

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÓXIDO DE TÂNTALO: ESTUDOS RELATIVOS
À SUA OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
USO COMO SUPORTE DE CATALISADORES
COMPARATIVAMENTE AO ÓXIDO DE NIÓBIO.**

CLAUDIA MARIA DE OLIVEIRA RAPÔSO

**CAMPINA GRANDE
1994**

CLAUDIA MARIA DE OLIVEIRA RAPÔSO

**ÓXIDO DE TÂNTALO: ESTUDOS RELATIVOS
À SUA OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO
COMO SUPORTE DE CATALISADORES
COMPARATIVAMENTE AO ÓXIDO DE NIÓBIO.**

*Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção
do Grau de Mestre.*

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos

ORIENTADOR: Prof. João Batista Baumgartner

**CAMPINA GRANDE
DEZ/1994**



R219o Rapôso, Cláudia Maria de Oliveira.
Óxido de tântalo : estudos relativos à sua obtenção, caracterização e uso como suporte de catalisadores comparativamente ao óxido de nióbio / Cláudia Maria de Oliveira Rapôso. - Campina Grande, 1994.
78 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1994.
Referências.
"Orientação : Prof. João Batista Baumgartner".

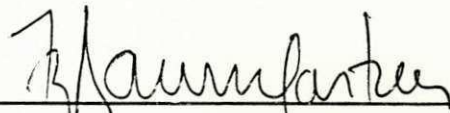
1. Catalisadores. 2. Óxido de Tântalo. 3. Óxido de Nióbio. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Baumgartner, João Batista. II. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 66.097.3(043)

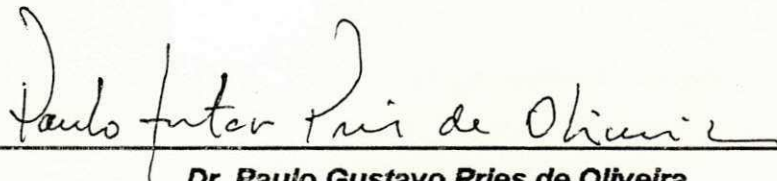
**ÓXIDO DE TÂNTALO: ESTUDOS RELATIVOS
À SUA OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO
COMO SUPORTE DE CATALISADORES
COMPARATIVAMENTE AO ÓXIDO DE NIÓBIO.**

CLAUDIA MARIA DE OLIVEIRA RAPÔSO

Dissertação aprovada em 16/12/94



Prof. João Batista Baumgartner
Orientador



Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira
Co-orientador



Prof. Michel François Fossy
Componente da Banca



Prof. Caetano Morais
Componente da Banca

CAMPINA GRANDE
DEZ/1994

A minha família

por todo o apolo.

***"Bem-aventurado o homem que acha
sabedoria, e o homem que adquire
conhecimento." (Provérbios 14:18)***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor João Batista Baumgartner pela orientação deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira pela valiosa orientação, dedicação, incentivo e amizade presentes durante toda a realização deste trabalho.

Agradeço ao Instituto Nacional de Tecnologia pela oportunidade de realizar este trabalho através da Divisão de Catálise e a todos que se tornaram não só cooperadores mas amigos. Fica o meu agradecimento especial a Paulo Roberto da Silva Medeiros pelo apoio técnico na Dcat; a Paullina Kittman pelas análises de área específica; a Carlos Eduardo de Britto Pereira pelas análises químicas e a Niza de Oliveira Moutinho pelas análises de difração de raios-X.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP pelas análises térmicas realizadas, na pessoa de Elizabeth S. K. Dantas.

Agradeço a UFSCar na pessoa de Amado Alfredo Montes Barzón pelas análises de microscopia.

Agradeço a todos os que fazem a Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Agradeço aos meus amigos e colegas pela solidariedade nas horas difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1

Introdução.....	1
-----------------	---

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
Introdução.....	3
2.1 - Considerações Gerais.....	3
2.2 - Estudo Cristalográfico.....	7
2.2.1 - Óxido de Tântalo.....	9
2.2.2 - Óxido de Nióbio.....	11
2.2.3 - Isomorfismo entre os Óxidos de Tântalo e Nióbio.....	12
2.3 - Técnicas de Preparação de Catalisadores.....	12
2.4 - Vanádio Suportado.....	15
2.4.1 - Influência do Suporte e a Estrutura da Fase Ativa.....	15
2.5 - Propriedades Físico-Químicas.....	19
2.5.1 - Acidez e Ponto Isoelétrico.....	20
2.5.2 - Oxi-Redução.....	22
2.5.3 - Espécies de Oxigênios Superficiais.....	23
2.6 - Atividade Catalítica.....	24
2.6.1 - Oxidação Seletiva do Oxileno a Anidrido Ftálico.....	24
2.6.2 - Oxidação Desidrogenante do Propano a Propeno.....	25

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	27
Introdução.....	27
3.1 - Preparação dos Suportes.....	27
3.1.1 - Obtenção do Ta_2O_5 por Complexação com Tanino - $Ta_2O_5(2)$	27
3.1.2 - Obtenção do Nb_2O_5 por Calcinação do Ácido Nióbico - $Nb_2O_5(2)$	28
3.1.3 - Preparação dos Catalisadores.....	28
3.1.3.1 - Preparação dos Catalisadores Suportados em $Nb_2O_5(2)$ por Impregnação.....	29
3.1.3.2 - Preparação do Catalisador Suportado em $Nb_2O_5(2)$ por Ancoragem.....	29
3.1.3.3 - Preparação do Catalisador Suportado em $Ta_2O_5(2)$ por Ancoragem.....	32

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	33
Introdução.....	33
4.1 - Suportes - Técnicas Físico-Químicas.....	33
4.1.1 - Análise Termogravimétrica.....	33
4.1.2 - Análise Térmica Diferencial.....	34
4.1.3 - Espectrografia Ótica de Emissão.....	34
4.1.4 - Difração de Raios-X.....	35
4.1.5 - Área Específica.....	35
4.1.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36
4.1.7 - Ponto Isoelétrico.....	36
4.1.8 - Termo-Redução Programada.....	37
4.2 - Catalisadores - Técnicas Físico-Químicas.....	39
4.2.1 - Análise Química.....	39
4.3 - Atividade Catalítica.....	39
4.3.1 - Sistema Catalítico - Reação de Oxidação Seletiva do O-xileno a Anidrido Ftálico.....	40

4.3.2 - Sistema Catalítico - Reação de Oxidação Desidrogenante do Propano a Propeno.....	43
---	----

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
Introdução.....	46
5.1 - Codificação dos Sólidos Preparados.....	46
5.2 - Análise Termogravimétrica.....	47
5.3 - Análise Térmica Diferencial.....	48
5.4 - Espectrografia Ótica de Emissão.....	49
5.5 - Análise Química.....	49
5.6 - Difração de Raios-X.....	50
5.7 - Medida de Área Específica.....	53
5.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
5.9 - Determinação do Ponto Isoelétrico.....	57
5.10 - Termo-Redução Programada.....	60
5.11 - Atividade Catalítica.....	62
5.12 - Discussão.....	65
5.12.1 - Suportes.....	65
5.12.2 - Catalisadores.....	68

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES.....	71
-----------------	----

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES.....	73
----------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
---------------------------------	----

APÊNDICE

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Designação segundo alguns autores da forma de baixa temperatura do óxido de tântalo (Ta_2O_5).....	10
TABELA 2 - Designação segundo alguns autores da forma de baixa temperatura do óxido de nióbio (Nb_2O_5).....	11
TABELA 3 - Sítios ácidos em vários óxidos de metais de transição, determinado por adsorção de amônio ou piridina.....	21
TABELA 4 - Ponto isoelétrico de alguns óxidos.....	21
TABELA 5 - Conversão do o-xileno e seletividade em anidrido ftálico à temperatura de reação de 400°C.....	25
TABELA 6 - Resultados de testes catalíticos para a reação de oxidação desidrogenante do propano.....	26
TABELA 7 - Codificação dos suportes.....	46
TABELA 8 - Codificação dos catalisadores.....	47
TABELA 9 - Resultados da análise termogravimétrica do precursor Ta/tanino.....	47
TABELA 10 - Resultados da análise térmica diferencial do precursor Ta/tanino.....	48
TABELA 11 - Resultados da análise espectrográfica dos suportes Ta(2) e Nb(2).....	49
TABELA 12 - Resultados da análise química dos sólidos.....	49
TABELA 13 - Resultados do difratograma de raios-X do suporte Ta(2), calcinado a 600°C/15h.....	50
TABELA 14 - Resultados do difratograma de raios-X do suporte Nb(2), calcinado a 650°C/5h.....	50
TABELA 15 - Áreas específicas dos suportes.....	53

TABELA 16 - Áreas específicas dos catalisadores, calcinados a 500°C/5h.....	53
TABELA 17 - Dados do PIE do V_2O_5 e suportes.....	57
TABELA 18 - Dados do PIE dos catalisadores.....	57
TABELA 19 - Resultados do teste catalítico para a oxidação seletiva do o-xileno para os suportes, $Ta(2)$ e $Nb(2)$, V_2O_5 e catalisadores à temperatura de reação de 325°C.....	63
TABELA 20 - Resultados do teste catalítico para a reação de oxidação desidrogenante do propano para os suportes $Ta(2)$ e $Nb(2)$, V_2O_5 e catalisadores à temperatura de reação de 450°C.....	64
TABELA 21 - Resultados da análise espectrográfica do sólido $Ta(1)$ (Apêndice).....	4

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura do tipo ReO_3 , com planos de cisalhamento.....	6
FIGURA 2 - Interface coerente entre as fases fosfato de vanadila e piro-fosfato de vanadila.....	7
FIGURA 3 - Estruturas cristalográficas: a) halita ($NaCl$); b) modelo polimérico; c) rutilo (TiO_2); d) modelo polimérico.....	8
FIGURA 4 - Estrutura cristalográfica do $L(\beta)-Ta_2O_5$	9
FIGURA 5 - Diagrama de distribuição de isopolivanadatos em soluções aquosas em função do pH e das concentrações das soluções.....	14
FIGURA 6 - Espécies oxo-hidróxidos.....	17
FIGURA 7 - Espécies VO_x na forma de torre sobre o TiO_2	18
FIGURA 8 - Estrutura polimérica do $V_{10}O_{28}^{6-}$	19
FIGURA 9 - Célula usada na técnica de ancoragem.....	30
FIGURA 10 - Tubo de Schlenk.....	30
FIGURA 11 - Esquema da linha de vácuo usada no processo de ancoragem.....	31
FIGURA 12 - Esquema do aparelho de termo-redução programada.....	38
FIGURA 13 - Reator de aço inox usado na oxidação seletiva do o-xileno.....	41
FIGURA 14 - Sistema catalítico o-xileno - anidrido ftálico.....	42
FIGURA 15 - Micro reator usado na desidrogenação oxidativa do propano.....	44
FIGURA 16 - Sistema catalítico propano-propeno.....	45

FIGURA 17 - Termograma do complexo <i>Ta</i> /tanino - ATG/ATD.....	48
FIGURA 18 - Difratoogramas de raios-X do suporte <i>Ta</i> (2), obtido por complexação com tanino calcinados a 600°C/5h (a); 600°C/10h (b) e 600°C/15h (c) respectivamente.....	51
FIGURA 19 - Difratoograma de raios-X do suporte <i>Nb</i> (2) obtido por calcinação a 650°C/5h.....	52
FIGURA 20 - Micrografia do <i>Ta</i> (1) aumento de 5000 x.....	54
FIGURA 21 - Micrografia do <i>Ta</i> (2) aumento de 5000 x.....	54
FIGURA 22 - Micrografia do <i>Ta</i> (2) aumento de 500 x.....	55
FIGURA 23 - Micrografia do <i>Nb</i> (1) aumento de 500 x.....	55
FIGURA 24 - Micrografia do <i>Nb</i> (2) aumento de 500 x.....	56
FIGURA 25 - Micrografia do V_2O_5 aumento de 200 x.....	56
FIGURA 26 - Curvas para a determinação do PIE do V_2O_5 (a) e suportes <i>Nb</i> (2) (b) e <i>Ta</i> (2) (c) calcinados a 600°C/5h; 650°C/5h e 600°C/15h respectivamente.....	58
FIGURA 27 - Curvas para a determinação do PIE dos catalisadores $1/2VNb(2)I$ (a) e $1VNb(2)I$ (b) calcinados a 500°C/5h respectivamente.....	59
FIGURA 28 - Curvas para a determinação do PIE dos catalisadores $1VNb(2)A$ (a) e $1VTa(2)A$ (b) calcinados a 500°C/5h respectivamente.....	60
FIGURA 29 - TPR do V_2O_5 (a); <i>Nb</i> (2) (b); $1/2VNb(2)I$ (c); $1VNb(2)I$ (d) e $1VNb(2)A$ (e).....	61
FIGURA 30 - TPR do $1VTa(2)A$ (a); <i>Ta</i> (2) (b) e V_2O_5 (c).....	62
FIGURA 31 - Esquema do processo de cromatografia de troca iônica (Apêndice).....	3

ESQUEMAS

Esquema 1 - Mecanismo de Mars e Van Krevelen.....	5
Esquema 2 - Processo de oxidação de hidrocarbonetos insaturados.....	5

Esquema 3 - Transformação do Ta até a fase β - Ta_2O_5	10
Esquema 4 - Esquema de adsorção.....	14
Esquema 5 - Mecanismo de reação de oxidação do o-xileno.....	24

LISTA DE SIGLAS

A	- Ancoragem.
AF	- Anidrido ftálico.
ATD	- Análise térmica diferencial.
ATG	- Análise termogravimétrica.
BET	- Método BET (Brunauer, Emmett e Teller).
d	- Densidade; Distância entre planos sucessivos.
D	- Dureza.
DRS	- Espectroscopia no ultra-violeta.
DRX	- Difração de raios-X.
EXAFS	- Extended X-ray absorption fine structure.
FTD	- Ftalida.
FTIR	- Espectroscopia no infra-vermelho.
I	- Impregnação.
IV	- Infra-vermelho.
K	- Catalisador.
n	- Número inteiro.
OTH	- Orto-tolualdeído.
OT-H	- Ácido toluico.
O-X	- Orto-xileno.
PE	- Propeno.
PIE	- Ponto isoelétrico.
pzc	- Potencial de carga zero.
Raman	- Espectroscopia Raman.
RMN	- Ressonância magnética nuclear.
RPE	- Ressonância paramagnética nuclear.
S	- Substrato.
TPR	- Termo-redução programada.
UV	- Ultra-violeta.

- XANES - X-ray absorption near edge structure.
- XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X.
- λ - Comprimento de onda.
- θ - Ângulo de incidência e reflexão do feixe de raios-X.

RESUMO

A catálise de oxidação seletiva de hidrocarbonetos gasosos tem sido extensivamente estudada nos últimos anos como alternativa tecnológica para alguns processos convencionais.

Neste trabalho são estudadas a obtenção do propeno, a partir do propano e, do anidrido ftálico, a partir do o-xileno. São usados dois suportes: o óxido de nióbio (V) e o óxido de tântalo (V) preparados, a partir do ácido nióbico (CBMM) e por complexação com tanino respectivamente. Os catalisadores são preparados pelas técnicas de impregnação e ancoragem cuja fase ativa imobilizada é vanádio como espécies VO_x . A caracterização dos sólidos é feita por análise térmica, difração de raios-X, área específica, microscopia eletrônica de varredura, ponto isoeletrico, termo-redução programada, espectrografia ótica de emissão, análise química e testes catalíticos para as reações de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico e desidrogenação oxidativa do propano a propeno nas temperaturas de 325 e 450°C respectivamente. Os resultados de caracterização apresentam similaridade na textura dos suportes o que praticamente é mantida nos catalisadores. Para as reações de oxidação seletiva do o-xileno e desidrogenação oxidativa do propano os sólidos suportados em óxido de nióbio apresentam-se mais favoráveis às referidas reações. São propostos ensaios complementares basicamente de caracterização de superfície para todos os sólidos aqui citados assim como redirecionamento do estudo destes suportes, os óxidos de tântalo e nióbio.

ABSTRACT

The catalysis of selective oxidation of gaseous hydrocarbons has been under research in last years as an alternative technology for some conventional processes.

In this work the obtention of propene from the propane and the phthalic anhydride from the *o*-xylene are pointed out. Two supports are used: the niobium oxide (V) and the tantalum oxide (V) prepared from the niobic acid (CBMM) and by means of complexation with tannin respectively. The catalysts are prepared by the impregnation and grafting techniques whose immobilized active phase is vanadium live VO_x species. The characterization of the solids is done by thermal analysis, X-ray diffraction, specific area, sweep electronic microscope, isoelectric point, temperature-programmed reduction, spectrographic emission optic, chemical analysis and catalytic tests to the selective oxidation reaction from *o*-xylene to phthalic anhydride and oxidative dehydrogenation from propane to propene in temperatures of 325 and 450°C respectively. The results of the characterization present similarities in the texture of the supports that are maintained mainly by the catalysts. To the reactions of selective oxidation of *o*-xylene and oxidative dehydrogenation of propane, the supported solids in niobium oxide present themselves more favourable to the referred reactions. Complementary essays, basically of the surface characterization to all the solids referred here were proposed in addition to the redirection of the study of these supports, the tantalum and niobium oxides.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A catálise de oxidação, atualmente, busca desenvolver sítios catalíticos capazes de proporcionar a oxidação de hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos etc., em compostos de grande importância industrial. A oxidação seletiva do o-xileno é o principal processo industrial para a produção de anidrido ftálico e, por esta razão, a reação tem sido extensivamente estudada nos últimos anos. A desidrogenação oxidativa de alcanos para alcenos tem sido um desafio para a química, tendo em vista a necessidade de temperaturas elevadas para ativar os alcanos, o que pode conduzir a oxidação completa dos intermediários.

As superfícies óxidas constituem-se numa importante classe de materiais catalíticos, mássicos ou suportados. Nos sistemas suportados, a fase dispersa na superfície óxida ou suporte, está amplamente controlada pelas interações interfaciais óxido-óxido. Tais interações podem estabilizar a fase na superfície como uma monocamada altamente dispersa e, então, favorecer mudanças significativas das propriedades catalíticas em relação ao volume óxido. Numerosos estudos têm sido feitos sobre preparação e caracterização de superfícies óxidas com o objetivo de estabilizar as interações sobre interações, estabilidade e, reatividade.

Geralmente, os catalisadores usados nestes processos contêm como fase ativa, espécies de vanádio. Sendo o tântalo e o nióbio pertencentes ao mesmo grupo do vanádio, grupo VB da tabela periódica, espera-se que os óxidos destes metais possam guardar alguma semelhança quanto às suas propriedades, tornando interessante usá-los de uma forma ou de outra, na catálise de oxidação. Estes sólidos, puros e suportados são testados cataliticamente para as reações de oxidação citadas anteriormente.

