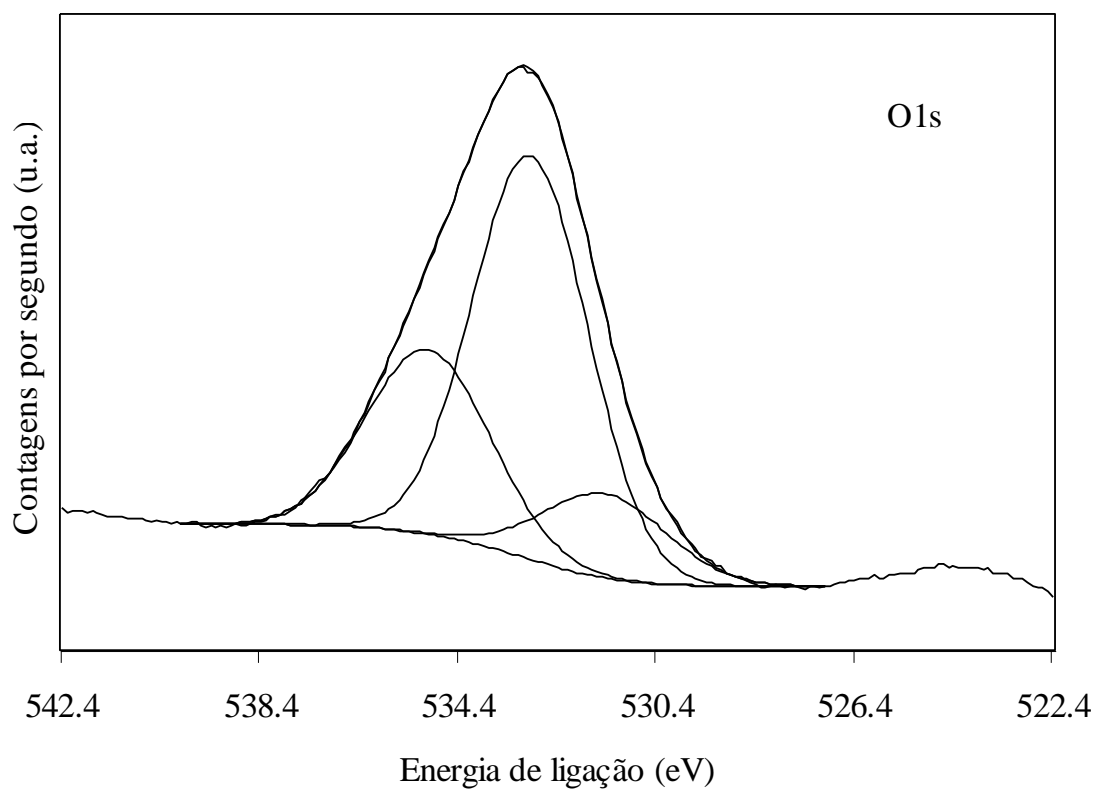


Figura 14A. Espectro do nível interno O1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

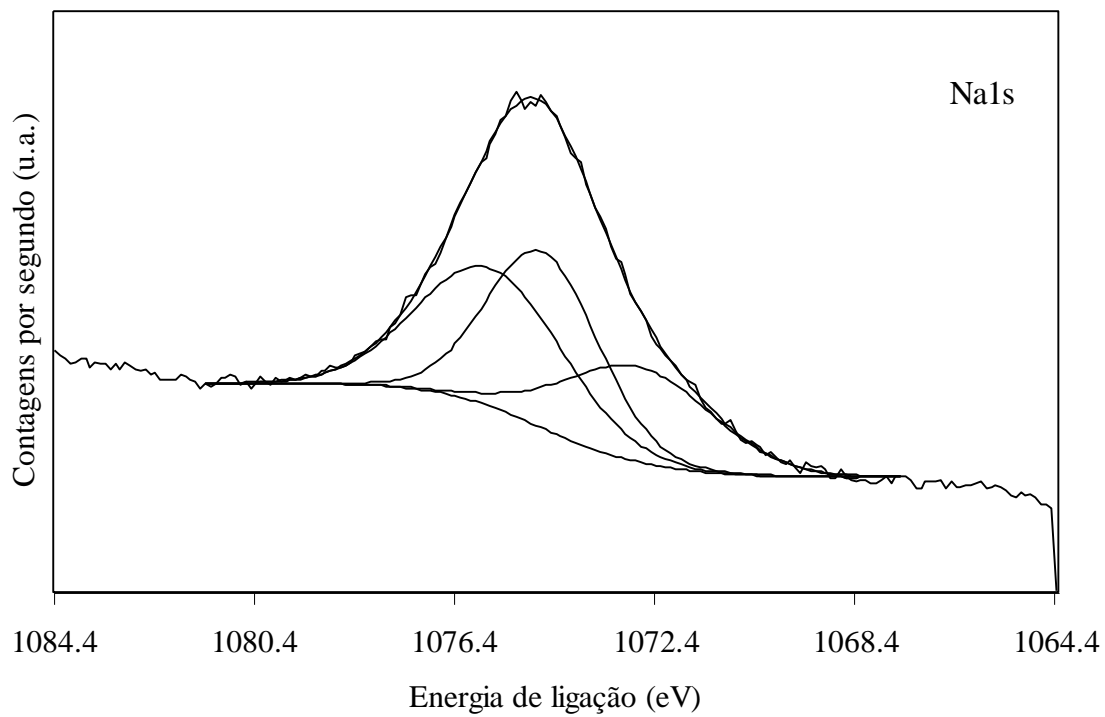


Figura 15A. Espectro do nível interno Na1s Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

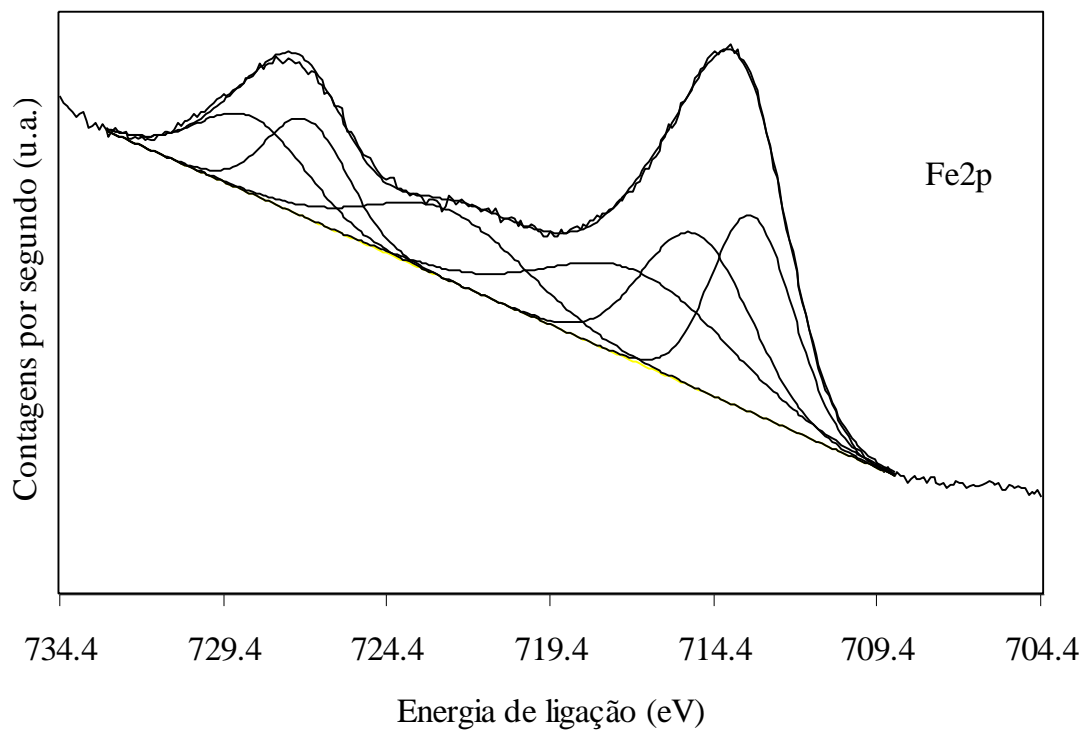


Figura 16A. Espectro do nível interno Fe2p Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