As massas originais dos óxidos de nióbio (V) e tântalo (V) são fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e pelo Laboratório de Análises Minerais (LAM) respectivamente. Ambos os sólidos são inicialmente caracterizados quanto à textura e os valores de área específica bastante reduzidos, conduzem à preparação de novas massas para ambos os sólidos. Estes óxidos são preparados de modo a adequá-los para uso na catálise de oxidação.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Introdução.

Destaca-se, neste capítulo, parâmetros importantes para a catálise de oxidação tais como: conceitos, propriedades físico-químicas, técnicas de preparação de catalisadores etc., sob o ponto de vista de alguns pesquisadores.

2.1 - Considerações Gerais.

O desenvolvimento da catálise como ciência autônoma passou por diversas fases.

Segundo FIGUEIREDO; RIBEIRO¹ a natureza cinética do fenômeno só foi reconhecida no início do século XX com os trabalhos de Ostwald, definindo o termo catalisador como sendo substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem estar presente nos produtos.

No período entre o final do século XIX e cerca de 1920 a catálise foi aplicada em sínteses orgânica e inorgânica, estando associados os nomes de Sabatier, Ipatieff e Haber, marcando o início da indústria química. Sabatier conceituou a formação de compostos instáveis na superfície do catalisador como sendo intermediários na reação catalítica.

O período seguinte estendeu-se até cerca de 1940, sendo, então, designado como o período da adsorção. Taylor propôs a existência de sítios ativos superficiais e, Langmuir apresentou sua isoterma de adsorção, embasando os mecanismos da catálise heterogênea desenvolvidos por Hinshelwood e Rideal. Brunauer, Emmett e Teller derivaram sua isoterma de adsorção física e propuseram um método para a determinação da área específica dos catalisadores.

O desenvolvimento da teoria cinética e a interpretação da atividade catalítica em termos do arranjo geométrico dos átomos superficiais foram feitos por Eyring e Balandin.

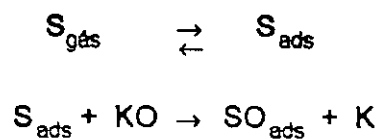
Entre 1940 e 1950, Beek Schwab, Dowden e Volkenstein deram novas interpretações à atividade catalítica denominada de "teorias eletrônicas". A partir de 1950 as novas técnicas experimentais impulsionaram a catálise de maneira significativa, estando associados aos nomes de Boudart, Bond, Burwell, Stone, Pines, Sinflet, Ziegler e Natta entre outros.

Novos processos catalíticos foram descobertos tais como a desidrogenação não-oxidativa (produção do estireno a partir do etil benzeno); desidrogenação oxidativa (transformação do metanol a formaldeído; obtenção de butadieno, a partir do buteno; obtenção do propeno, a partir do propano); oxidação seletiva (obtenção de anidrido maléico, a partir do benzeno ou do butano; obtenção do anidrido ftálico, a partir do o-xileno); amoxidação seletiva (produção de acroleína, a partir do propeno); etc., constituindo, assim, a base da moderna indústria química e petroquímica.

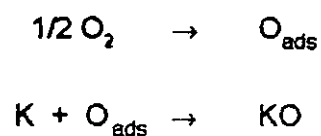
De forma mais abrangente, a catálise de oxidação seletiva, subdivide-se em oxidação eletrofilica e oxidação nucleofilica. A oxidação eletrofilica ocorre através da ativação de oxigênios superficiais, enquanto que a oxidação nucleofilica ativa inicialmente a função orgânica a ser oxidada, seguindo de sucessivas abstrações de hidrogênio e inserções de oxigênio nucleofilico².

MARS; VAN KREVELEN apud WEISS³ et al. em prévios estudos sobre a catálise de oxidação propuseram oxidação da função orgânica pela ação do oxigênio da rede cristalina do catalisador, sendo esta espécie recuperada pela quimissorção do oxigênio molecular (Esquema 1).

♦ Redução do catalisador pelo substrato S:

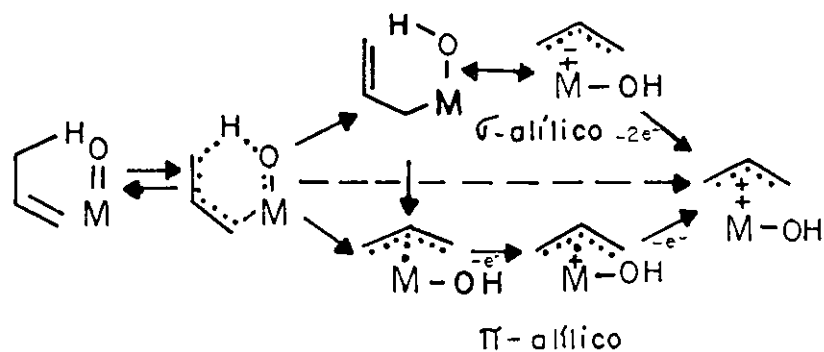


♦ Oxidação do catalisador pelo oxigênio:



Esquema 1 - Mecanismo de Mars e Van Krevelen.

Estudo mais detalhado foi proposto posteriormente por WEISS³ et al., tendo como base o trabalho de Mars e Van Krevelen. Para hidrocarbonetos insaturados, Weiss propôs o ataque da dupla ligação ao sítio metálico como sendo a etapa relativa à quimissorção (Esquema 2).



Esquema 2 - Processo de oxidação de hidrocarbonetos insaturados.

HABER², porém, propôs a ação doadora de oxigênio nucleofílico como sendo característica dos catalisadores de oxidação mássicos, formados por óxidos de metais

de transição dos grupos V, VI e VII com estruturas do tipo ReO_3 . Estas estruturas apresentam planos de cisalhamento (shear planes) ocasionados pela formação de lacunas superficiais promovidas pela inserção dos oxigênios da rede na molécula a ser oxidada (FIG. 1).

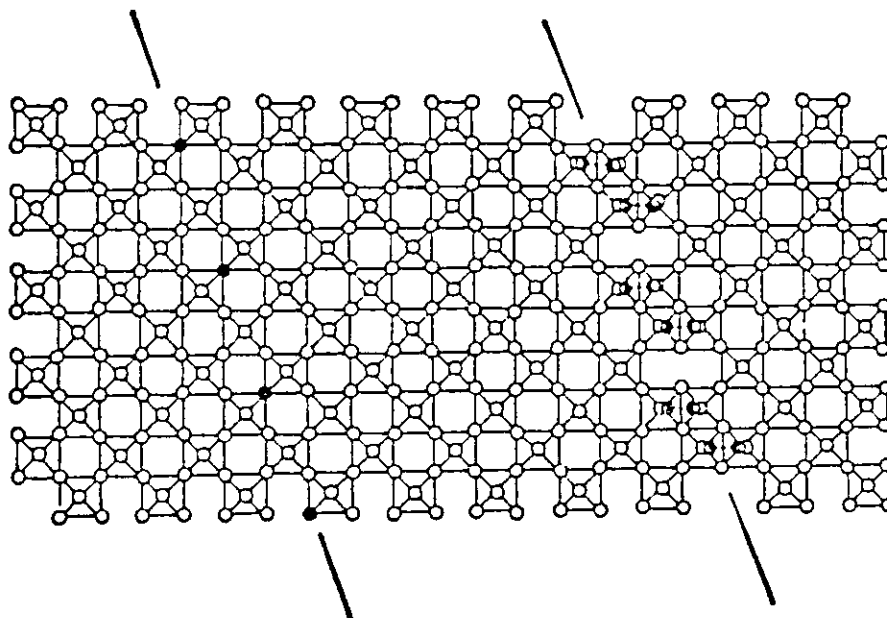


FIGURA 1 - Estrutura do tipo ReO_3 com planos de cisalhamento.

COURTINE⁴ propôs para os catalisadores mássicos, a presença de fases termodinâmicas em suas estruturas como sendo as responsáveis pela atividade e seletividade catalíticas. Desse modo, os catalisadores a base de molibdato de cobalto usados no processo de oxidação do butano a butadieno, têm a fase $\alpha-CoMoO_4$ como responsável pelo processo seletivo. No entanto, para a oxidação do buteno a anidrido maléico sobre o fosfato de vanadila BORDES; COURTINE⁵, sugeriram ser a interface entre as fases $(VOPO_4) - (VO)_2P_2O_7$ interligadas por meio de oxigênios comuns, a responsável pelo processo de oxidação. Esta interface foi denominada de "interface coerente" (FIG. 2).

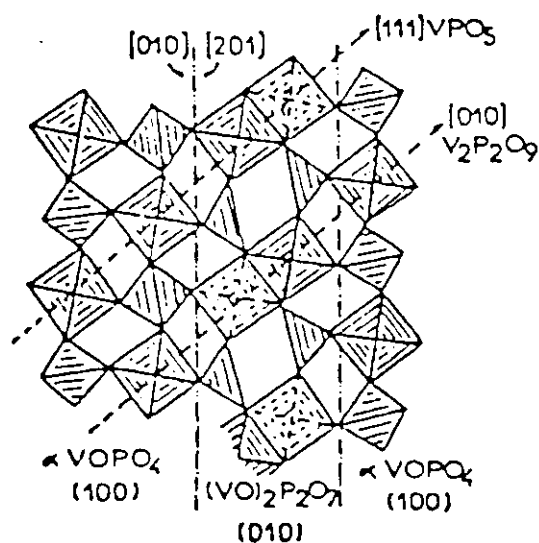


FIGURA 2 - Interface coerente entre as fases fosfato de vanadila e piro-fosfato de vanadila.

Os estudos sobre o conceito de interface coerente entre fases distintas para os catalisadores suportados foi ampliado pelo próprio Courtine. O sistema VO_x/TiO_2 foi estudado⁶ para a reação de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico, sendo observado que o suporte influenciou a fase ativa, espécies VO_x , tornando-a mais seletiva. A interface formada entre as espécies VO_x e o TiO_2 , mantida ligada por oxigênios ponte, promovia a transferência de massa, energia ou de elétrons por meio de mecanismo de oxi-redução.

2.2 - Estudo Cristalográfico.

O estudo sistemático de grande parte dos óxidos de metais de transição e demais óxidos, exceto alguns óxidos complexos de estequiometria não usual, permitiu conhecimento razoável de suas estruturas internas (bulk structures) (FIG. 3).

Muitos destes metais possuem múltiplos estados de oxidação, de modo que seus óxidos diferem fracamente uns dos outros. Suas estruturas são muito próximas, favorecendo a conversão de um dado óxido em outro de estequiometria adjacente por

oxidação ou redução. A facilidade de oxi-redução e a existência de cátions em diferentes estados de oxidação nos óxidos intermediários, têm sido fatores importantes no desempenho dos catalisadores mássicos de oxidação seletiva⁷.

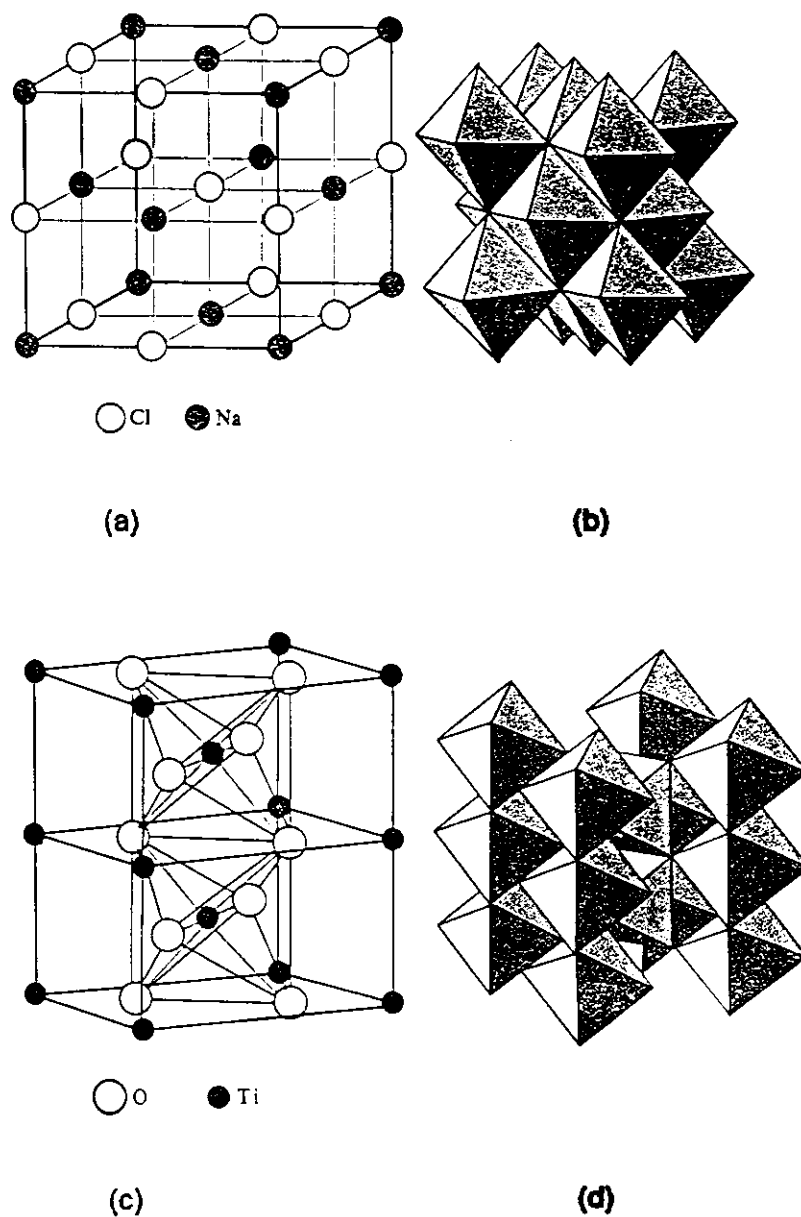


FIGURA 3 - Estruturas cristalográficas^a: a) halita ($NaCl$); b) modelo polimérico; c) rutilo (TiO_2); d) modelo polimérico.

^a MILOVSKY, A. V.; KONONOV, O. V. *Mineralogy*. Mir Publishers Moscow, p. 134-146, 1985.

2.2.1 - Óxido de Tântalo.

Segundo LATER apud FAIRBROTHER⁸, o Ta_2O_5 existe em duas estruturas polimorficamente distintas com reversibilidade de transição de fase, ocorrendo em torno de $1360 \pm 5^\circ C$. A modificação de baixa temperatura é a $L(\beta)-Ta_2O_5$ e, a de alta temperatura é a $H(\alpha)-Ta_2O_5$.

A estrutura básica do $L(\beta)-Ta_2O_5$ é bastante complexa. O estudo de raios-X tem suportado uma cela unitária ortorrômbica cujos eixos cristalográficos são: $a = 6,198$; $b = 40,290$ e $c = 3,888\text{Å}$ respectivamente. Os átomos do metal são arranjados em lâminas e são circundados por átomos de oxigênio cujas formas, de um ou outro, em coordenação octaédrica e bipiramidal pentagonal, apresentam distorções octaédrica (d_1 ; d_2 ; d_3)⁹ (FIG. 4).

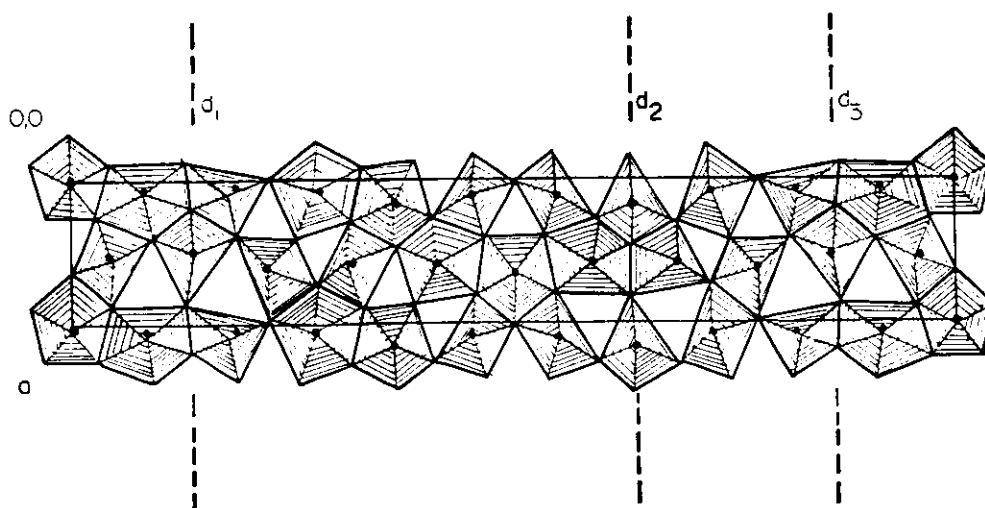
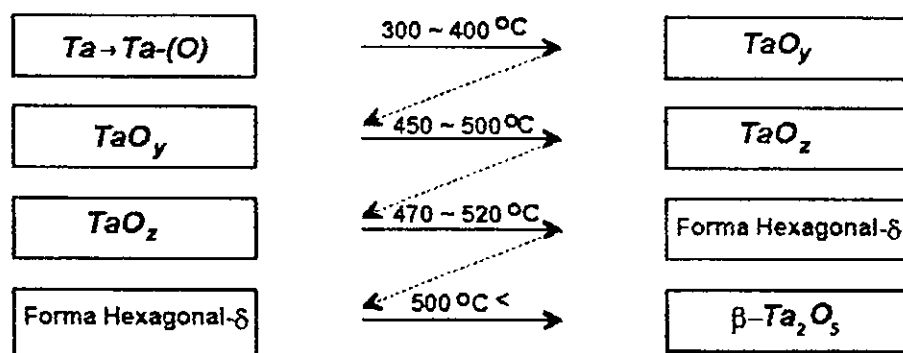


FIGURA 4 - Estrutura cristalográfica do $L(\beta)-Ta_2O_5$.

Segundo TERAO¹⁰ a temperatura limite para obtenção do $L(\beta)-Ta_2O_5$ é $600^\circ C$. Abaixo desta temperatura foi observada a formação da fase $\delta-Ta_2O_5$ de simetria hexagonal, provavelmente um óxido inferior do Ta_2O_5 (Esquema 3).



Esquema 3 - Transformação do Ta até a fase β - Ta_2O_5

TABELA 1 - Designação segundo alguns autores da forma de baixa temperatura do óxido de tântalo (Ta_2O_5).

SIMBOLOGIA	AUTOR
β	Terao; ^a
	Lehovec; ^a
	Later; ^b
	Fairbrother; ^b
	Lagergren e Magnéli. ^b
ζ	Schönberg ^a
L	Stephenson e Roth ^c

^a Dado obtido da Ref. 10.

^b Dado obtido da Ref. 8.