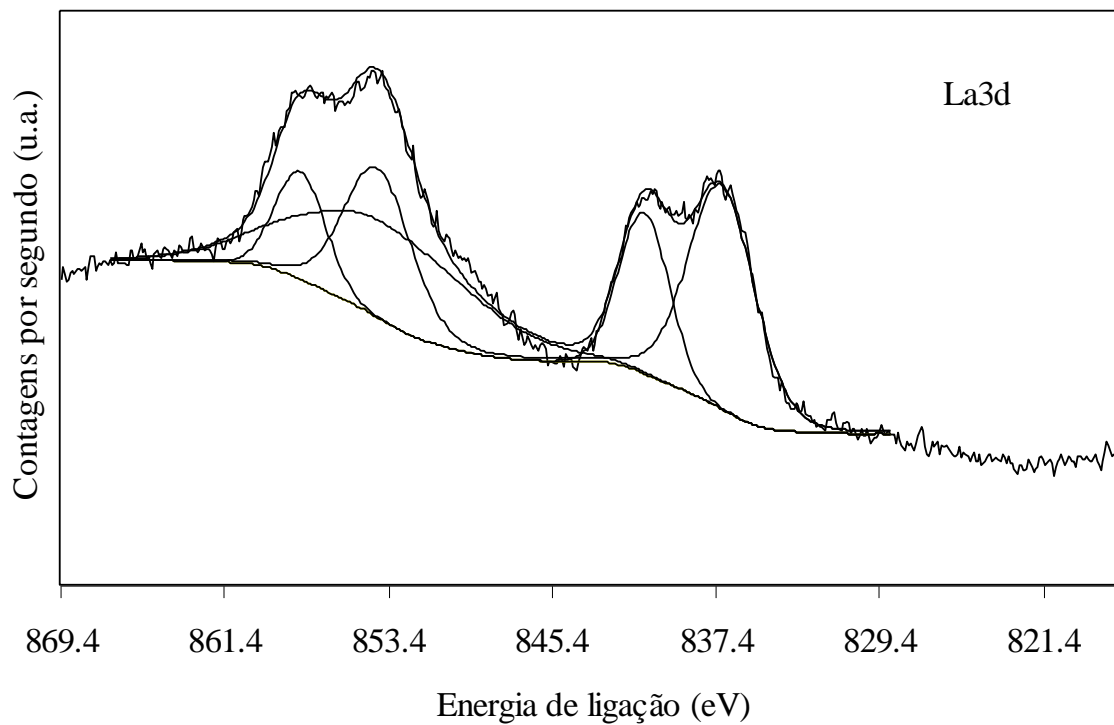


Figura 17A. Espectro do nível interno La3d Amostra HNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

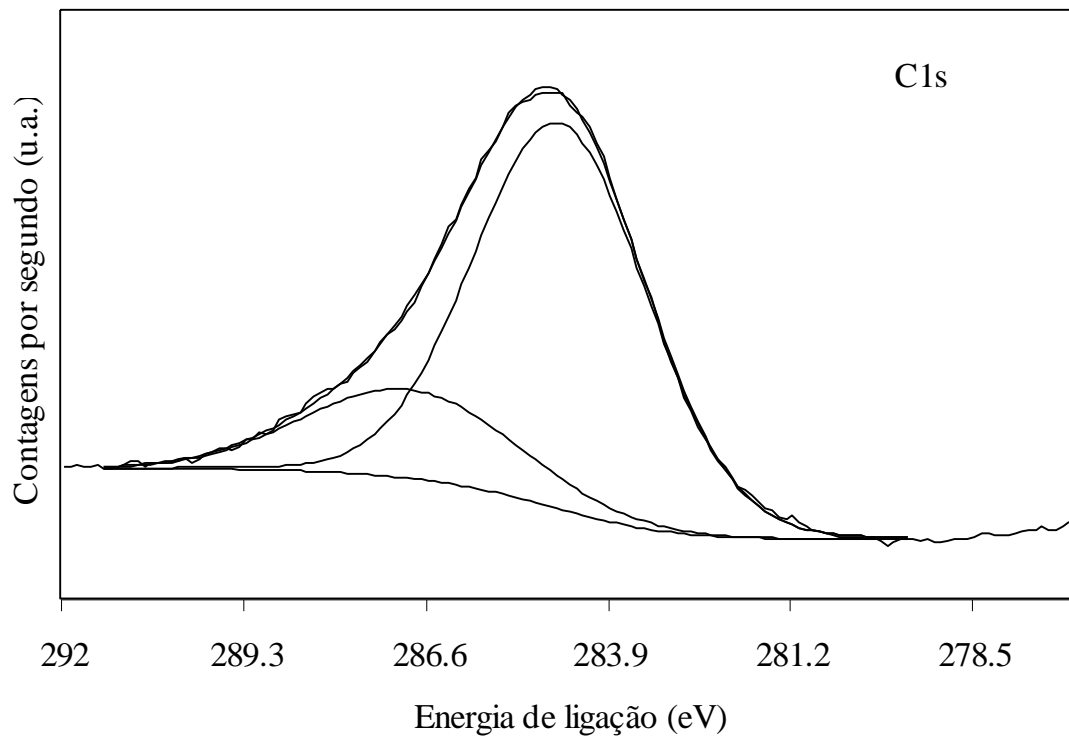


Figura 18A. Espectro co nível interno C1s da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).

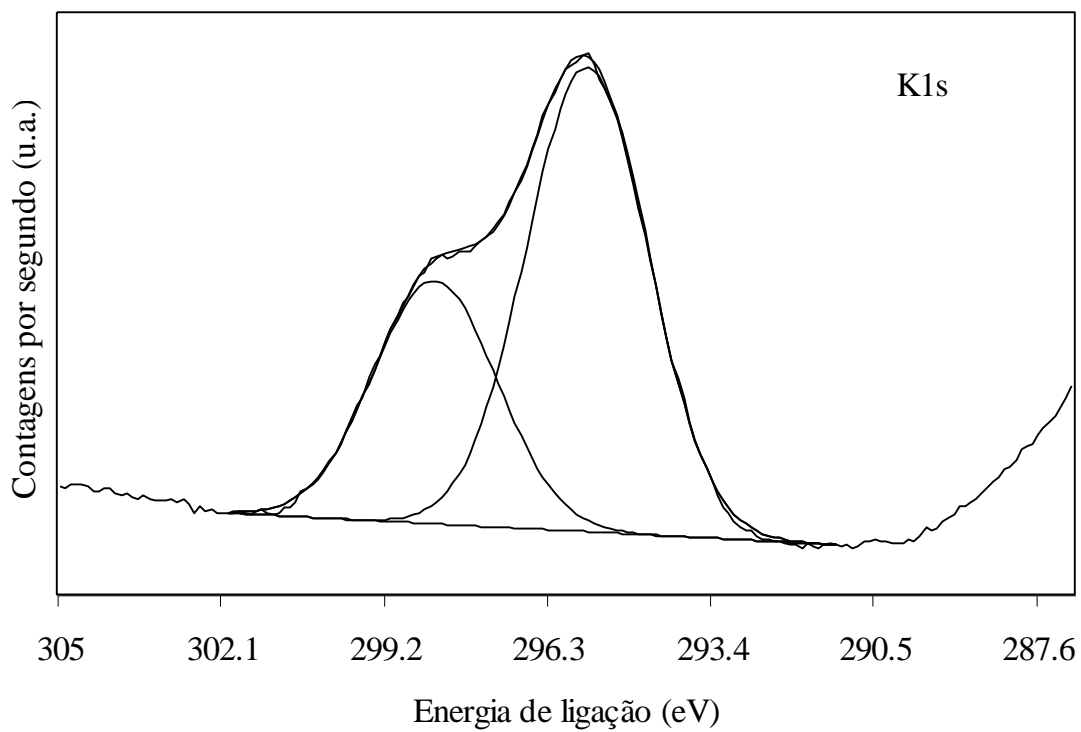


Figura 19A. Espectro do nível interno K1s da amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).