^c Dado obtido da Ref. 9.

A fase de alta temperatura denominada de $H(\alpha)$ - Ta_2O_5 cristaliza no sistema tetragonal, cujos eixos cristalográficos são: $a = b = 3,80$ e $c = 35,68$ Å respectivamente.

2.2.2 - Óxido de Nióbio.

Assim como o Ta_2O_5 , o Nb_2O_5 apresenta-se em grande número de diferentes fases com estruturas cristalinas distintas.

SHÄFER et al. apud SPYRIDELIS¹¹ et al. mencionaram 13 formas cristalograficamente distintas do Nb_2O_5 . Tem sido sugerido que o Nb_2O_5 é o membro $n = 9$ da possível série de estruturas homólogas de composição $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$.

As estruturas mais estáveis são as formas T e H , sendo a forma de alta temperatura, H , facilmente diferenciada daquela de baixa temperatura, T ¹².

ROSS¹³ et al. obtiveram o $T-Nb_2O_5$ calcinando precursores deste sólido nas temperaturas de 650 a 750°C. Definida a fase, estes sólidos foram avaliados quanto à textura e, a análise de área específica indicou valores de 9,9 e 3,7 m²g⁻¹ respectivamente.

O $T(\gamma)-Nb_2O_5$ cristaliza no sistema ortorrômbico, enquanto que o $H(\alpha)-Nb_2O_5$ apresenta estrutura monoclinica.

TABELA 2 - Designação segundo alguns autores da forma de baixa temperatura do óxido de nióbio (Nb_2O_5).

SIMBOLOGIA	AUTOR
T	Brauer ^a
	Ko ^b e
	Ross ^c et al.
γ	Terao ^d e
	Holtzberg ^e et al.
L	Stephenson ^f e
	Iijima ^g .

Dados obtidos das: ^a Ref. 8; ^b Ref. 12; ^c Ref. 13; ^d Ref. 10; ^e J. Amer. Chem. Soc., v. 79, p. 2039, May, 1957; ^f Ref. 9; ^g Ref. 14.

2.2.3 - Isomorfismo entre os Óxidos de Tântalo e Nióbio.

Uma das principais condições do isomorfismo é a proximidade dos parâmetros dimensionais dos componentes isomórficos, ou o volume da cela elementar dos minerais isomórficos e iões.

Os estudos de raios-X realizados por IJIMA¹⁴ em cristais de $L(\beta)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $T(\gamma)\text{-Nb}_2\text{O}_5$, formas de baixa temperatura, mostraram que os sólidos apresentaram estruturas análogas sob todos os aspectos, embora propriedades completamente distintas. Estes sólidos, isoestruturais ou isomorfos, apresentaram cristalografia ortorrômbica. Características idênticas foram observadas para as fases de alta temperatura, $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\eta\text{-Nb}_2\text{O}_5$, cujo sistema cristalográfico foi definido como sendo tetragonal.

2.3 - Técnicas de Preparação de Catalisadores.

A literatura tem citado vários métodos de preparação¹⁵, dentre os quais, os principais são a seguir abordados.

2.3.1 - Mistura Física.

Este método consiste na mistura mecânica de uma quantidade da fase ativa previamente estabelecida com determinado suporte, seguido de calcinação, geralmente a 500°C por 5 horas sob fluxo de ar.

2.3.2 - Impregnação.

Nesta preparação uma solução de concentração arbitrária de meta-vanadato de amônio é adicionada ao suporte. A suspensão permanece sob agitação até que todo o

solvente é evaporado. Em seguida é levado à estufa a 120°C e calcinado sob fluxo de ar a 500°C por 5 horas.

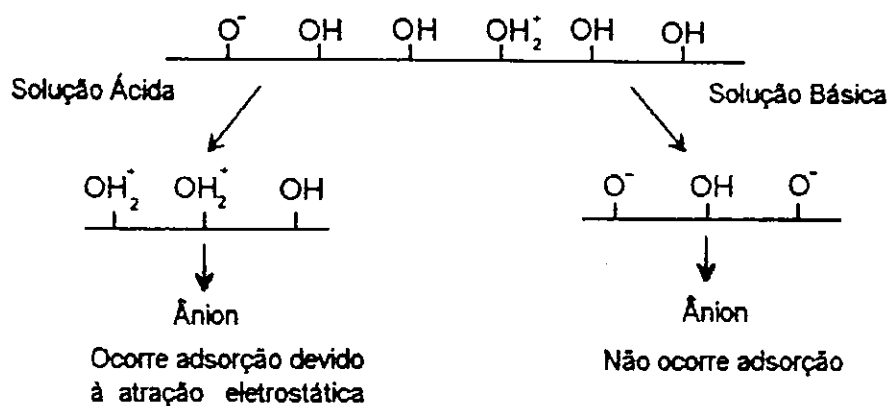
2.3.3 - Adsorção Contínua.

É feita através da passagem lenta de uma solução de concentração conhecida da substância precursora da fase ativa, através de um leito de suporte. O sólido é levado à secura e calcinado sob fluxo de ar a 500°C por 5 horas.

2.3.4 - Equilíbrio de Adsorção.

Este método consiste na adição do suporte a uma solução aquosa precursora da fase ativa cuja concentração, previamente estabelecida, favorece a imobilização de determinadas espécies aniônicas do metal de transição através de ligações eletrostáticas.

Esta técnica utiliza referencialmente o PIE dos óxidos e leva em consideração a flexibilidade destes em tomarem-se positivo ou negativamente carregados superficialmente quando em contato com soluções aquosas de pH menor ou maior do que o seu PIE. Assim, como a maioria dos óxidos possuem hidroxilas terminais, podem se protanar ou não em soluções ácidas ou básicas respectivamente¹⁶ (Esquema 4).



Esquema 4 - Esquema de adsorção.

Os isopolianions (FIG. 5) que são compostos formados de vários cátions da mesma espécie química, condensados e coordenados por íons oxigênio, formando um ânion, têm sido usados nesta técnica de preparação.

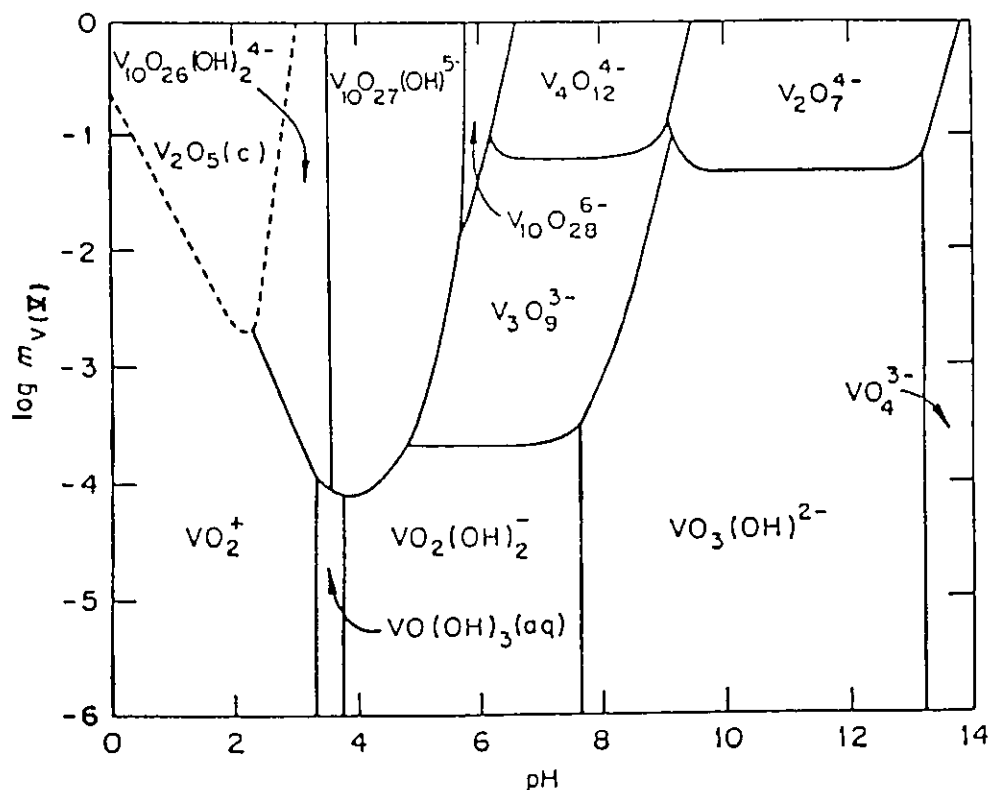


FIGURA 5 - Diagrama de distribuição de isopolivanadatos em soluções aquosas em função do pH e da concentração das soluções².

² The Journal of Physical Chemistry, v. 95, n.15, p. 5893, 1991.

2.3.5 - Ancoragem.

Neste método ocorre uma interação química da substância precursora da fase ativa com determinados grupos funcionais superficiais do suporte, principalmente hidroxilas.

Esta técnica usa como substâncias precursoras da fase ativa, o acetilacetonato de vanadila, o oxalato-vanadato de amônio, o cloreto de vanadila¹⁵ etc.. Após a interação química, fase ativa-suporte, realiza-se uma filtração e o resíduo é levado à secura e calcinado a 500°C por 5 horas sob fluxo de ar.

2.4 - Vanádio Suportado.

O estudo de óxidos suportados tem sido abordado pela literatura com relação à natureza do suporte, às técnicas de preparação e ao teor do elemento ativo imobilizado.

Os catalisadores industriais à base de vanádio têm sido largamente usados na oxidação de hidrocarbonetos aromáticos¹⁷⁻¹⁹ e alifáticos saturados²⁰⁻²².

2.4.1 - Influência do Suporte e a Estrutura da Fase Ativa.

Os primeiros estudos mostrando a influência do suporte sobre a estrutura da fase ativa, foram realizados por VEJUX; COURTINE⁶. O sistema abordado foi o VO_x/TiO_2 para a reação de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico, comprovando-se pela formação da interface coerente, esta influência. Com relação ao teor de vanádio depositado, a formação de uma monocamada equivalente de espécies VO_x foi vista como marco divisório das espécies imobilizadas. Para teores de vanádio depositados iguais ou menores aos de uma monocamada equivalente, espécies VO_x tetraédricas isoladas ou condensadas bidimensionalmente foram identificadas. Para

teores superiores aos de uma monocamada equivalente; prevaleceu espécies VO_x tridimensionais amorfas ou cristalinas do tipo V_2O_5 .

Serão considerados, a seguir os aspectos estruturais relativos às espécies VO_x associados à influência de suportes do tipo TiO_2 ; SiO_2 ; Al_2O_3 ; etc..

GRITSKOV²³ et al., trabalharam com a técnica de impregnação imobilizando espécies de vanádio sobre SiO_2 . Para concentrações, em peso de vanádio, inferiores a 5%, os ensaios de UV mostraram que não ocorreu formação da fase V_2O_5 , sendo esta identificada, porém, para teores superiores a este.

Trabalhando também com a técnica de impregnação INOMATA²⁴ et al. analisaram o sistema $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ para vários teores de vanádio depositado. Para teor de 35% em moles ou superior, os resultados de DRX mostraram a presença de espécies de V_2O_5 . Por RPE este mesmo sistema, porém, com diferentes teores de vanádio impregnado mostrou a formação de estrutura hiperfina, devido à presença dos Ions V(IV).

CHARY²⁵ et al. impregnando meta-vanadato de amônio em $\gamma-Al_2O_3$ com teores de 3 a 20% em peso de V_2O_5 , observaram estruturas VO_x tetraédricas distorcidas para concentrações entre 3 e 5% e, entre 5 e 15% foram verificados sinais que não correspondem às estruturas anteriormente citadas nem a do V_2O_5 . Acima de 15%, porém, foi observada a formação de V_2O_5 cristalino. A caracterização das espécies imobilizadas foi feita por RMN V^{51} .

TAKEHIKO ONO²⁶ et al. trabalharam com o sistema VO_x/TiO_2 preparado pela técnica de ancoragem com cloreto de vanadila ($VOCl_2$) de modo a obter teores de V_2O_5 entre 1,4 e 4,8% em peso. Os sistemas foram analisados por IV, sendo atribuído para teores até 4% em vanádio, espécies tipo polivanadatos e, acima desta concentração espécies tipo vanadato.

O sistema VO_x/TiO_2 preparado por ancoragem e estudado por BOND^{18, 27-30} et al. mostraram ser necessário 1,7% em peso de V_2O_5 para se ter uma monocamada equivalente em vanádio e, por TPR e espectroscopia Raman, foi observado que para

teores abaixo de uma monocamada equivalente as espécies melhor formuladas foram oxo-hidróxidos ligados a dois oxigênios superficiais (FIG. 6).

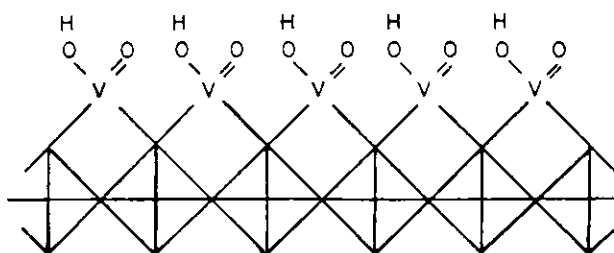


FIGURA 6 - Espécies oxo-hidróxidos.

KOZLOWSKI³¹ et al. usaram, também, a técnica de ancoragem com o $VOCl_3$ para o sistema VO_x/TiO_2 e concluíram pelas técnicas de EXAFS e XANES que as camadas de espécies VO_x não têm a estrutura cristalina do V_2O_5 . Foi observada uma unidade básica com duas ligações ponte.

Pelas mesmas técnicas de caracterização usadas por Kozlowski, TANAKA³² et al. sugeriram espécies VO_4 tetraédricas isoladas para o sistema VO_x/Al_2O_3 e VO_5 poliméricas em coordenação piramidal quadrada para o sistema VO_x/SiO_2 além de monocristais de V_2O_5 parcialmente distribuídos.

YOSHIDA³³ et al. e REIJEN; COSSEE³⁴ analisaram por RPE os sistemas $VO_x/\gamma-Al_2O_3-SiO_2$. Para o $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ foram identificadas espécies do tipo VO_5 em coordenação piramidal quadrada e para o VO_x/SiO_2 tetraedros VO_4 . As observações feitas por PRALIAUD; MATHIEU³⁵ também para o sistema VO_x/SiO_2 analisado por UV foram coincidentes com as de Yoshida e Reijen anteriormente citadas. HANKE³⁶ et al. trabalhando ainda com o mesmo sistema e, usando a mesma técnica de caracterização, sugeriram a presença de fases distintas, uma tetraédrica e outra octaédrica coexistindo sobre o SiO_2 .

HABER³⁷ et al. analisaram catalisadores suportados em TiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ e SiO_2 preparados pela técnica de ancoragem com $VOCl_3$. Os teores de vanádio depositados

foram abaixo de uma monocamada, sendo sugeridas unidades VO_x no plano (001) sobre o TiO_2 , dímeros V_2O_7 sobre $\gamma-Al_2O_3$ e aglomerados de V_2O_5 desordenados sobre o SiO_2 .

Os estudos mais recentes sobre o sistema VO_x/TiO_2 ³⁸⁻³⁹ mostraram que, para baixos teores de vanádio immobilizados sobre o suporte, distintas espécies foram formadas, tais como VO_x isolados, estruturas policondensadas bidimensionalmente tipo $(V_2O_7)_n$ e cristais de V_2O_5 provavelmente na forma de torres de Bond (FIG. 7). Os catalisadores analisados foram preparados por impregnação, a partir do meta-vanadato de amônio ou por mistura física com o V_2O_5 .

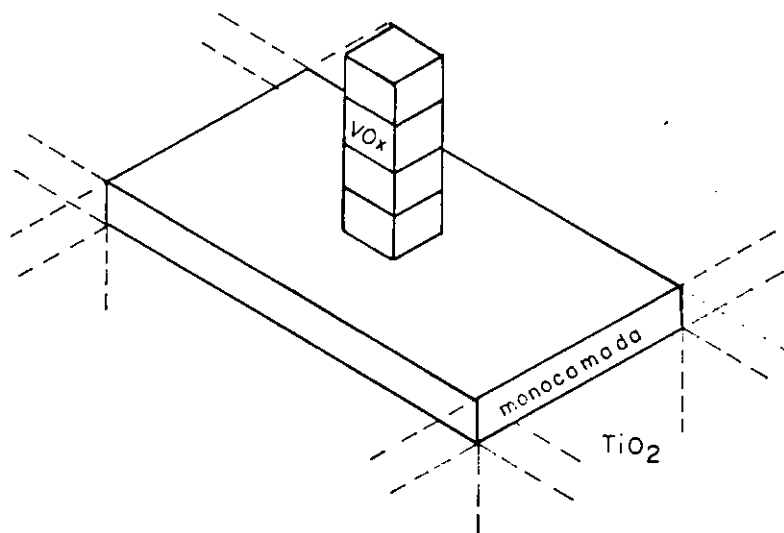


FIGURA 7 - Espécies VO_x na forma de torre sobre o TiO_2 .

EON; COURTINE⁴⁰ substituíram o suporte TiO_2 pelo niobato de alumínio ($AlNbO_4$) e niobato de gálio ($GaNbO_4$). Foi verificada a redução da fase V_2O_5 sobre estes suportes.

OLIVEIRA⁴¹⁻⁴² et al. immobilizaram espécies VO_x sobre o $AlNbO_4$ preparados por ancoragem do $VOCl_3$. A análise de RMN V^{51} mostrou a presença de espécies VO_x tetraédricas ou octaédricas altamente distorcidas na faixa entre 480 e 580 ppm e em torno de 1913 ppm foram identificadas somente espécies tetraédricas bem definidas.

Recentemente, OLIVEIRA⁴³ et al. depositaram espécies VO_x por ancoragem do $VOCl_3$ sobre os suportes $Mg(OH)_2$ e MgO . A caracterização desses catalisadores por DRX, TPR, IV e UV, evidenciou para o sólido VO_x/MgO a formação de nova fase não bem definida com a presença de estruturas VO_x tetraédricas isoladas.

WACHS⁴⁴ et al. prepararam por impregnação catalisadores VO_x/Nb_2O_5 cuja concentração de espécies VO_x variaram de 1 a 15% em peso de vanádio. Os estudos Raman para os catalisadores com teores abaixo de 3% indicaram que espécies superficiais de vanádio (995 cm^{-1}) estavam presentes como uma estrutura polimérica semelhante a do $V_{10}O_{28}^{6-}$ (FIG. 8). Acima de 3% em peso de vanádio uma segunda banda (930 cm^{-1}) foi identificada, caracterizando estruturas tetraédricas VO_x . Estas espécies foram confirmadas por RMN V^{51} .