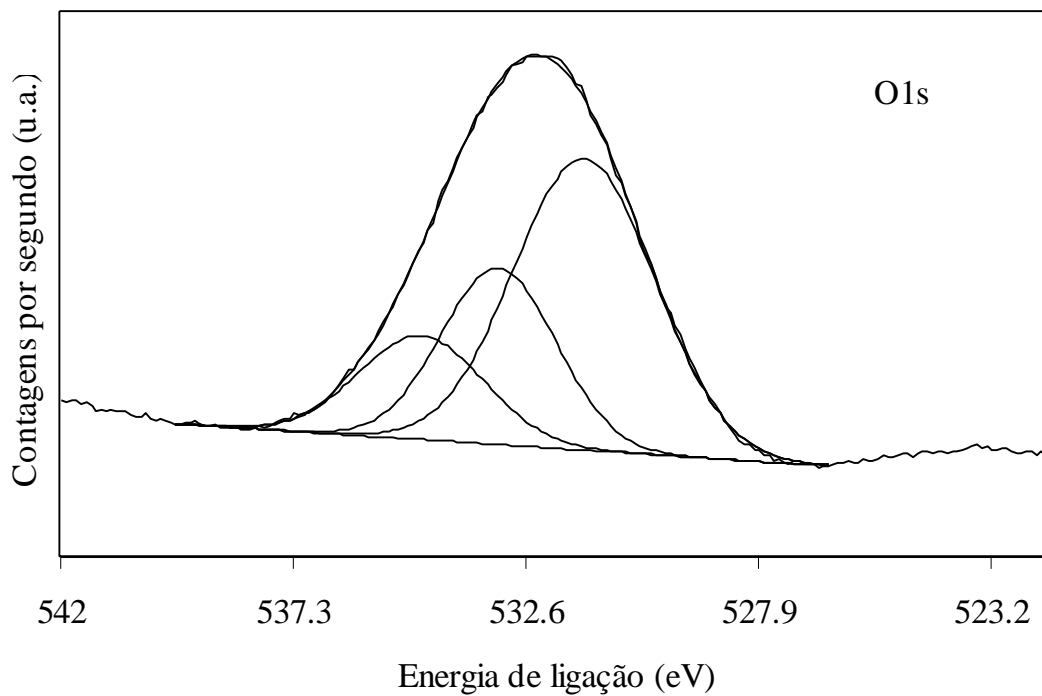


Figura 20A. Espectro co nível interno O1s da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).

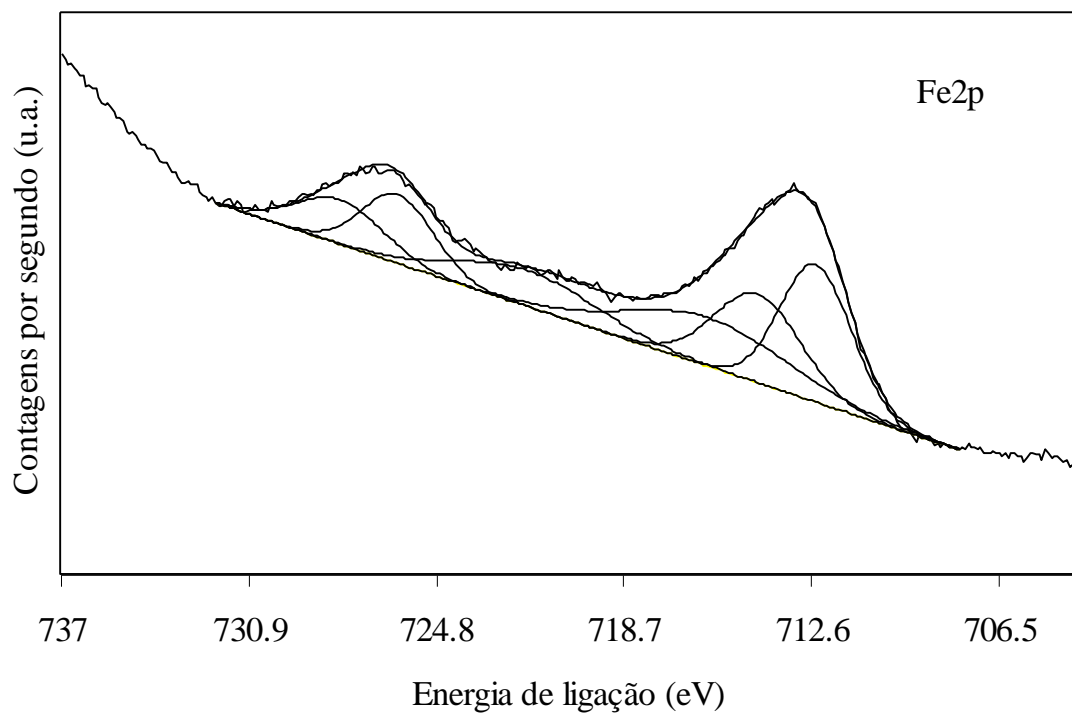


Figura 21A. Espectro co nível interno Fe2p da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).

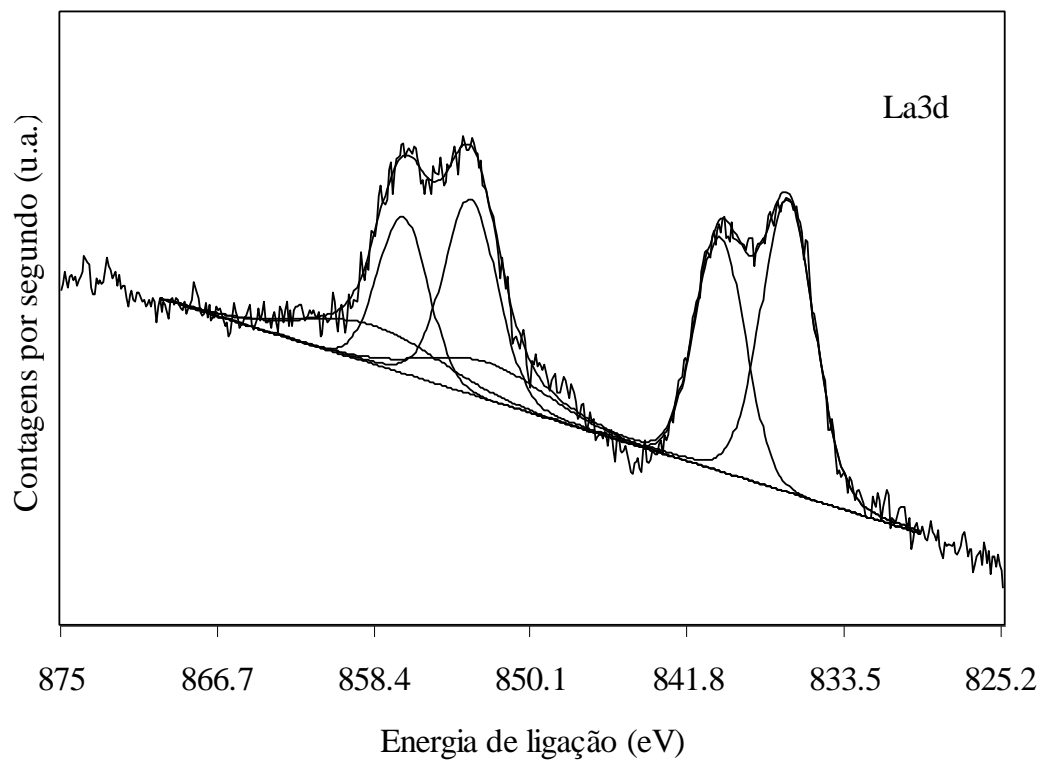


Figura 22A. Espectro co nível interno La3d da Amostra HK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio).

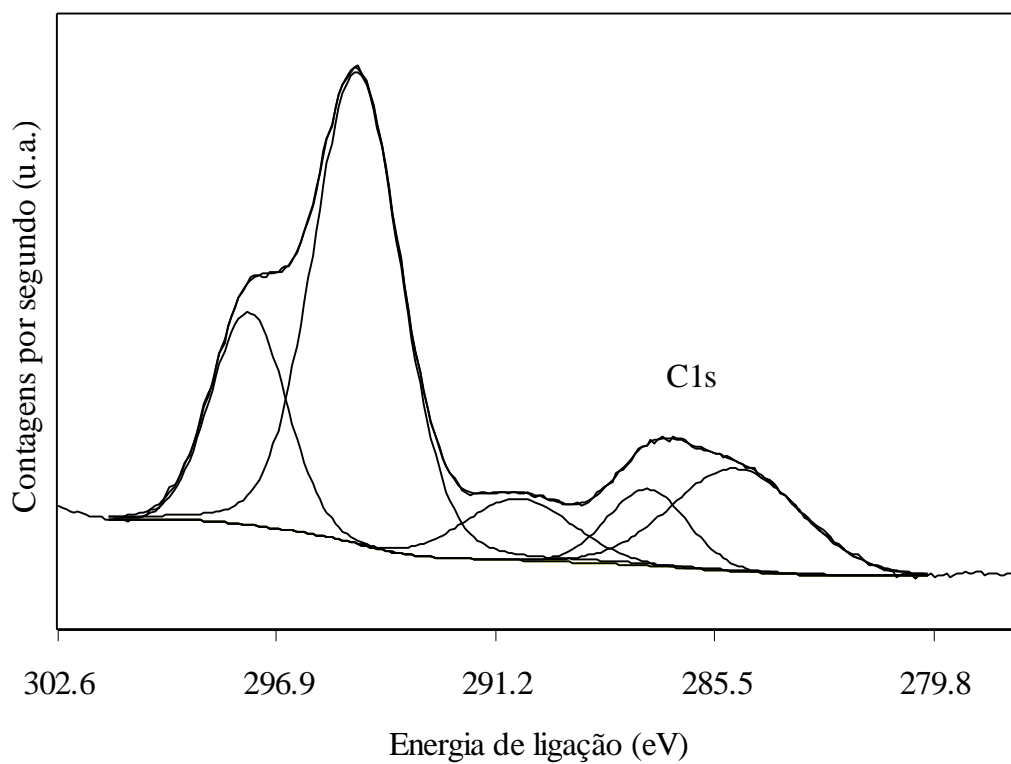


Figura 23A. Espectro do nível interno C1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

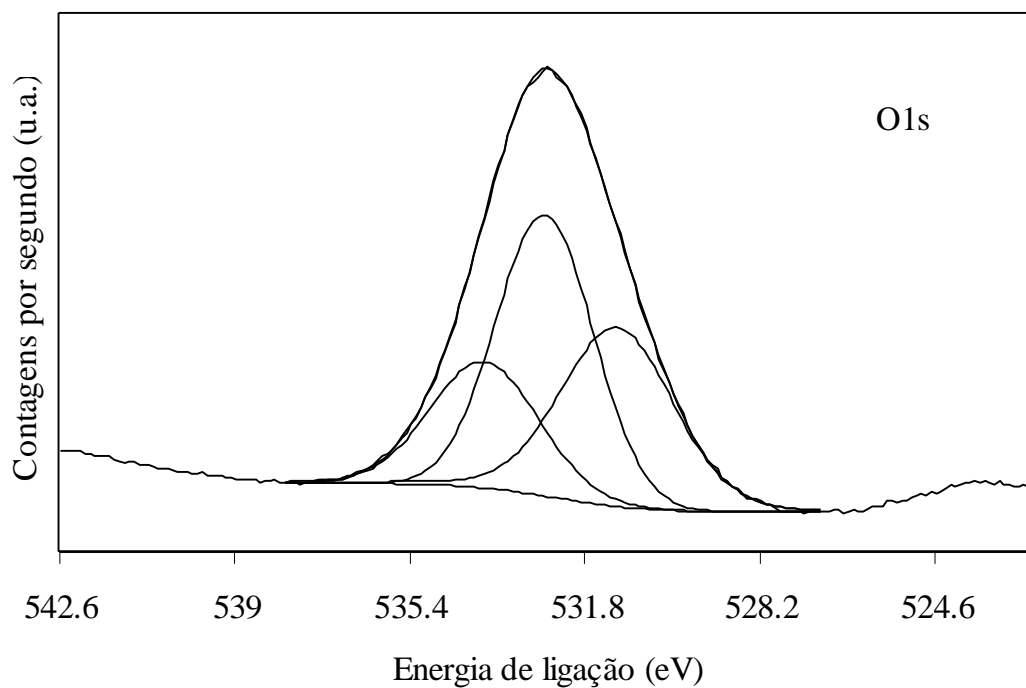


Figura 24A. Espectro do nível interno O1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

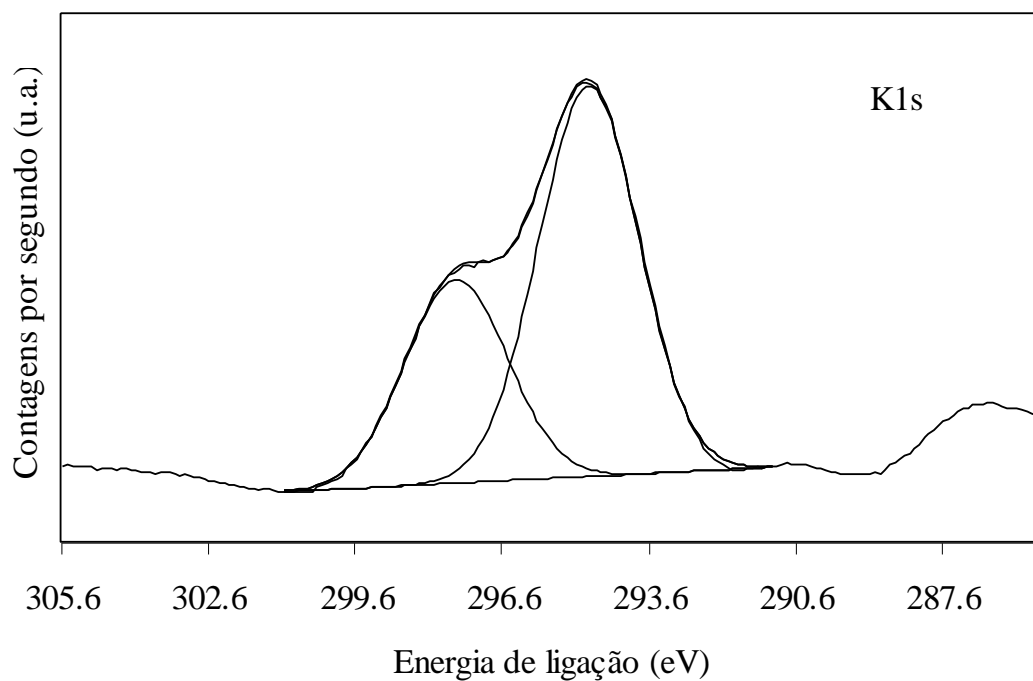


Figura 25A. Espectro do nível interno K1s da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