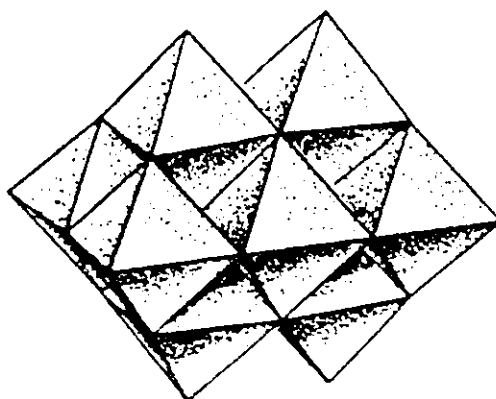


FIGURA 8 - Estrutura polimérica^a do $V_{10}O_{28}^{6-}$.

^a Inorganic Chemistry, v. 5, n. 6, p. 976, 1966.

2.5 - Propriedades Físico-Químicas.

Os estudos das propriedades físico-químicas de sólidos usados como catalisadores ou suporte catalítico têm evoluído bastante nos últimos anos.

A combinação de dois óxidos promove freqüentemente interessantes propriedades ácidas, ocasionadas pela interação do suporte com o componente ativo ou pela formação de sítios ácidos, os quais podem tornar os catalisadores bifuncionais.

Esta fase superficial parece favorecer modificações significativas das propriedades catalíticas.

2.5.1 - Acidez e Ponto Isoelétrico.

TANABE; KUNG apud BURKE; KO⁴⁵ propuseram modelos para prever a formação de sítios ácidos quando dois óxidos são combinados para formar mistura óxida. Recentemente tem sido discutida a geração de sítios ácidos, quanto à natureza das interações e da fase superficial formada que parecem ser distintos de cada um dos óxidos agrupados.

Os estudos realizados por IIZUKA⁴⁶ et al. sobre a superfície do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ mostraram a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis e, mais raramente propriedades básicas. Os sítios ácidos de Brønsted foram identificados para as amostras tratadas a 100°C e diminuíram com a remoção da água superficial. Os sítios ácidos de Lewis só foram detectados após rigoroso tratamento térmico onde o sólido passou de amorfo a fase $T-Nb_2O_5$ em torno de 500 ~ 600°C.

USHIKUBO; WADA⁴⁷ estudaram a acidez para os sólidos $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ e $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. Para ambos os sólidos foram observadas propriedades ácidas em suas formas amorfas. O óxido de tântalo hidratado mostrou, principalmente, sítios ácidos de Lewis na ausência de água superficial e os sítios ácidos de Brønsted foram regenerados após tratamento com vapor, o que foi confirmado por espectroscopia IV. Para o $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ foram identificados sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Em temperaturas acima de 300 ~ 400°C, estes óxidos, então cristalizados, tiveram suas propriedades ácidas diminuídas significativamente.

Para alguns óxidos dos metais de transição os sítios ácidos foram determinados por adsorção de amônia ou pirídina⁷ (TAB. 3). Contudo, existem outros métodos para se avaliar a presença de sítios ácidos, um deles é por determinação do PIE de um óxido.

TABELA 3 - Sítios ácidos em vários óxidos de metais de transição determinado por adsorção de amônia ou piridina^a.

ÓXIDO	SÍTIOS ÁCIDOS DE LEWIS	SÍTIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED
<i>TiO₂</i>	+	—
<i>V₂O₅</i>	+	+
<i>Nb₂O₅</i>	+	+
<i>MoO₃</i>	+	+
<i>MoO₃/Al₂O₃</i>	+	+
<i>ReO₃/Al₂O₃</i>	+	+

^a Dados obtidos da Ref. 7.

A literatura cita vários métodos para a determinação do ponto isoelétrico^{16,48-52}. NOH; SCHWARZ⁴⁸ introduziram um método bastante simples denominado de "titulação de massa". Neste método frações de massa do sólido são adicionadas a um volume fixo de água destilada. Foi observado que um valor de pH constante para um sólido em suspensão aquosa é igual ao pzc deste ou ao seu PIE.

O valor do ponto isoelétrico de um sólido depende de vários fatores tais como: i) grau de pureza; ii) tratamento térmico; iii) textura; etc.. Dados referentes ao PIE de alguns óxidos são mostrados na tabela abaixo.

TABELA 4 - Ponto Isoelétrico^a de alguns óxidos.

ÓXIDO	PIE
<i>SiO₂.nH₂O</i>	1,0 - 2,0
<i>MnO₂</i>	3,9 - 4,5
<i>SnO₂</i>	~ 5,5
<i>TiO₂^b</i>	~ 6,0
<i>α, γ-Al₂O₃</i>	7,0 - 9,0
<i>MgO</i>	12,1 - 12,7

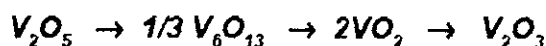
^a Dados obtidos da Ref. 52.

^b Rutilo (α -*TiO₂*); Anatósio (β -*TiO₂*).

2.5.2 - Oxi-Redução.

Os estudos relativos às propriedades de oxi-redução dos sólidos, de modo geral, indicam a facilidade com que estes óxidos são modificados na presença de algum agente redutor ou oxidante.

Segundo BOSCH⁶³ et al. o processo de redução do V_2O_5 para V_2O_3 aconteceu em várias etapas. Os autores sugeriram, ainda, como composto intermediário o V_6O_{11} .



Para os suportes puros TiO_2 , SiO_2 e $\gamma-Al_2O_3$, HABER³⁷ et al. não verificaram nenhuma modificação, quando estes sólidos foram submetidos ao processo de redução.

As propriedades redox para os sistemas VO_x/TiO_2 ; VO_x/SiO_2 e $VO_x/\gamma-Al_2O_3$ em monocamada equivalente de espécies VO_x , foram examinadas e discutidas em termos de modelos estruturais. Para o $\beta-TiO_2$ foram postuladas unidades monodispersas do tipo VO_4 sobre o plano (001) sobre o $\gamma-Al_2O_3$ dímeros do tipo piro-vanadato e, grãos pouco cristalinos de V_2O_5 sobre o SiO_2 . Estas estruturas de espécies vanádio-oxigênio, determinaram o número de oxigênios que puderam ser removidos por átomos de vanádio. Para $\gamma-Al_2O_3$ e SiO_2 , 1/2 átomo de oxigênio foi removido por íon vanádio, porém, para o TiO_2 estequiometricamente menos de 1 átomo de oxigênio foi removido para cada vanádio³⁷.

Para o sistema VO_x/TiO_2 , comentado anteriormente, foi verificado que para teores abaixo de uma monocamada equivalente as espécies formadas eram do tipo oxo-hidróxidos ligados a dois oxigênios superficiais²⁸.

2.5.3 - Espécies de Oxigênios Superficiais.

Segundo KUNG⁷ a presença de espécies de oxigênio depende da história da amostra, podendo existir como oxigênios neutros ou carregados. Estes oxigênios ocupam posições diferentes daqueles na estrutura superficial, cargas distintas e diferentes energias de adsorção.

Em uma superfície prontamente reduzida, o oxigênio adsorvido pode favorecer uma reoxidação de cátions superficiais em diferentes graus.

Em óxidos de metais de transição as espécies mais comuns são O , O^- , O_2 e O_2^- , em alcalis básicos e óxidos alcalinos terrosos tem sido identificada a espécie O_2^{-2} .

Em geral, as espécies de oxigênio atômico são mais fortemente adsorvidas do que as espécies moleculares pois fortes ligações, superfície-átomo de oxigênio, são necessárias para compensar a energia requerida para romper a dupla ligação da molécula de oxigênio.

O O^- adsorvido é uma espécie bastante reativa. Esta espécie reage prontamente com alcanos em baixas temperaturas em determinado número de óxidos incluindo ZnO , V_2O_5 e MoO_3 . A quebra da ligação C-H, formação de OH e um radical alquila é comumente a primeira etapa da reação.

Para NIKOLOV⁵⁴ et al., na reação de oxidação do o-xileno, o oxigênio ativado, adequadamente orientado na direção das moléculas de o-xileno, reage com estas, produzindo o-xileno peróxido. As moléculas de o-xileno ativadas reagem com a espécie $O^{\cdot-}$ formando o o-tolualdeído, o qual indica que a oxidação do o-xileno a anidrido ftálico pode ser classificada como oxidação nucleofílica.

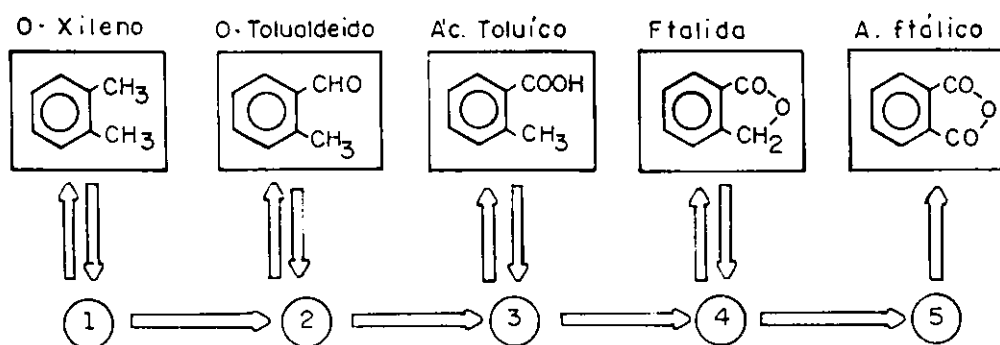
2.6 - Atividade Catalítica.

2.6.1 - Oxidação Seletiva do O-xileno a Anidrido Ftálico.

A oxidação do o-xileno é atualmente o principal processo para a obtenção do anidrido ftálico.

Os estudos cinéticos indicaram que os produtos da reação (o-tolualdeído; ácido toluíco; anidrido ftálico; ftalida etc.) são formados através de reação química bastante complexa constituídas de reações consecutivas e paralelas.

Assim como VAN HENGSTUM¹⁹ et al., BOND³⁰ propôs um mecanismo para a reação de oxidação do o-xileno, porém, de modo bastante detalhado. Esquema resumido deste trabalho pode ser visto a seguir.



Esquema 5 - Mecanismo de reação de oxidação do o-xileno.

- | | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 1 Abstração de hidrogênio. | 4 Rearranjo do átomo de oxigênio. |
| 2,3 Inserção de oxigênio. | 5 Dessorção do anidrido ftálico. |

Os catalisadores utilizados para este processo têm como fase ativa espécies VO_x e, dentre os suportes testados o $\beta-TiO_2$ tem se mostrado o mais significativamente eficiente.

A tabela a seguir sumariza alguns resultados obtidos por NOBBENHUIS⁵⁵ et al. para catalisadores do tipo VO_x/TiO_2 com diferentes teores de vanádio depositado.

TABELA 5 - Conversão do o-xileno e seletividade em anidrido ftálico à temperatura de reação de 400°C.^a

CATALISADOR	CONVERSÃO (%X) O-XILENO	SELETIVIDADE (%S) ANIDRIDO FTÁLICO
<i>MN2</i> ^b	93	57
<i>MN3</i> ^c	96	62
<i>MN4</i> ^d	97	59

^a Dados obtidos da Ref. 55.

^b *MN2* - 10% em peso de $V_2O_5/\beta-TiO_2$.

^c *MN3* - 50% em peso de $V_2O_5/\beta-TiO_2$.

^d *MN4* - 90% em peso de $V_2O_5/\beta-TiO_2$.

2.6.2 - Oxidação Desidrogenante do Propano a Propeno.

A conversão seletiva dos alcanos para hidrocarbonetos insaturados é um processo de importante potencialidade para a utilização dos alcanos.

Segundo SAM⁵⁶ et al. o catalisador adequado à desidrogenação oxidativa do propano deveria ativar a ligação C-H do alcano e favorecer a produção de átomos de oxigênio adequados, ou seja não reativos à oxidação total.

CHAAR²² et al. testaram cataliticamente sistemas do tipo *V-Mg-O* cujos resultados sugeriram ser a fase orto-vanadato de magnésio o componente ativo. Com base neste trabalho foi elaborada uma proposta de reação. Provavelmente a reação é iniciada pela quebra de uma ligação metileno C-H para formar um radical alquila adsorvido rapidamente; uma segunda ligação C-H é rompida e, finalmente, um carbono forma o propeno.

Muitos têm sido os catalisadores propostos para esta reação, porém, mais recentemente OLIVEIRA^{43,57} et al. testaram os sistemas $VO_x/Mg(OH)_2-Al_2O_3$, VO_x/MgO e $VO_x/Mg(OH)_2$. Os resultados catalíticos mostraram ser o catalisador $VO_x/Mg(OH)_2$ o mais favorável à reação desidrogenante oxidativa do propano.

O Nb_2O_5 foi testado cataliticamente por ROSS¹³ et al. à temperatura de 550°C. Os resultados obtidos mostraram baixa conversão em torno de 0,6%, porém, significativa seletividade em propeno, variando entre 79 e 83%.

SMITS⁵⁸ et al. estudaram a influência de vários métodos de preparação na performance dos catalisadores V-Nb-O para esta reação. Os catalisadores, contendo 1% molar de V_2O_5 , foram preparados pelas técnicas de: i) impregnação de meta-vanadato de amônio; ii) adsorção de acetato de acetil vanadila; iii) co-precipitação, misturando solução de ácido oxálico de nióbio e vanádio em solução de amônio e; liii) fusão. Os resultados mostraram que o catalisador preparado por impregnação, apresentou o melhor desempenho.

Resultados de alguns testes catalíticos para a referida reação podem ser vistos na TABELA 6.

TABELA 6 - Resultados de testes catalíticos para a reação de oxidação desidrogenante do propano a propeno.

CATALISADOR	TR (°C)	CONVERSÃO (%X)		SELETIVIDADE (%S)	
		PROPANO	PROPENO	PROPANO	PROPENO
$VO_x/Mg(OH)_2^a$	500	32,0	20,0		
VO_x/MgO^a		20,0	21,0		
19 V-Mg-O ^b		35,8	42,4		
24 V-Mg-O ^b	500 e 540	28,9	42,4		
40 V-Mg-O ^b		33,4	41,9		

^a Dados obtidos da Ref. 43.

^b Dados obtidos da Ref. 22.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Introdução.

Neste capítulo são descritas em detalhes as técnicas experimentais utilizadas para a preparação dos suportes, óxidos de nióbio (V) e tântalo (V) e dos catalisadores a base de vanádio.

3.1 - Preparação dos Suportes.

São utilizados dois suportes: o pentóxido de tântalo e o pentóxido de nióbio. O pentóxido de tântalo é obtido por complexação com tanino função ácido orgânico com cadeia entre C_{14-76} e o pentóxido de nióbio a partir do ácido nióbico cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

3.1.1 - Obtenção do Ta_2O_5 por Complexação com Tanino - $Ta_2O_5(2)$.

O óxido de tântalo obtido por cromatografia de troca iônica denominado $Ta_2O_5(1)$ (Apêndice) apresentou valor de área específica na ordem de $2m^2g^{-1}$, valor considerado baixo para reações de oxidação seletiva. Desse modo, é preparada por reprecipitação com tanino, nova massa de tântalo denominada $Ta_2O_5(2)$. O método consiste na fusão de porções de aproximadamente 0,25g de $Ta_2O_5(1)$ com pirossulfato

de potássio, seguida de dissolução, após resfriamento, em aproximadamente 100ml de solução saturada de oxalato de amônio. Esta solução é aquecida à ebulição e hidróxido de amônio 0,5N é adicionado até a formação de uma ligeira turvação. Em seguida, aproximadamente 10 gotas de ácido clorídrico 1:1 são adicionadas até o desaparecimento de toda turbidez. Um volume igual ao já existente de solução saturada de cloreto de amônio, é adicionado mantendo-se a condição de ebulição. A esta solução, sob agitação constante, são adicionados lentamente 10ml de tanino à 4% (p/v). O precipitado obtido permanece em repouso por 1 hora. A filtração é feita sob vácuo primário e o precipitado é lavado com uma solução constituída de cloreto de amônio a 5% (v/v) e oxalato de amônio a 1% (v/v). O resíduo obtido é inicialmente seco em estufa a 100°C seguido de pré-tratamento em forno a 450°C por 5 horas e calcinação a 600°C por 15 horas sob fluxo de ar.

3.1.2 - Obtenção do Nb_2O_5 por Calcinação do Ácido Nióbico - $Nb_2O_5(2)$.

O suporte Nb_2O_5 utilizado é obtido, a partir do ácido nióbico, previamente lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa a 100°C. Uma calcinação inicialmente a 750°C por 5 horas origina o sólido $Nb_2O_5(1)$ cujo valor de área específica, bastante reduzido, torna-o inadequado à catálise de oxidação. A escolha de nova temperatura de calcinação de 650°C por 5 horas resulta no sólido $Nb_2O_5(2)$ em condições favoráveis para uso como suporte catalítico.

3.1.3 - Preparação dos Catalisadores.

Os catalisadores suportados em $Nb_2O_5(2)$ são preparados pelas técnicas de: i) Impregnação e ii) Ancoragem. O catalisador suportado em $Ta_2O_5(2)$ é preparado pela técnica de ancoragem.

3.1.3.1 - Preparação dos Catalisadores Suportados em $Nb_2O_5(2)$ por Impregnação.

Tendo como base o valor da área específica do suporte $Nb_2O_5(2)$ e a área projetada ($0,165\text{nm}^2$)²⁹ das espécies $VO_{2,5}$ é calculada a massa de meta-vanadato de amônio (Baker Analyzed) necessária para formar meia (1/2) e uma (1) monocamadas equivalentes de espécies VO_x sobre a superfície do Nb_2O_5 .

Para o catalisador com uma monocamada equivalente, pesa-se 0,08g de meta-vanadato de amônio que é dissolvido sob aquecimento em 30ml de água destilada. Após resfriamento, a solução é adicionada a 6,00g do suporte $Nb_2O_5(2)$. A mistura permanece sob agitação por 10 minutos e é levada à secura em rotavapor. O precursor é removido e calcinado sob fluxo de ar a 500°C por 5 horas a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para o catalisador com meia monocamada equivalente, pesa-se 0,04g de meta-vanadato de amônio e o procedimento seguido é o mesmo descrito acima.

3.1.3.2 - Preparação do Catalisador suportado em $Nb_2O_5(2)$ por Ancoragem.