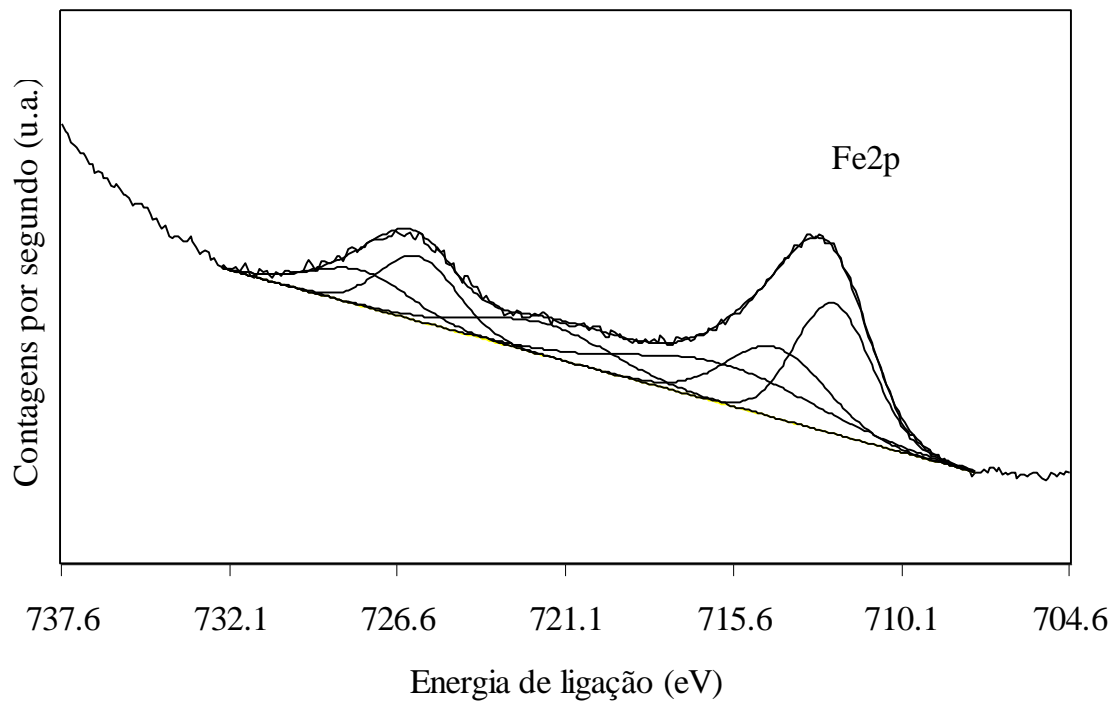


Figura 26A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

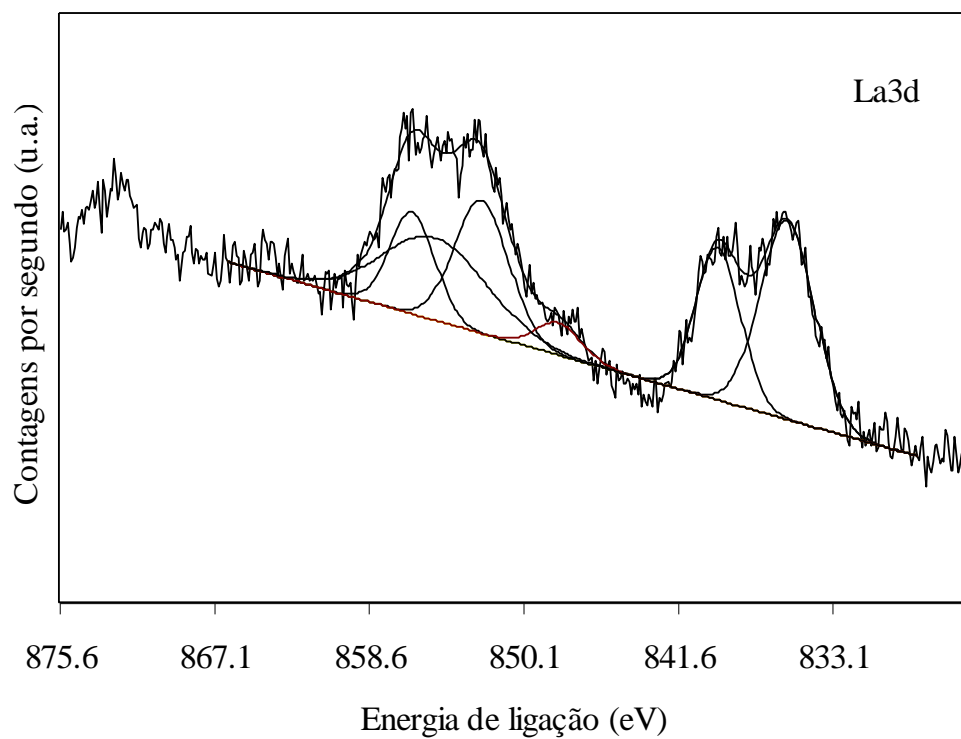


Figura 27A. Espectro do nível interno La3d da Amostra HKU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com hidróxido de potássio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

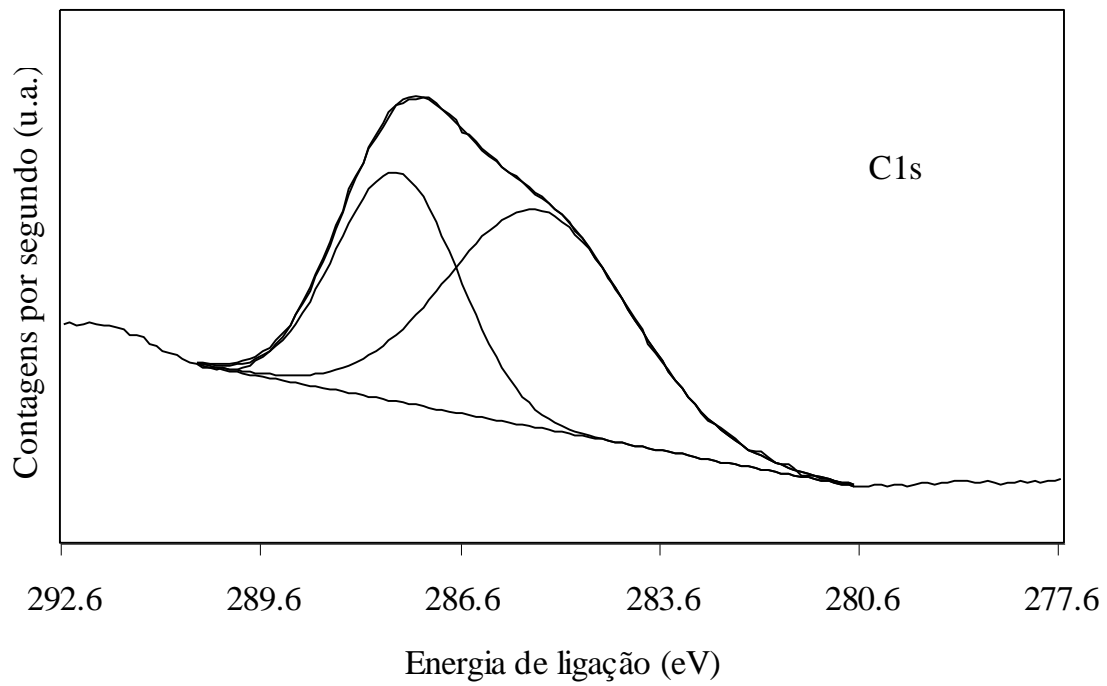


Figura 28A. Espectro do nível interno C1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).

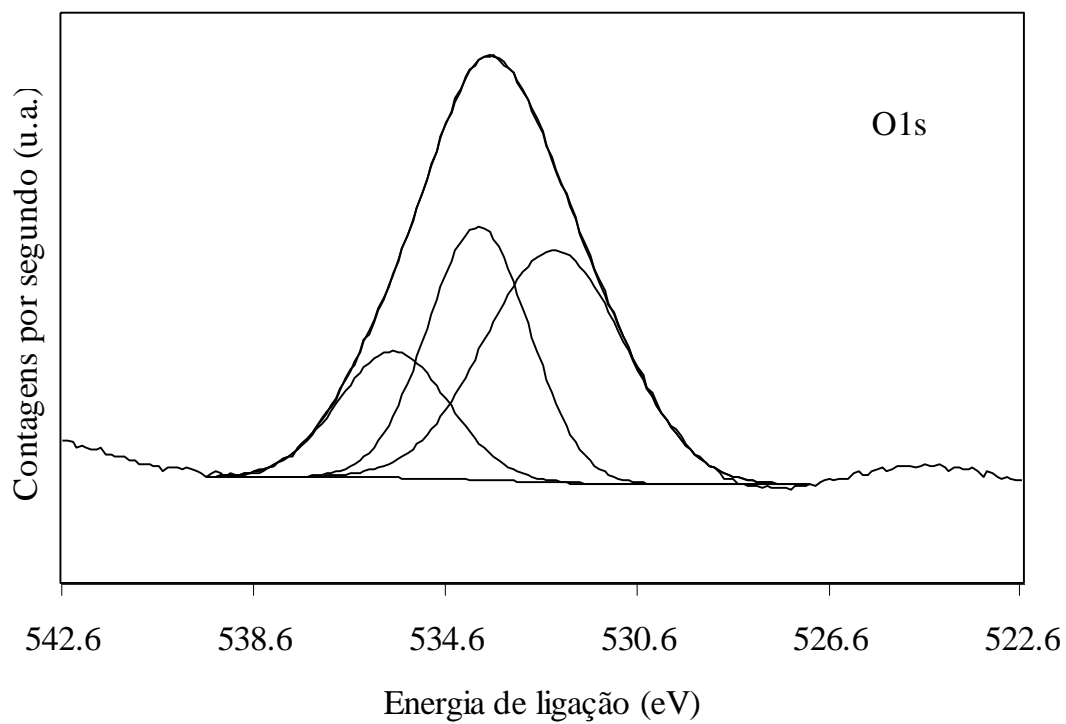


Figura 29A. Espectro do nível interno O1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).