O suporte $Nb_2O_5(2)$ devidamente acondicionado em uma célula de vidro pirex (FIG. 9) é submetido a tratamento térmico, inicialmente a 100°C por 1 hora e em seguida a 200°C por mais 1 hora sob vácuo primário. Após resfriamento do sistema (suporte + célula) à temperatura ambiente, o suporte é transferido para o tubo de Schlenk (FIG. 10) cujo interior é mantido em atmosfera de argônio durante todo o processo. Um volume arbitrário de ciclohexano, previamente seco é transferido para este tubo e, com o auxílio de uma seringa, um excesso de cloreto de vanadila (2,0ml) é adicionado. A mistura é mantida sob agitação constante durante 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida é feita a filtração e o resíduo após lavado várias vezes com ciclohexano seco, é levado à estufa aerada a 100°C por 1 hora. O precursor é, então, submetido a um fluxo de ar úmido a 100°C por 5 horas para finalmente ser calcinado a 500°C por 5 horas sob fluxo de ar a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

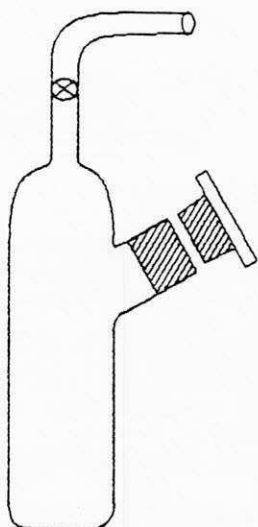


FIGURA 9 - Célula usada na técnica de ancoragem.

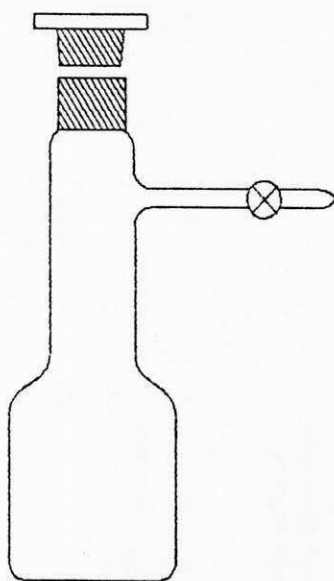
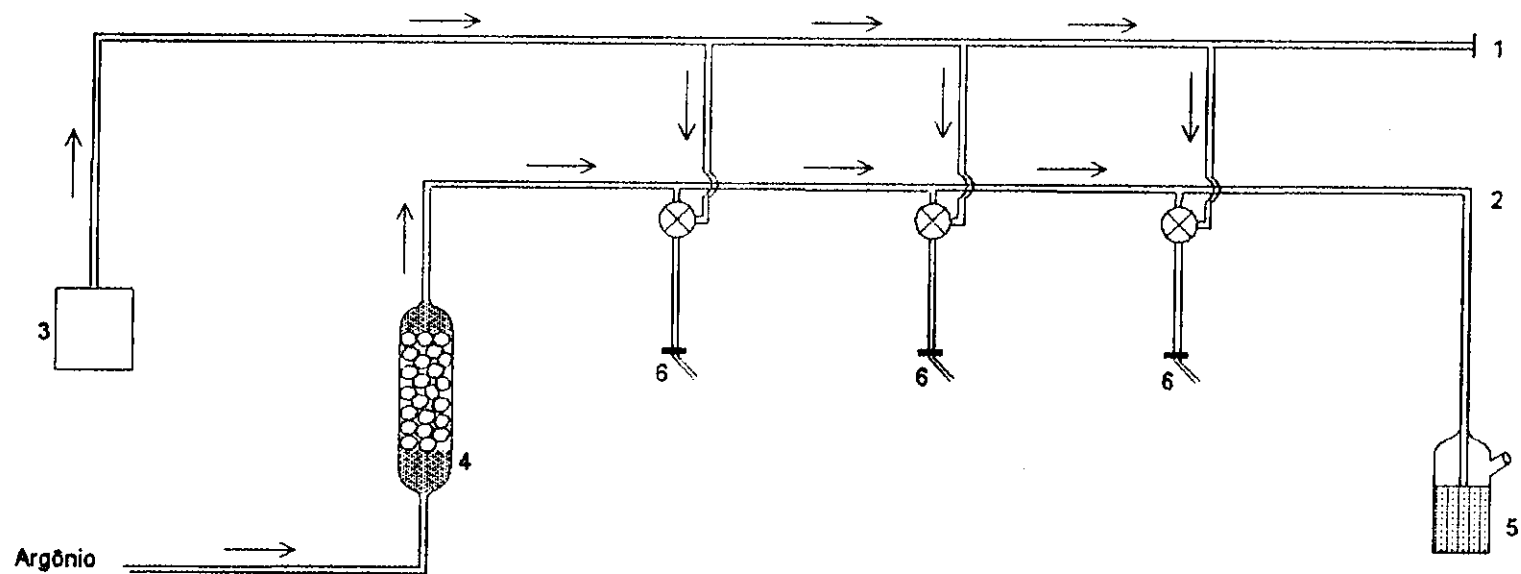


FIGURA 10 - Tubo de Schlenk.



- 1. Linha de vácuo
- 2. Linha de argônio
- 3. Bomba de vácuo
- 4. Filtro - peneira molecular
- 5. Reservatório com mercúrio
- 6. Tubos flexíveis

FIGURA 11 - Esquema da linha de vácuo usada no processo de ancoragem

3.1.3.3 - Preparação do Catalisador suportado em $Ta_2O_5(2)$ por Ancoragem.

A preparação do catalisador suportado em tântalo, segue o mesmo procedimento descrito anteriormente.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Introdução.

Este capítulo está dividido em três módulos. Os dois primeiros módulos são relativos à caracterização físico-química dos suportes e catalisadores e o terceiro, trata da avaliação catalítica.

A cada técnica experimental abordada é dado breve enfoque conceitual, informações relativas aos parâmetros operacionais e preparação das amostras para os respectivos ensaios.

4.1 - Suportes - Técnicas Físico-Químicas.

4.1.1 - Análise Termogravimétrica.

A análise termogravimétrica é uma técnica que estuda os efeitos físicos, químicos ou físico-químicos caracterizados pelas variações de massa de uma substância em função da temperatura. Na química dos sólidos é utilizada para caracterizar as transformações de fase.

A análise termogravimétrica do precursor do $Ta_2O_5(2)$ (complexo tântalo-tanino), é realizada em uma termobalança Du Pont modelo TGA 951 sob atmosfera de ar e vazão de 150ml/min. A taxa de aquecimento é de 5°C/min no intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 900°C. A massa de precursor usada é de 9,74mg.

4.1.2 - Análise Térmica Diferencial.

A análise térmica diferencial é um método qualitativo que informa sobre variações de energia evidenciada pelos efeitos exotérmicos ou endotérmicos independentemente da variação ou constância de massa. Tais efeitos resultam de modificações das propriedades físico-químicas das substâncias ocasionadas pelas variações de temperatura.

A diferença de temperatura nesta técnica, é medida entre uma substância ativa e outra passiva, em geral inerte, dispostas simetricamente em cubetas térmicas. Ambas as amostras são submetidas ao mesmo programa de controle de temperatura.

Esta técnica é especialmente adaptada ao estudo de transformações estruturais que ocorrem no interior de um sólido a temperaturas elevadas, podendo ser desenvolvida paralelamente à análise termogravimétrica.

É usada uma termobalança Du Pont modelo TGA 951. A massa de precursor do complexo tântalo-tanino usada é de 4,4mg e a taxa de aquecimento é de 20°C/min no intervalo entre a temperatura ambiente e 1200°C.

4.1.3 - Espectrografia Ótica de Emissão.

A análise espectrográfica de emissão é usada em análises qualitativas, ensaios de pureza etc..

Esta técnica tem por princípio a dispersão de uma radiação em seus respectivos comprimentos de onda. O espectro resultante é registrado em emulsão fotográfica sobre placa de vidro ou quartzo, e é devidamente analisado por comparador de projeção.

O ensaio espectrográfico de emissão para os sólidos $Ta_2O_5(2)$ e $Nb_2O_5(2)$ é realizado em espectrógrafo Baird-Atomic B/A.

A amostra é diluída em grafita na proporção de 1:1 e transferida para um eletrodo também de grafita de 5cm de comprimento e 6,5mm de diâmetro. Um arco elétrico a 5000°C é usado como fonte de excitação e o espectro é registrado fotograficamente em placa de vidro e, então, analisado comparativamente a padrões.

4.1.4 - Difração de Raios-X.

Esta técnica tem por princípio a irradiação de uma amostra reduzida a pó fino, promovendo, somente para os ângulos que satisfazem a equação de Bragg, uma reflexão resultante de um número quase infinito de planos paralelos.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação de Bragg

A difração de raios-X tem possibilitado não só a identificação de compostos cristalinos mas, também, facilitado medir as distâncias entre sucessivos planos atômicos e a localização das posições de vários átomos ou íons do cristal, conduzindo a determinação da estrutura cristalina.

A análise de difração de raios-X é realizada em um difratômetro Philips 1410/00, usando-se uma fonte de radiação de $CuK\alpha$ de comprimento de onda $\lambda = 1,5405\text{Å}$; fendas de $0,2^\circ$, $1,0^\circ$ e $1,0^\circ$; detetor de cintilação 960Kv; sensibilidade 2×10^3 e velocidade do goniômetro de $1^\circ/\text{min}$. As amostras são preparadas pela técnica de esfregaço em lâmina de vidro, sendo analisadas no intervalo entre $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

4.1.5 - Área Específica.

A medida do valor da área específica baseia-se no método BET, que tem por princípio a fisissorção de um gás sobre sólido com formação de multicamada na pressão de equilíbrio P.

A análise de área específica é feita em um equipamento CG 2000 (método dinâmico). Os suportes Ta_2O_5 e Nb_2O_5 sofrem pré-tratamento de limpeza sob fluxo de nitrogênio a 400°C por 2 horas e a adsorção física é feita com nitrogênio a 77K.

4.1.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura.

Nesta técnica a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons adequadamente orientado por lentes magnéticas. Os elétrons então emitidos, atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular a imagem produzida.

A microscopia eletrônica de varredura, permite a análise de qualquer superfície irregular que seja boa condutora de eletricidade e estável em vácuo, por apresentar excelente profundidade de foco. Atualmente tem sido aplicada nas investigações relativas ao crescimento e solidificação dos cristais; fratura etc..

As amostras adequadamente preparadas são analisadas por microscópio Zeiss modelo DSM 940A.

4.1.7 - Ponto Isoelétrico.

O PIE corresponde ao valor de pH em que a carga superficial líquida de um óxido é nula ou seja: as partículas de um sólido suspensas na água não possuem efeitos eletrocinéticos.

A determinação do PIE dos suportes é feita pelo método de titulação de massa. Este método avalia o pzc pela medida do valor de pH para diferentes frações do óxido em um volume de água destilada previamente conhecido.

Usa-se para a determinação do ponto isoelétrico dos suportes, potenciômetro modelo Procyon digital. As amostras são adicionadas a 50ml de água destilada em

pequenas porções e, a leitura de pH é feita após homogeneização do sistema (água + amostra) em cada etapa.

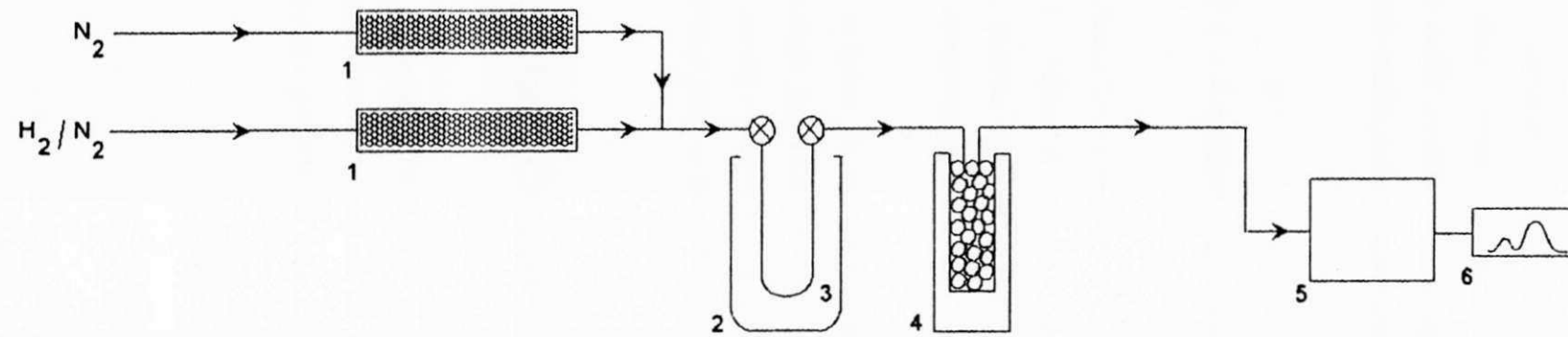
4.1.8 - Termo-Redução Programada.

A análise de TPR tem sido usada para investigar os diferentes graus de redução nos sólidos. Estes dados podem dar indicações das espécies ativas presentes.

Usa-se um sistema clássico de termo-redução programada (FIG. 12) com monitoramento do consumo de H_2 através de um sensor de condutividade térmica. É usado um reator de quartzo em forma de U imerso em um forno cujo aquecimento é controlado por um programador controlador de temperatura General Controls modelo 560.

Os parâmetros operacionais são:

- ♦ Massa em vanádio.....18 mg
- ♦ Taxa de aquecimento.....15°C/min
- ♦ Vazão da mistura.....20ml/min
- ♦ Composição da mistura (H_2/N_2).....5%
- ♦ Vazão de N_220ml/min
- ♦ Atenuação.....4



1. Filtro
2. Forno
3. Reator em forma de U
4. Peneira molecular
5. Cromatógrafo - Condutividade Térmica (DTC)
6. Registrador

FIGURA 12 - Esquema do aparelho de termo-redução programada.

4.2 - Catalisadores - Técnicas Físico-Químicas.

Os catalisadores à base de vanádio são caracterizados por análise química, área específica, ponto isoelétrico e análise de termo-redução programada. Com exceção da análise química, as demais técnicas usadas em sua caracterização tiveram procedimento análogo ao descrito anteriormente para os suportes.

4.2.1 - Análise Química.

A técnica Espectroscópica de Absorção Atômica consiste em levar a solução do elemento a analisar a condição de uma dispersão atômica gasosa, em chama apropriada, através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda convenientemente absorvido.

A dosagem de vanádio é feita, usando-se espectrofotômetro de absorção atômica modelo AA 175 da Varian com lâmpada de cátodo oco como fonte de excitação, chama redutora e comprimento de onda $\lambda = 318$ nm. Uma curva padrão de vanádio é usada para definir o teor deste nas amostras dos catalisadores.

4.3 - Atividade Catalítica.

Os suportes $Ta_2O_5(2)$ e $Nb_2O_5(2)$ e, os catalisadores são avaliados cataliticamente para as reações de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico e oxidação desidrogenante do propano a propeno.

4.3.1 - Sistema Catalítico - Reação de Oxidação Seletiva do O-xileno a Anidrido Ftálico.

Para a reação de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico, o sistema catalítico (FIG. 14) opera com reator de aço inox (FIG. 13) de leito fixo em regime integral à pressão atmosférica com análise cromatográfica em linha.

Um fluxo de ar carrega vapores do saturador até o condensador mantido a 12°C por meio de banho criostático. A concentração do o-xileno em ar é 0,4% molar e alimenta o reator à vazão volumétrica de 18 ml/min em tempo de contato de 0,8 segundos.

O aquecimento do reator adequadamente empacotado, massa catalítica, 400 mg, suportada em pérolas e lã de vidro respectivamente, é ajustado por controlador Therma modelo Thermicon - TH 9020 com auxílio de termopares do tipo K.

A análise dos produtos da reação é feita por dois cromatógrafos CG, modelos 20 e 35, de ionização de chama e condutividade térmica respectivamente.

A injeção da amostra no cromatógrafo de ionização de chama é feita através de uma válvula automática rotativa de 6 vias, imersa em forno de ventilação forçada, mantido a 200°C e, acionada automaticamente por um integrador CG 300 conectado à válvula por uma interface RS 232. Uma coluna Porapak Q de aço inox com 1/8" de diâmetro externo com 3 m de comprimento opera a 170°C e, separa e analisa respectivamente os produtos orgânicos (O-X; OTH; OT-H; AF e FTD). O detetor é mantido a 200°C e o gás de arraste é o nitrogênio à vazão de 30 ml/min.

Os produtos CO_x ; H_2O ; O_2 e N_2 são analisados pelo cromatógrafo de condutividade térmica e a injeção da amostra é feita através de duas válvulas rotativas de 6 vias. Os inorgânicos então formados são separados em duas etapas. Na primeira etapa uma coluna Porapak QS com 1/8" de diâmetro externo e 3 m de comprimento separa o CO_2 e a água e, outra, a peneira molecular de 5Å, 60/80mesh e 4m de comprimento, separa os demais produtos ou seja: O_2 ; N_2 e CO . Ambas as colunas operam a uma temperatura de 40°C e o gás de arraste usado é o hidrogênio à vazão

de 30 ml/min. Todos os produtos gerados são analisados após 6 horas em média de reação, favorecendo uma avaliação da atividade e seletividade catalíticas dos sólidos testados.

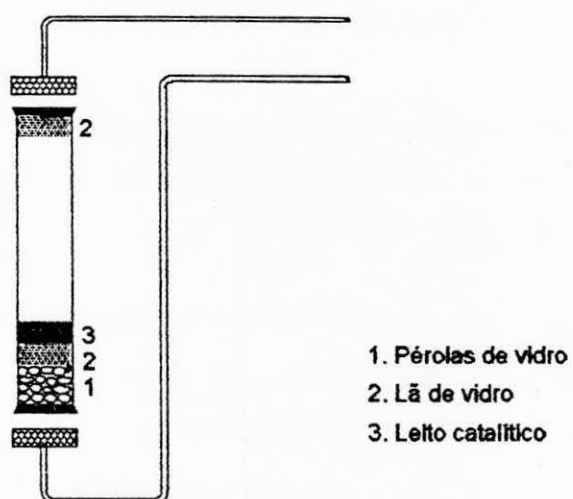
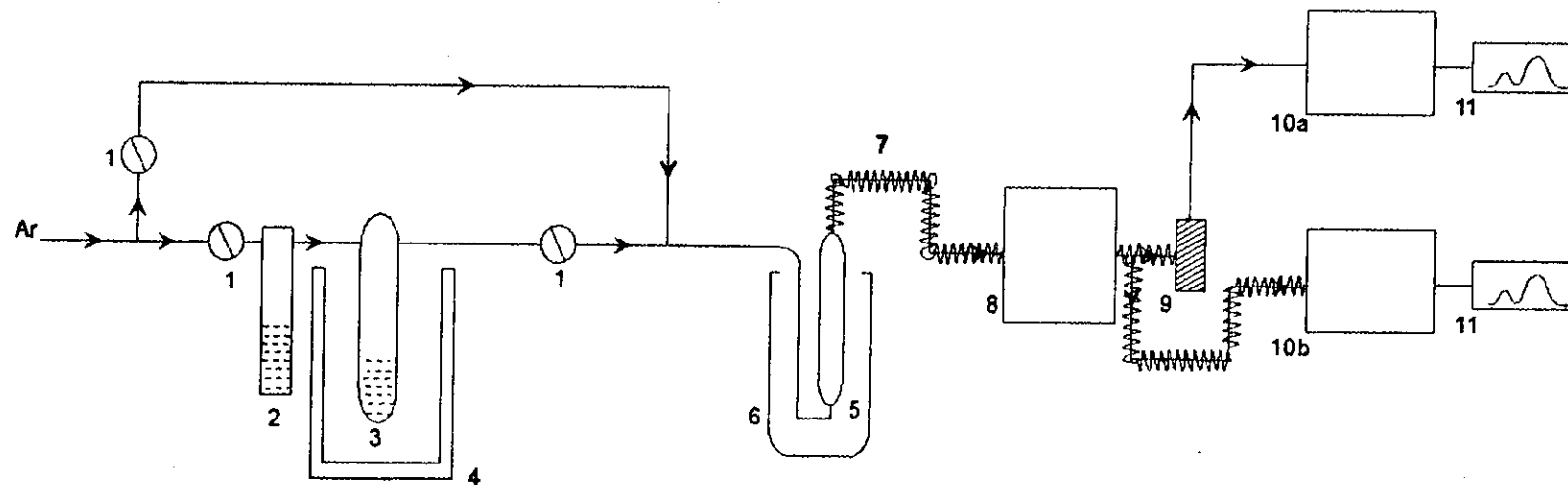


FIGURA 13 - Reator de aço inox usado na oxidação seletiva do o-xileno.