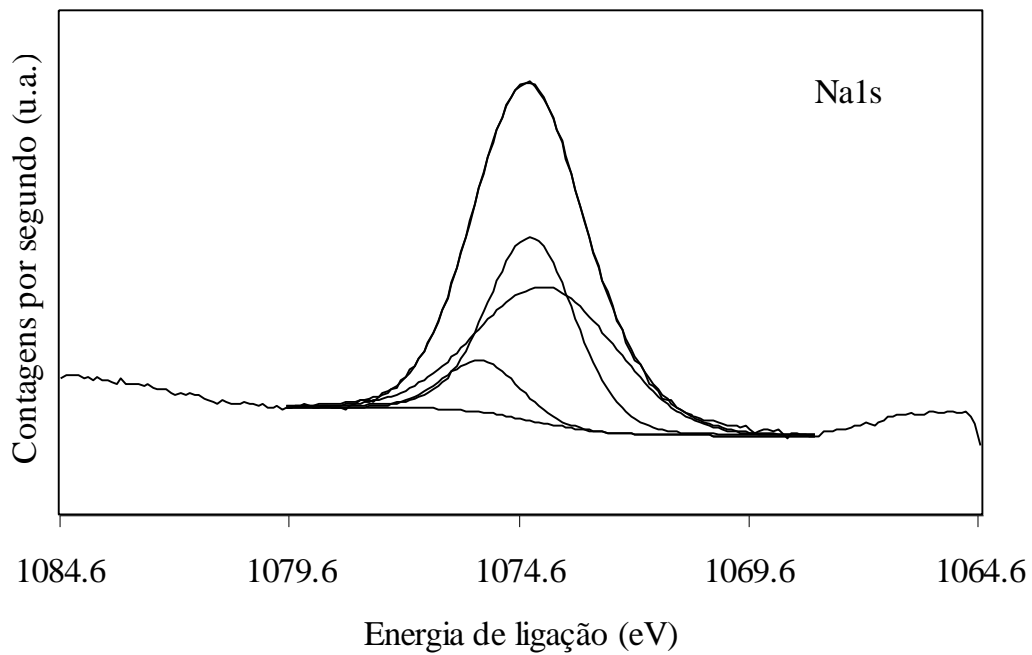


Figura 30A. Espectro do nível interno Na1s da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).

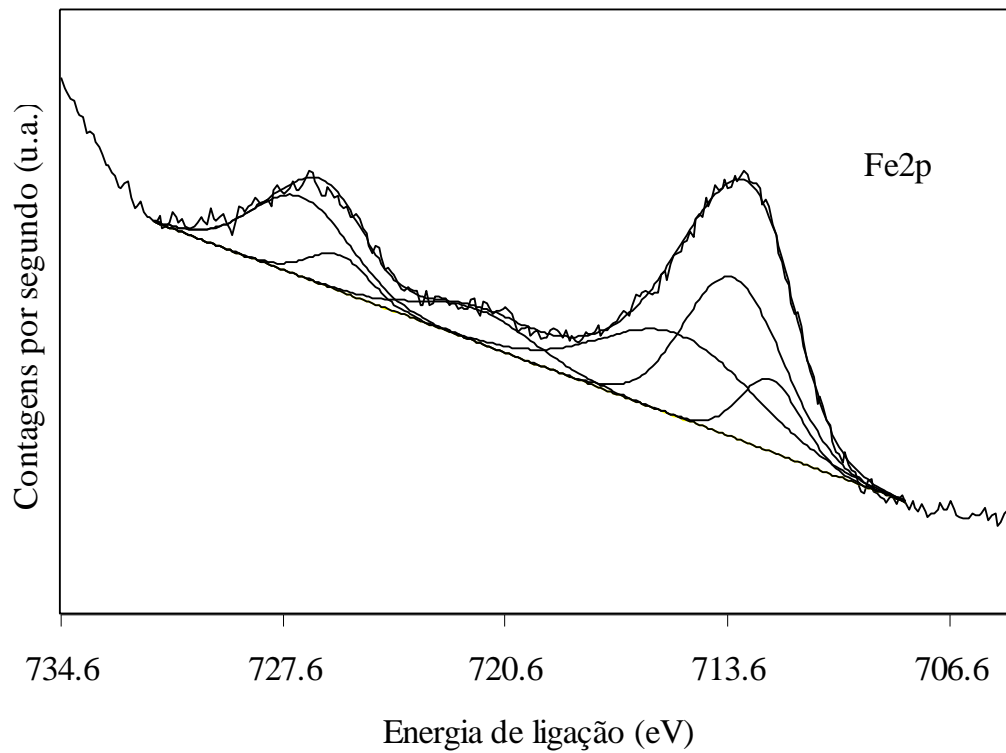


Figura 31A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CN (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio).

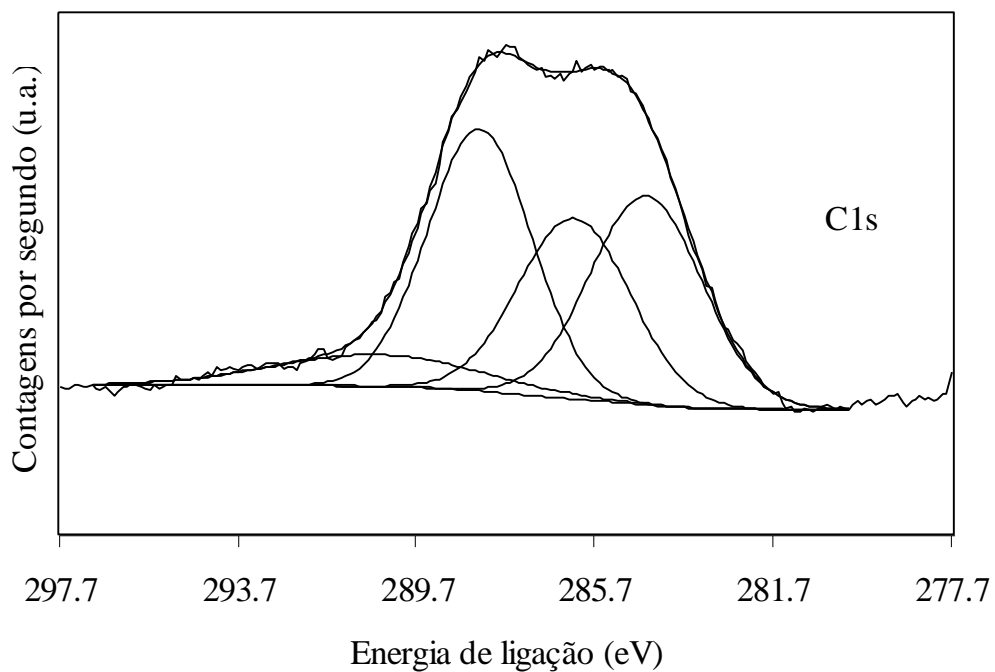


Figura 32A. Espectro do nível interno C1s da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