1. Válvula bloqueadora
2. Saturador
3. Condensador
4. Banho criostático
5. Reator de aço inox
6. Forno
7. Fita aquecedora
8. Válvula de injeção
9. Frasco lavador de gases
10. Cromatógrafos:
 - a) DTC - Condutividade térmica
 - b) FDI - Ionização de chama
11. Registrador

FIGURA 14 - Sistema catalítico o-xileno - anidrido ftálico.

4.3.2 - Sistema Catalítico - Reação de Oxidação Desidrogenante do Propano a Propeno.

O sistema catalítico (FIG. 16) contém um micro-reator em pirex na forma de U (FIG. 15) de leito fixo, operando em regime diferencial à pressão atmosférica com análise cromatográfica em linha.

A alimentação do sistema é feita pelos gases reagentes, propano e ar, sendo o fluxo de ambos, controlado por medidores de vazão formados por tubos em U, contendo flúido de butila como líquido manométrico. A variação da pressão é obtida através de tubos capilares instalados nos circuitos de ambos os reagentes. A concentração de propano em ar de 2% molar é controlada por válvulas micrométricas do tipo agulha.

O reator devidamente empacotado, massa catalítica suportada em lã de quartzo, tem seu aquecimento monitorado por controlador Therma, modelo Thermicon - TH 9020, auxiliado por termopares do tipo K. A massa catalítica varia entre 80 e 200mg, favorecendo conversões da ordem de 10%.

Os produtos da reação são analisados por dois cromatógrafos CG, modelos 37 e 35, de ionização de chama e condutividade térmica, respectivamente. As amostras são injetadas nos cromatógrafos através de válvulas rotativas de 6 vias com "loops" previamente calibrados.

O cromatógrafo de ionização de chama analisa o propano, e o propeno cujo detetor opera à temperatura de 160°C. A separação dos produtos é feita através de uma coluna Porapak Q de aço inox com 1/8" de diâmetro externo e 3m de comprimento mantida a 70°C e, tendo como gás de arraste o nitrogênio na vazão de 30ml/min.

O cromatógrafo de condutividade térmica analisa CO_x ; H_2O ; O_2 e N_2 seguindo o mesmo procedimento descrito no tópico 4.3.1.

São estudadas a atividade e seletividade para esta reação com os suportes e catalisadores à temperatura de 450°C após 6 horas, em média, de reação.

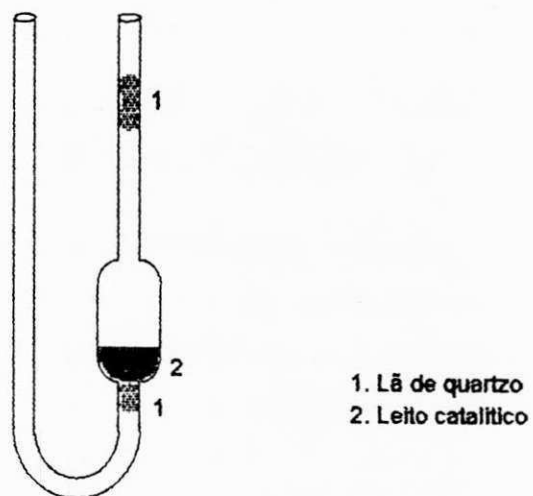
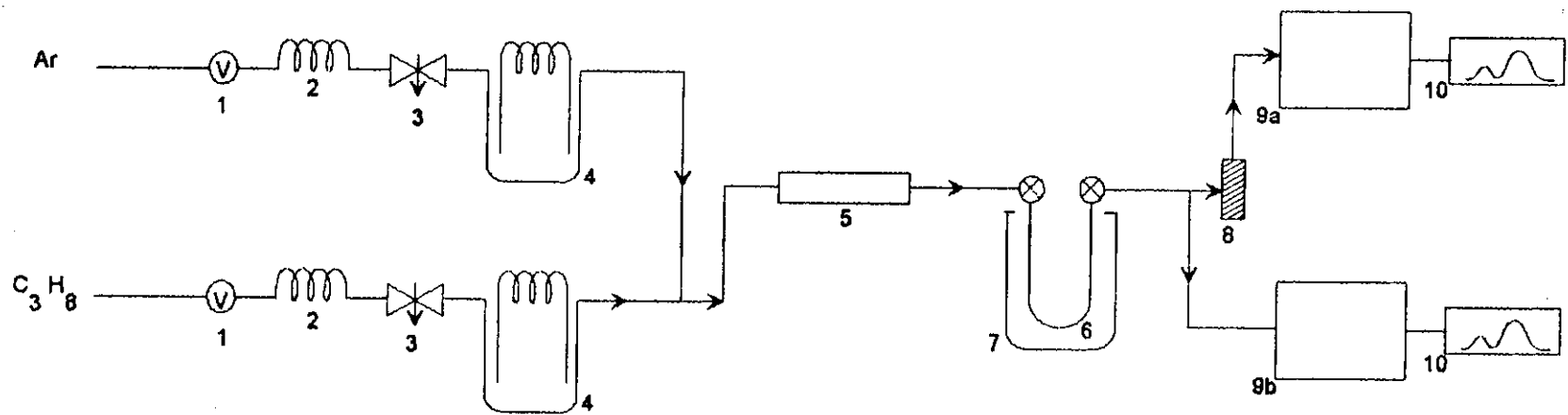


FIGURA 15 - Micro reator usado na desidrogenação oxidativa do propano.



1. Válvula reguladora de gás.
2. Capilares.
3. Válvula agulha.
4. Medidor de vazão.
5. Misturador.
6. Reator em forma de U.
7. Forno.
8. Frasco lavador de gases.
9. Cromatógrafos:
 - a) DTC - Condutividade térmica
 - b) FDI - Ionização de chama
10. Registrador.

FIGURA 16 - Sistema catalítico propano - propeno.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Introdução.

Aqui são informados e discutidos todos os resultados obtidos relativos à caracterização, quer físico-química, quer catalítica, dos sólidos, isto é: suportes puros e catalisadores preparados pelas técnicas de impregnação e ancoragem.

5.1 - Codificação dos Sólidos Preparados.

Os precursores, $Ta_2O_5(1)$ e $Nb_2O_5(1)$, dos sólidos $Ta_2O_5(2)$ e $Nb_2O_5(2)$ usados como suportes e, os catalisadores obtidos são assim identificados.

TABELA 7 - Codificação dos suportes.

SUPORTE	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	DESIGNAÇÃO
$Ta_2O_5(1)$	1000	Ta(1)
$Ta_2O_5(2)$	600	Ta(2)
$Nb_2O_5(1)$	750	Nb(1)
$Nb_2O_5(2)$	650	Nb(2)

TABELA 8 - Codificação dos catalisadores.

Nº DE CAMADAS EQUIVALENTES DE VANÁDIO	MÉTODO DE PREPARAÇÃO	DESIGNAÇÃO
1/2	Impregnação	1/2VNb(2)I
1	Impregnação	1VNb(2)I
1	Ancoragem	1VNb(2)A
1	Ancoragem	1VTa(2)A

Seja, por exemplo, a notação 1VNb(2)I designando uma monocamada equivalente de vanádio (1V) suportado em pentóxido de nióbio (Nb(2)) preparado pela técnica de impregnação (I).

5.2 - Análise Termogravimétrica.

TABELA 9 - Resultados da análise termogravimétrica do precursor Ta/tanino.

FAIXA DE AQUECIMENTO (°C)	PERDA DE MASSA (mg)	PERCENTUAL DA PERDA DE MASSA (%)
020 - 130	0,88	9,03
130 - 290	3,15	32,34
290 - 350	3,57	36,65
350 - 850	0,50	5,14
Resíduo a 850	1,64	16,84

5.3 - Análise Térmica Diferencial.

TABELA 10 - Resultados da análise térmica diferencial do precursor Ta/tanino.

TEMPERATURA (°C)	PICO	CARÁTER DA REAÇÃO
130	1ª	Endotérmico
302	2ª	Exotérmico
345	3ª	Exotérmico

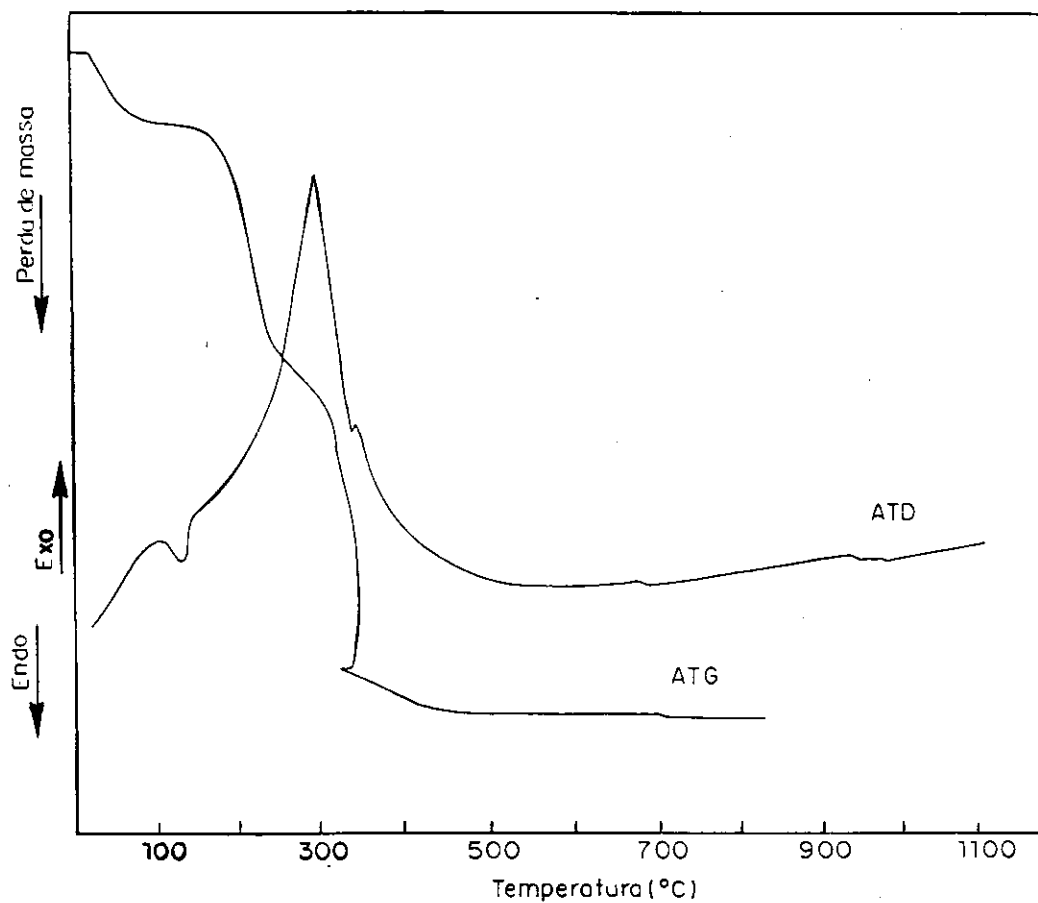


FIGURA 17 - Termograma do complexo Ta/tanino - ATG/ATD.

5.4 - Espectrografia Ótica de Emissão.

TABELA 11 - Resultados da análise espectrográfica dos suportes Ta(2) e Nb(2).

ANÁLISE QUALITATIVA	Ta(2)	Nb(2)
Predominante	Ta	Nb
Pouco	-	-
Traços	<i>Si, Fe</i>	<i>Si, Mg</i>

Predominante > 1%; 0,01% < Pouco < 1%; Traços < 0,01%

5.5 - Análise Química.

TABELA 12 - Resultados da análise química dos sólidos.

CATALISADOR	TEOR DE VANÁDIO (%)
1VTa(2)A	1,17
1/2VNb(2)I	0,20 ^a
1VNb(2)I	0,42 ^b
1VNb(2)A	1,25

^{a, b} Teores equivalentes a 70% de cobertura.

5.6 - Difração de Raios-X.

TABELA 13 - Resultados do difratograma de raios-X do suporte Ta(2) calcinado a 600°C/15h.

AMOSTRA			AMOSTRA		
2 θ	I/I ₀	d (Å)	2 θ	I/I ₀	d (Å)
16,65	3,74	5,91	36,85	22,43	2,70
22,50	100,00	4,38	42,21	3,74	2,37
24,60	4,67	4,01	46,40	16,36	2,16
26,20	2,80	3,77	49,50	10,28	2,03
27,30	3,74	3,62	50,50	9,81	1,99
28,10	89,72	3,52	55,20	21,96	1,83
28,50	49,21	3,47	56,15	4,67	1,80
35,00	3,74	2,84	57,30	3,74	1,77
36,40	49,53	2,73	58,30	4,67	1,74

TABELA 14 - Resultados do difratograma de raios-X do suporte Nb(2) calcinado a 650°C/5h.

AMOSTRA			AMOSTRA		
2 θ	I/I ₀	d (Å)	2 θ	I/I ₀	d (Å)
16,80	2,32	5,85	46,00	19,13	2,18
22,40	100,00	4,40	49,60	6,38	2,03
28,10	76,52	3,52	50,70	9,86	1,99
32,60	2,32	3,04	55,10	17,39	1,84
36,50	32,46	2,72	56,20	5,80	1,80
42,60	3,48	2,35	58,40	4,64	1,74
44,80	2,90	2,23	63,60	4,06	1,61

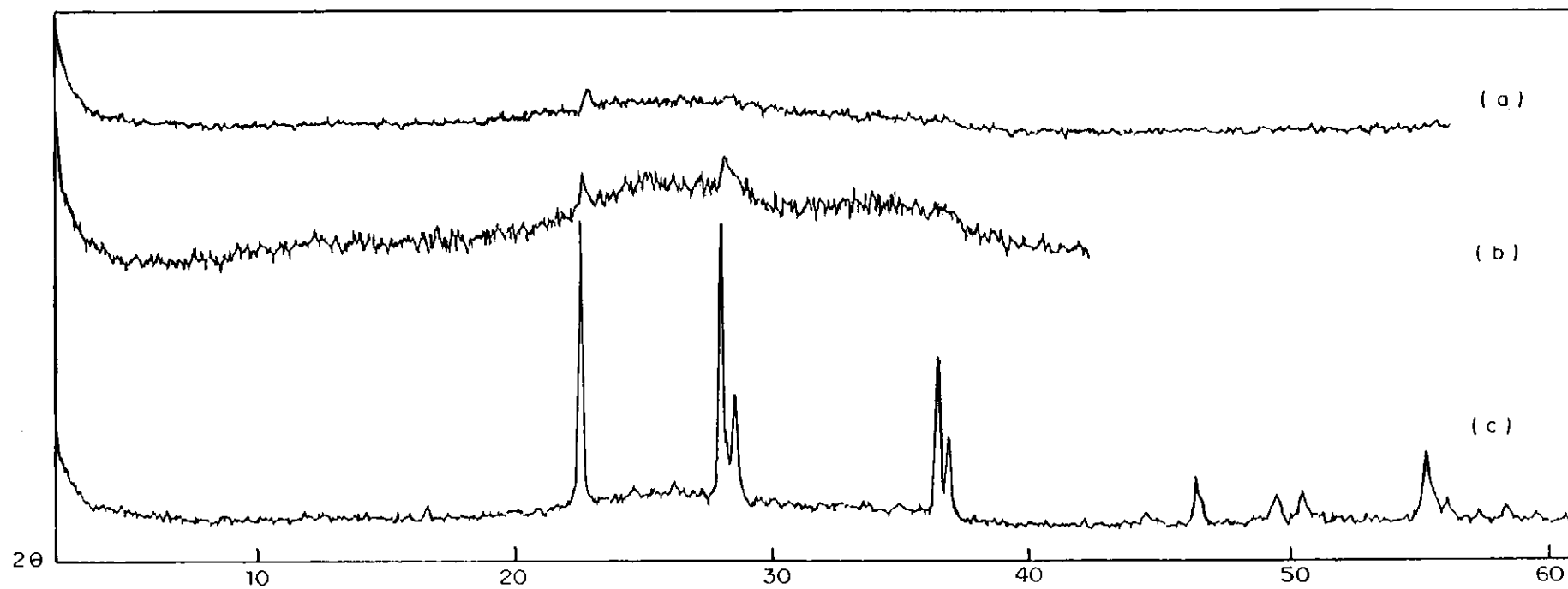


FIGURA 18 - Difratoogramas de raios-X do suporte $Ta(2)$, obtido por complexação com tanino calcinados a $600^\circ\text{C}/5\text{h}$ (a); $600^\circ\text{C}/10\text{h}$ (b) e $600^\circ\text{C}/15\text{h}$ (c) respectivamente.

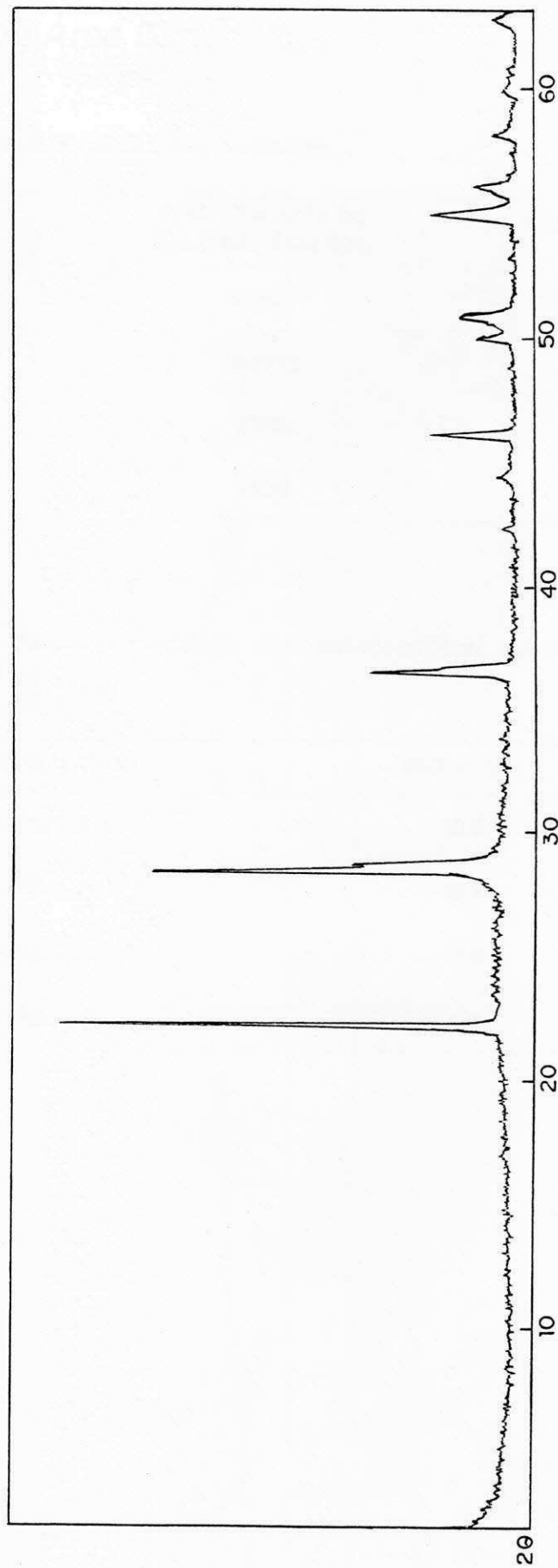


FIGURA 19 - Difratoograma de raios-X do suporte Nb(2), obtido por calcinação a 650°C/5h.

5.7 - Medida de Área Específica.

TABELA 15 - Áreas específicas dos suportes.

SUPORTE	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)/h	BET (m ² g ⁻¹)
Ta(1)	1000/3	2,2
Ta(2)	600/15	10,9
Nb(1)	750/5	3,2
Nb(2)	650/5	11,1

TABELA 16 - Áreas específicas dos catalisadores calcinados a 500°C/5h.

CATALISADOR	BET (m ² g ⁻¹)
1VTa(2)A	10,6
1/2VNb(2)I	10,9
1VNb(2)I	11,8
1VNb(2)A	9,6

5.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura.

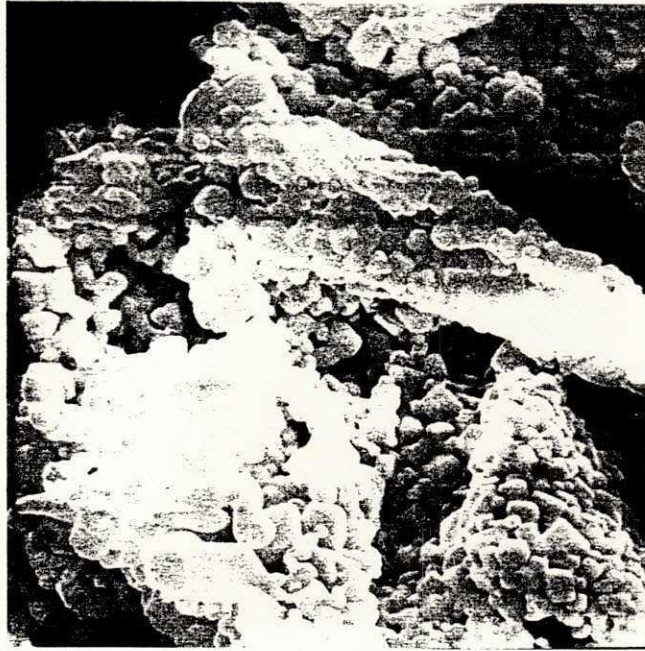


FIGURA 20 - Micrografia do $Ta(1)$ aumento de 5000 x.

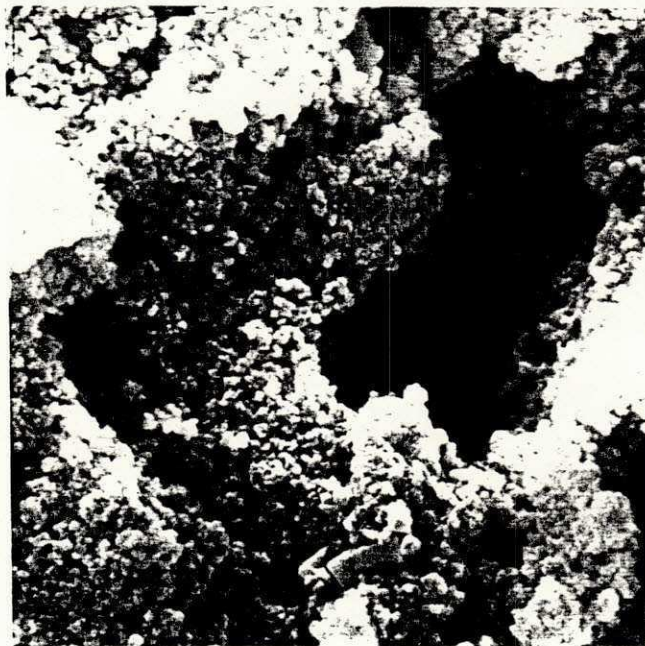


FIGURA 21 - Micrografia do $Ta(2)$ aumento de 5000 x.



FIGURA 22 - Micrografia do $Ta_{(2)}$ aumento de 500 x.



FIGURA 23 - Micrografia do $Nb_{(1)}$ aumento de 500 x.



FIGURA 24 - Micrografia do $Nb(2)$ aumento de 500 x.

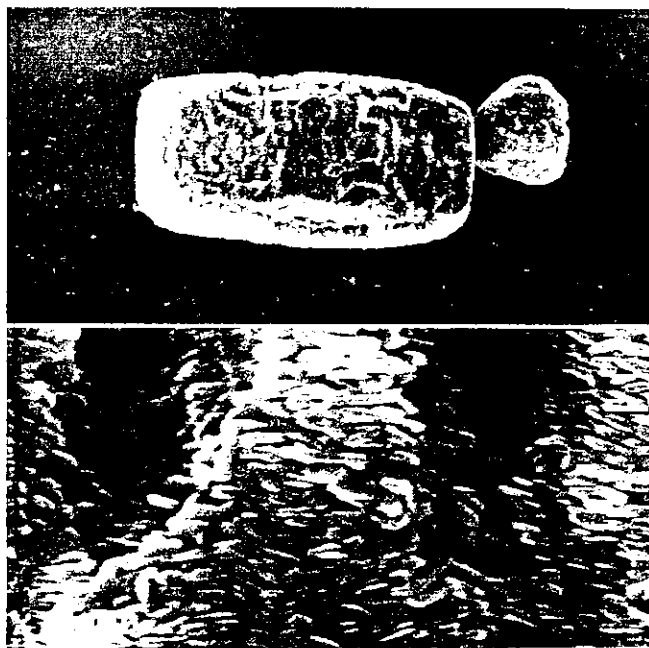


FIGURA 25 - Micrografia do V_2O_5 aumento de 200 x.

5.9 - Determinação do Ponto Isoelétrico.

TABELA 17 - Dados do PIE do V_2O_5 e suportes.

SÓLIDO	PIE
V_2O_5	1,9
Ta(2)	7,0
Nb(2)	4,3

TABELA 18 - Dados do PIE dos catalisadores.

CATALISADOR	PIE
1VTa(2)A	3,4
1/2VNb(2)I	3,5
1VNb(2)I	3,3
1VNb(2)A	2,8

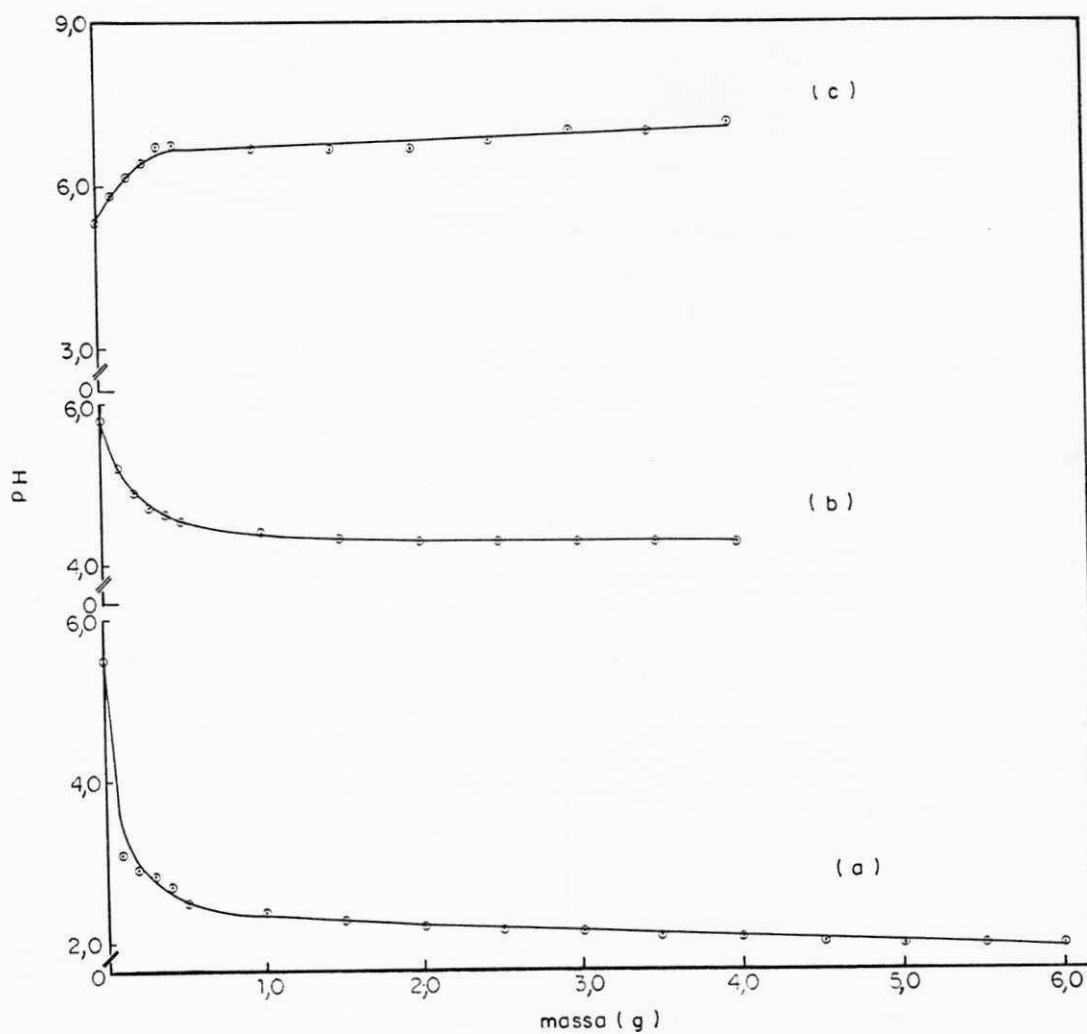


FIGURA 26 - Curvas para a determinação do PIE do V_2O_5 (a) e suportes $Nb(2)$ (b) e $Ta(2)$ (c) calcinados a $600^\circ C/5h$; $650^\circ C/5h$ e $600^\circ C/15h$ respectivamente.

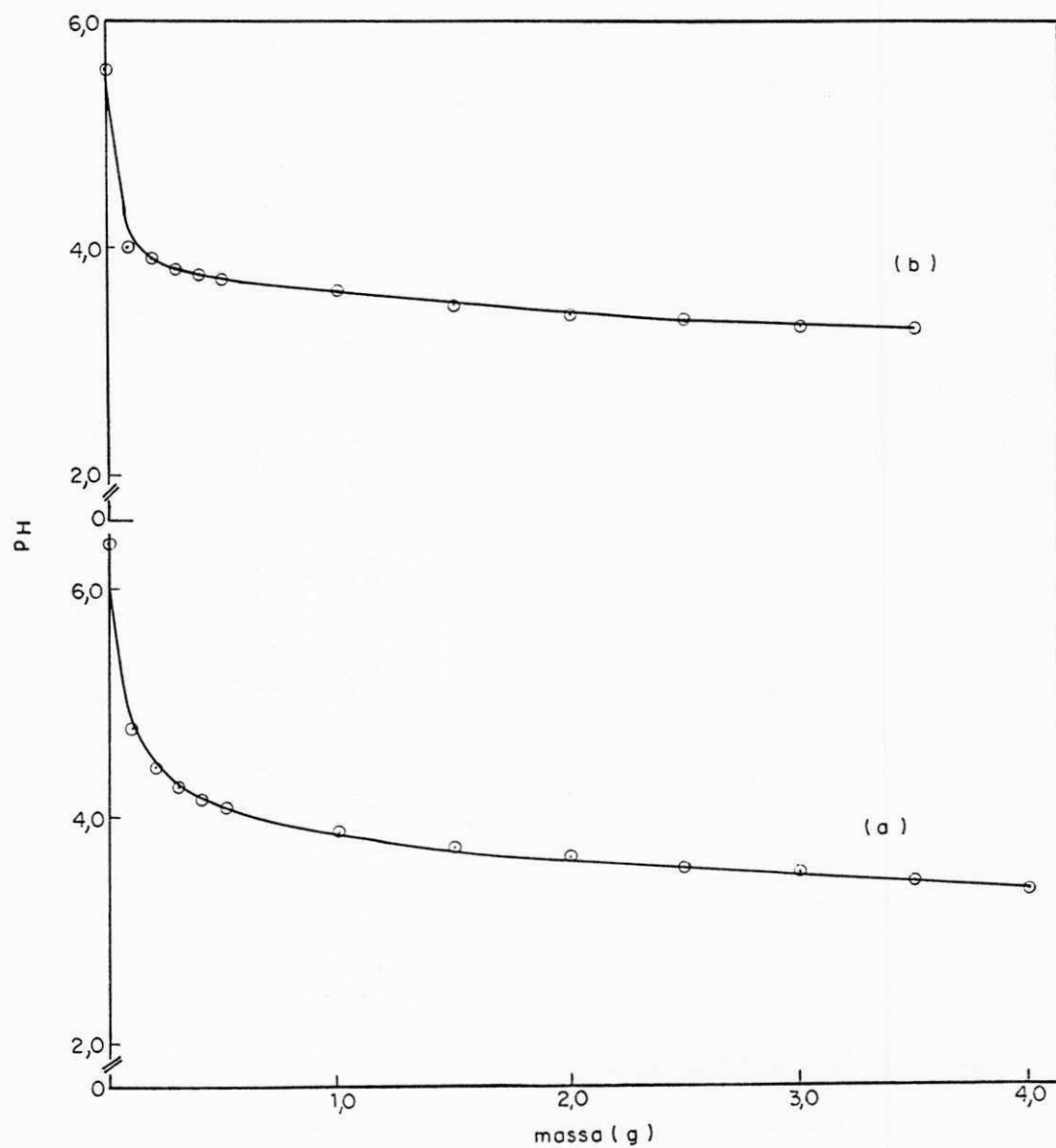


FIGURA 27 - Curvas para a determinação do PIE dos catalisadores $1/2VNb(2)I$ (a) e $1VNb(2)I$ (b) calcinados a $500^{\circ}C/5h$ respectivamente.

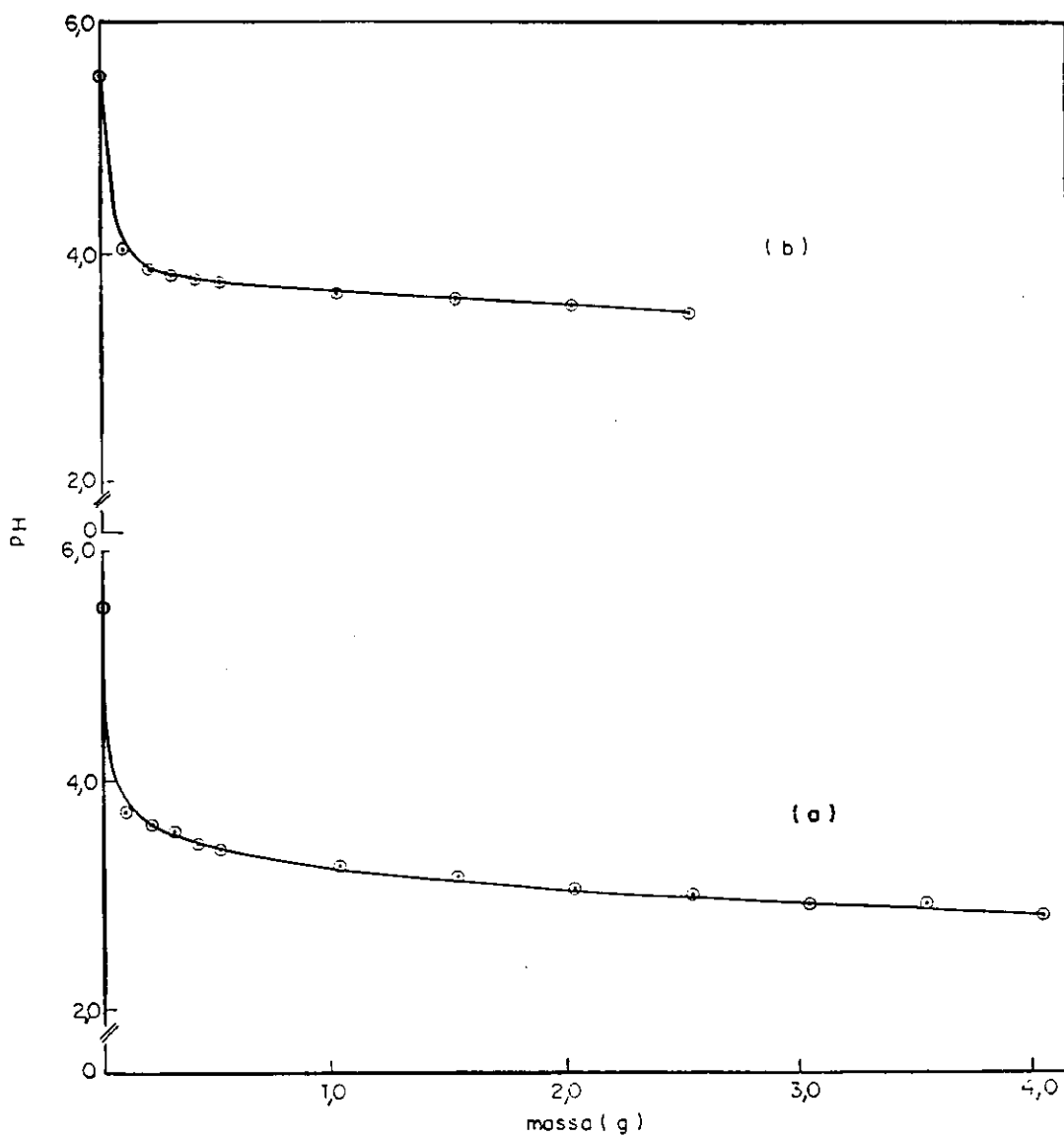


FIGURA 28 - Curvas para a determinação do PIE dos catalisadores 1VNb(2)A (a) e 1VTa(2)A (b) calcinados a 500°C/5h respectivamente.