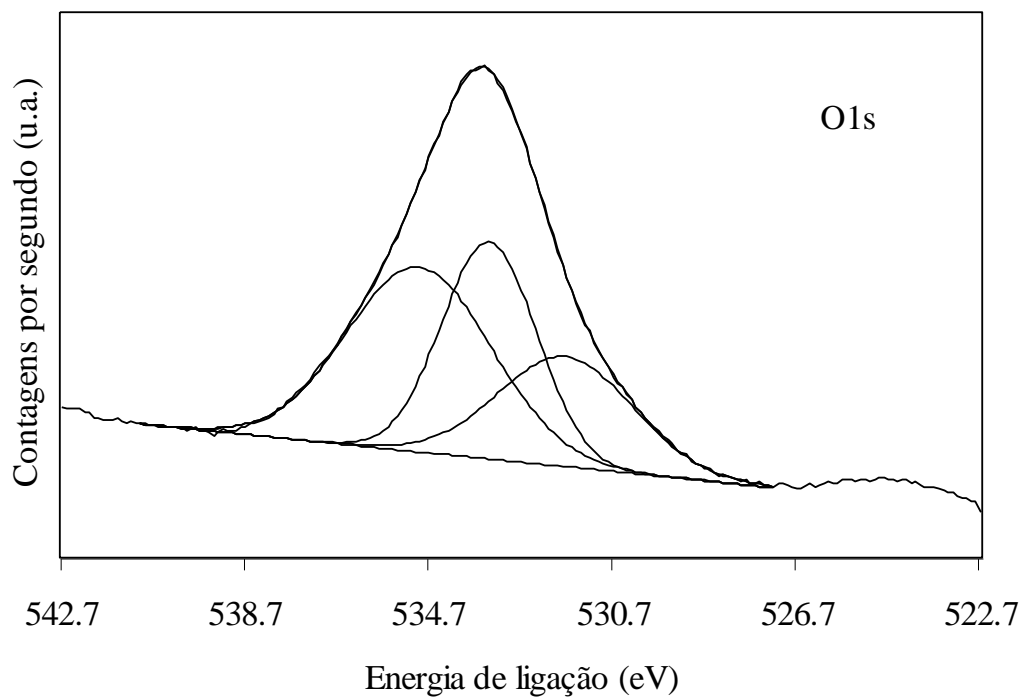


Figura 33A. Espectro do nível interno O1s da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

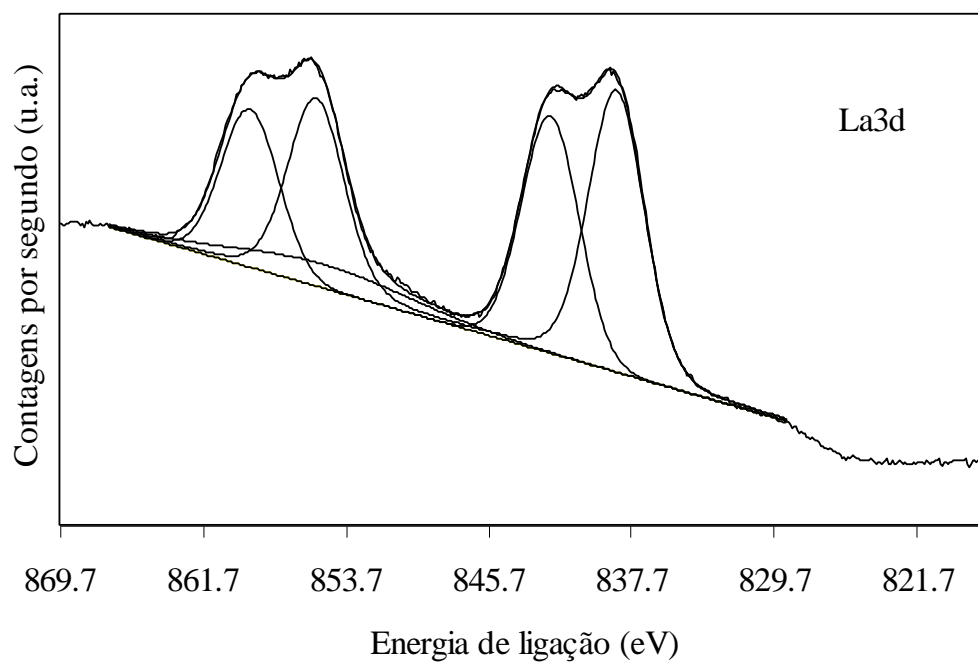


Figura 34A. Espectro do nível interno La3d da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

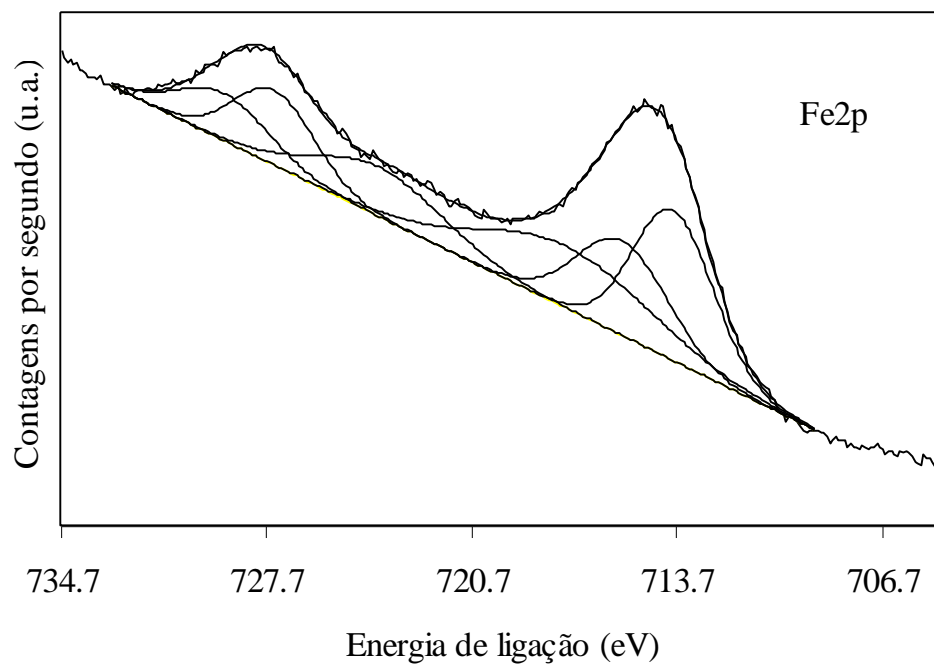


Figura 35A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CNU (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de sódio) após a desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água. A letra U indica o catalisador usado.

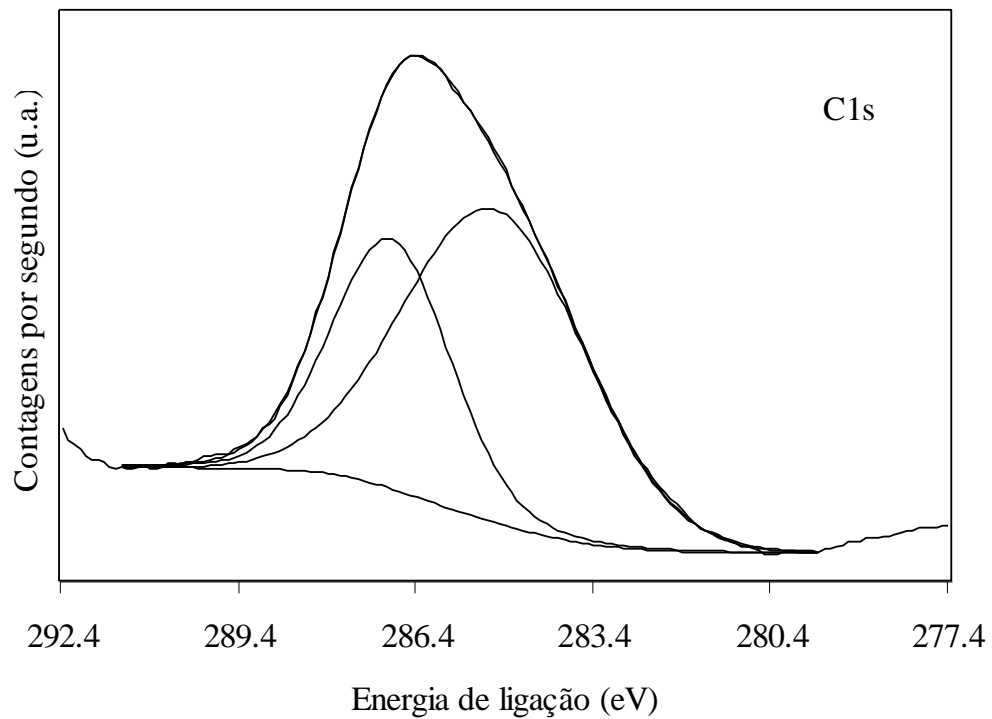


Figura 36A. Espectro do nível interno C1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).

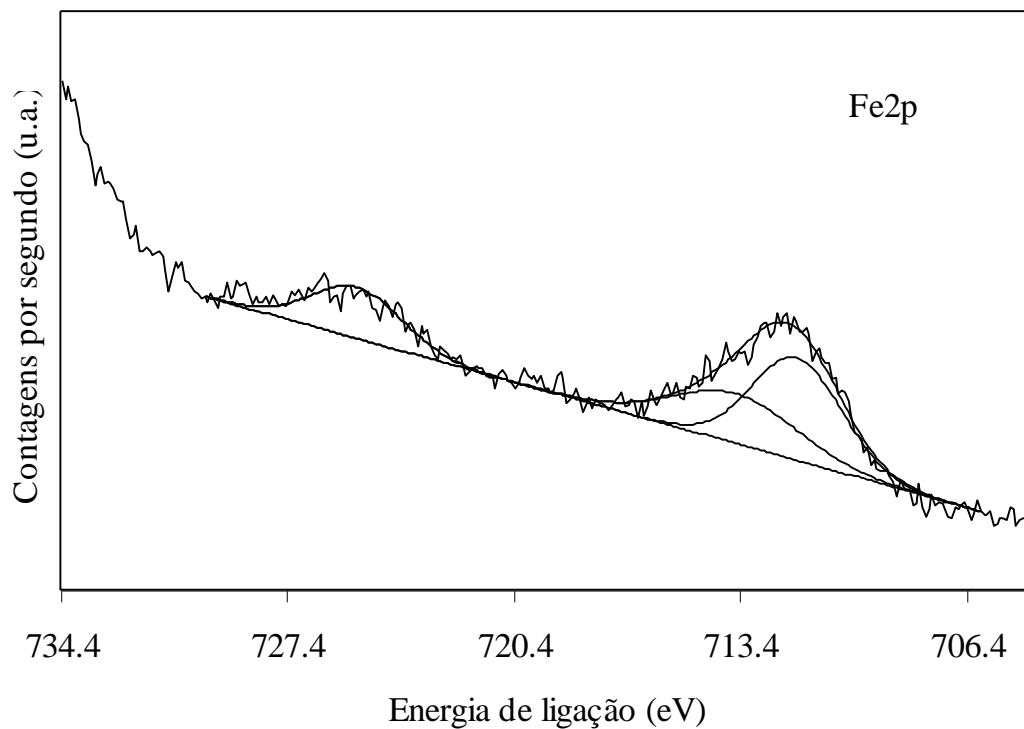


Figura 37A. Espectro do nível interno Fe2p da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).

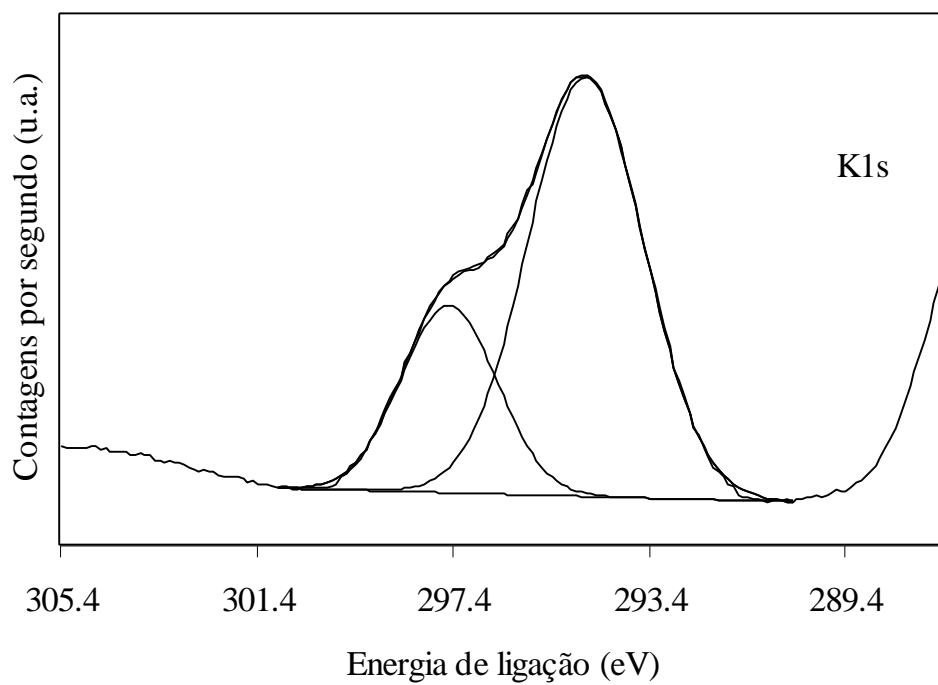


Figura 38A. Espectro do nível interno K1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).

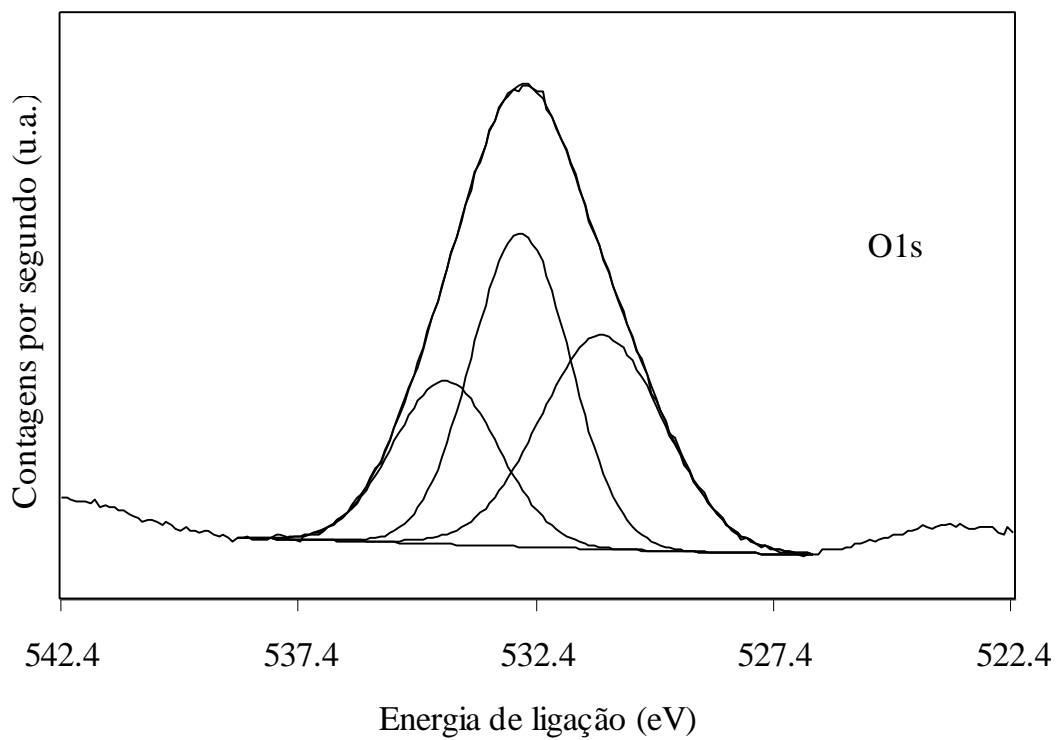


Figura 39A. Espectro do nível interno O1s da Amostra CK (com razão molar Fe/La igual a 10 e preparada com carbonato de potássio).