5.10 - Termo-Redução Programada.

Os perfis de redução dos sólidos, V_2O_5 , suportes e catalisadores são vistos nas Figuras 29 e 30 respectivamente.

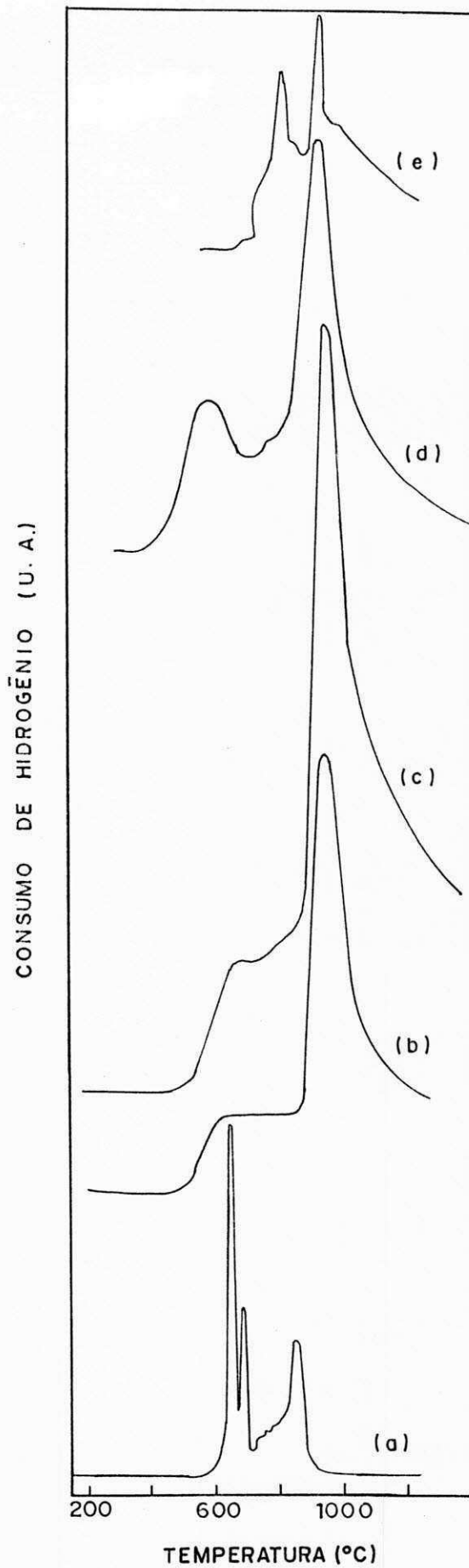


FIGURA 29 - TPR do V_2O_5 (a); $Nb(2)$ (b); $1/2VNb(2)I$ (c); $1VNb(2)I$ (d) e $1VNb(2)A$ (e).

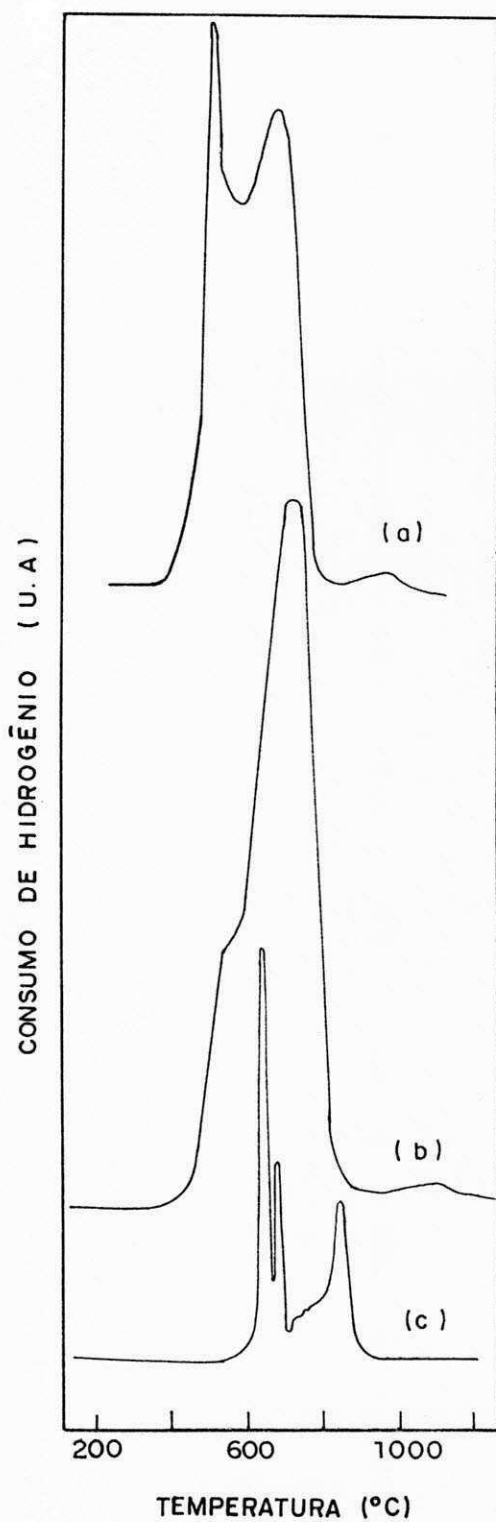


FIGURA 30 - TPR do 1VTa(2)A (a); Ta(2) (b) e V₂O₅ (c).

5.11 - Atividade Catalítica.

TABELA 19 - Resultados do teste catalítico para a reação de oxidação seletiva do o-xileno para os suportes, Ta(2) e Nb(2), V₂O₅ e catalisadores à temperatura de reação de 325°C.

SUPORTE / V ₂ O ₅ CATALISADOR	CONVERSÃO (% X)	SELETIVIDADE (%S)						BALANÇO DE MASSA EM CARBONO (%C)
		OTH ^a	OT-H ^b	AF ^c	FTD ^d	CO ₂	CO	
Ta(2), Nb(2), V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—
1VTa(2)A	6,0	35,0	—	9,0	13,0	63,0	—	101,0
1/2VNb(2)I	19,0	8,0	1,0	23,0	8,0	66,0	—	101,0
1VNb(2)I	27,0	—	2,0	25,0	16,0	39,0	—	98,0
1VNb(2)A	41,0	9,0	—	22,0	9,0	60,0	—	100,0

^a OTH - O-tolualdeído.

^b OT-H - Ácido toluico.

^c AF - Anidrido ftálico.

^d FTD - Ftalida.

TABELA 20 - Resultados do teste catalítico para a reação de oxidação desidrogenante do propano para os suportes Ta(2) e Nb(2), e catalisadores à temperatura de 450°C.

SUPORTE / CATALISADOR MASSA (mg)	CONVERSÃO (% X)	SELETIVIDADE (%S)			BALANÇO DE MASSA EM CARBONO (%C)
		PE ^a	CO ₂	CO	
Ta(2) / 140	13,0	—	100,0	—	100,0
Nb(2) / 200	—	—	—	—	—
1VTa(2)A / 200	7,0	8,0	93,0	—	101,0
1/2VNb(2)I / 200	11,0	—	105,0	—	101,0
1VNb(2)I / 80	11,0	24,0	34,0	—	95,0
1VNb(2)A / 100	11,0	33,0	40,0	27,0	100,0

^a PE - Propeno.

5.12 - Discussão.

Nesta etapa são analisados os resultados relativos aos suportes puros, $Ta(2)$ obtido por complexação com tanino, a partir do sólido $Ta(1)$ (Apêndice) calcinado a 600°C por 15 horas e $Nb(2)$ obtido por calcinação do ácido nióbico (CBMM) a 650°C por 5 horas.

Em seguida são discutidos os resultados referentes aos catalisadores preparados por impregnação e ancoragem.

5.12.1 - Suportes.

A análise termogravimétrica do precursor do sólido $Ta(2)$ (complexo tântalo-tanino) (FIG. 17) mostra perdas de massa em quatro etapas. A estabilidade termodinâmica do sistema em torno de 450°C indica a presença de uma fase cristalograficamente definida.

Os resultados da análise termo-diferencial para este mesmo precursor mostram um pico endotérmico a 130°C característico da perda de H_2O e dois outros subseqüentes, exotérmicos, a 302 e 345°C respectivamente. A caracterização das substâncias liberadas nestas últimas etapas ficam dependendo de uma análise de espectrometria de massa associada a esta técnica.

Os resultados da análise de espectrografia ótica de emissão feita para o sólido $Ta(2)$ identifica Fe e Si na faixa de traços. Observando-se os resultados da análise espectrográfica do sólido $Ta(1)$ (TAB. 21) verifica-se que a reprecipitação deste óxido, originando o sólido $Ta(2)$ reduz os efeitos da coprecipitação, provavelmente por oclusão, eliminando o Nb e o Sn presentes. O processo de reprecipitação favorece a obtenção de uma massa óxida caracteristicamente mais pura (TAB. 11). Para o sólido $Nb(2)$ o resultado da espectrografia, visto também na TABELA 11, mostra apenas a presença de Si e Mg na faixa de traços.

A análise de raios-X para o $Ta(2)$ mostra para a primeira etapa da calcinação, por 5 horas, um sólido totalmente amorfo; na etapa seguinte, também por 5 horas, observa-se a formação de discretos picos relativos as posições de maiores intensidades e, na terceira e última etapa, perfazendo 15 horas de calcinação, obtém-se um sólido cristalino (FIG. 18). A comparação destes dados com os da literatura¹⁰ indica a obtenção de um sólido, cuja fase cristalográfica é definida como sendo $L(\beta)-Ta_2O_5$.

Os resultados da análise de raios-X para o $Nb(2)$ mostra a obtenção também de um sólido cristalino (FIG. 19). A comparação dos dados experimentais com os da literatura¹³, indica a presença da fase $T(\gamma)-Nb_2O_5$. A semelhança estrutural observada pela análise comparativa dos difratogramas dos suportes, mostra que os sólidos obtidos são isomorfos.

A análise de área específica é feita para o sólido $Ta(2)$ a cada etapa de calcinação. Para o sólido totalmente amorfo, a medida de área específica é de $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, para o sólido com indícios de cristalização é obtido valor da medida de área de $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e, para o sólido cristalino o valor da medida de área específica é de $10,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Para o sólido $Nb(2)$ a análise de área específica apresenta valor de $11,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Estes valores comparados aos resultados obtidos para as amostras $Ta(1)$ e $Nb(1)$ de $2,2$ e $3,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente, mostram que houve ganho significativo da medida de área específica para estes óxidos. Verifica-se, também, a obtenção de valores de área específica semelhantes para ambos os suportes, indicando que as novas temperaturas de calcinação estabelecidas (TAB. 15) torna-os adequados à catálise de oxidação, que geralmente utiliza catalisadores na faixa entre 5 e $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura revelam para os sólidos $Ta(1)$ e $Ta(2)$ aglomerados cristalinos semelhantes (FIG. 20 e 21). Verifica-se, porém, que os cristalitos do $Ta(1)$ são melhores definidos e maiores quando comparados aos do $Ta(2)$. Tal fato é consistente com as diferenças de medidas de áreas específicas (TAB. 15) observadas entre estes sólidos. Para o sólido $Ta(2)$, a FIGURA 22 mostra um cristal de hábito não bem definido.

A presença de aglomerados cristalinos é também visualizada nas micrografias do *Nb(1)* e *Nb(2)* (FIG. 23 e 24). Observa-se para ambos, a presença de alguns cristais com hábito prismático bem definido.

A análise das micrografias mostra que as condições do processo de calcinação aplicado favorecem a formação de cristais melhores definidos para o óxido de nióbio do que para o óxido de tântalo. Uma análise semelhante é feita para o V_2O_5 mostrado na FIGURA 25. Um cristal definido é visualizado para um aumento de 200x, para um aumento de 5000x observa-se um aglomerado de cristais.

Os valores médios do ponto isoelétrico para ambos os suportes, *Ta(2)* e *Nb(2)*, sugerem características ácidas (TAB. 17). Comparando estes valores com o PIE do V_2O_5 de 1,92, verificamos que os sólidos apresentam-se menos ácidos, embora todos pertençam à família do vanádio (grupo VB, 6º período da tabela periódica).

Os perfis obtidos, a partir da análise de termo-redução programada mostram características de redução para ambos os sólidos. Para o *Ta(2)* uma redução máxima ocorre a 766°C com um ombro em 580°C. Para o *Nb(2)* observa-se um pico de redução máxima a 950°C e um ombro próximo a 600°C. Para ambos os sólidos a primeira etapa de redução ocorre em temperaturas relativamente próximas; na segunda etapa, a temperatura é mais elevada com máximos distintos, mostrando que o *Ta(2)* se reduz mais facilmente que *Nb(2)*. Comparando estes dados com o perfil de redução do V_2O_5 , ($V(V) \rightarrow V(III)$), (FIG. 29 e 30) observa-se que o processo de redução dos óxidos de tântalo e nióbio, provavelmente de $Ta(V) \rightarrow Ta(III)$ e $Nb(V) \rightarrow Nb(III)$, ocorre em menor número de etapas, sugerindo, assim, a formação de menor quantidade de óxidos intermediários.

Os resultados do ensaio catalítico para a reação de oxidação desidrogenante do propano à temperatura de 450°C, mostram atividade catalítica para o *Ta(2)* com seletividade total a CO_2 e, para *Nb(2)* caráter totalmente inerte. O comportamento diferenciado entre os suportes, evidencia para o óxido de tântalo sítios catalíticos seletivos à combustão total. Estes dados apresentam-se também consistentes com a maior facilidade de redução observada para o sólido *Ta(2)*.

Os resultados obtidos para a reação de oxidação seletiva do *o*-xileno à temperatura de 325°C, mostram o caráter inerte de ambos os suportes, *Ta*(2) e *Nb*(2).

O conjunto destes ensaios, definem algumas das propriedades físico-químicas, tais como: pureza, textura, morfologia, acidez, oxi-redução, e catalíticas dos sólidos, *Ta*(2) e *Nb*(2). Fica evidente que a metodologia de preparação dos suportes permite a obtenção de sólidos estruturalmente semelhantes suportando assim, todas as etapas subsequentes relativas aos catalisadores.

5.12.2 - Catalisadores.

Os resultados da análise química dos catalisadores preparados, mostram diferentes teores de vanádio imobilizado (TAB. 12). Para os catalisadores suportados em nióbio preparados por impregnação à formação de meia e uma monocamadas equivalentes, propostas, ocorre de modo satisfatório. Para os sólidos preparados pela técnica de ancoragem, os teores de vanádio encontrados mostram que estes são superiores aos de uma monocamada equivalente, sugerindo, assim, a formação de 2 monocamadas equivalentes para ambos os casos. Fica evidenciado com estes resultados um comportamento não usual desta técnica pelo fato desta estar limitada à imobilização de uma monocamada equivalente de espécies VO_x . Uma explicação provável deste fato seria a existência da interação mais forte do $VOCl_3$ com os suportes, *Ta*(2) e *Nb*(2), levando à formação de um óxido misto do tipo $VNbO$ e $VTaO$. A confirmação desta hipótese depende, porém, de ensaios complementares como DRX, XPS, etc..

Os resultados de área específica, não apresentam alterações quando comparados com os resultados dos suportes puros (TAB. 15). Observa-se, neste caso, que não há influência por parte das técnicas de deposição sobre a textura dos sólidos.

Os valores médios do PIE variam entre 2,8 e 3,5 (TAB. 18). Comparando estes resultados com os dos suportes puros (TAB. 17) observa-se que a presença da fase ativa promove variação no valor de PIE desses sólidos, conferindo, assim, aos catalisadores uma maior acidez.

As curvas de TPR dos catalisadores $1/2$ e $1VNb(2)I$ apresentam perfis semelhantes, ocorrendo redução em duas etapas. O processo de redução para ambos os catalisadores registra um pico em torno de 600°C e redução máxima a 950°C . Para o catalisador $1VNb(2)A$, a primeira etapa de redução ocorre a uma temperatura um pouco mais elevada do que a observada para os catalisadores preparados por impregnação; contudo, a redução máxima ocorre, também, em torno de 950°C . Comparando estes perfis com o perfil do suporte puro $Nb(2)$ (FIG. 29) observam-se curvas de redução semelhantes para todos os sólidos. Para o catalisador $1VTa(2)A$ o perfil da curva de TPR é registrado em dois picos. O primeiro pico de redução ocorre à temperatura de 511°C e outro, à temperatura em torno de 700°C . Analisando ambos os perfis, catalisador e suporte puro $Ta(2)$ observamos que na temperatura de 511°C o suporte não sofre redução, enquanto que a segunda redução ocorre a temperaturas próximas para ambos os sólidos (FIG. 30). Todos estes resultados, conjuntamente correlacionados com o perfil do padrão V_2O_5 , mostram que não é possível identificar as espécies VO_x imobilizadas mascaradas não só pela redutibilidade dos suportes mais também pelo baixo teor de vanádio presente.

Para a reação de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico os resultados do teste catalítico mostram maior atividade para os catalisadores suportados em nióbio. Dentre estes o $1VNb(2)A$ apresenta-se como o mais ativo com conversão de 41%. O catalisador $1VTa(2)A$ apresenta menor atividade com conversão de 6% (TAB. 19).

Os resultados do teste catalítico para a reação de desidrogenação oxidativa do propano a propeno mostram que o catalisador $1VNb(2)I$ é o mais ativo, seguido do $1VNb(2)A$ e $1/2VNb(2)I$. Em análise relativa à seletividade em propeno, observamos que o catalisador $1VNb(2)A$ é o mais seletivo de todos. O catalisador $1/2VNb(2)I$ apresenta somente seletividade à oxidação total. O catalisador $1VTa(2)A$ fica identificado como sendo o menos ativo e seletivo a propeno de todos, porém, observa-se significativa tendência à oxidação total (TAB. 20).

Os resultados apresentados para a reação de desidrogenação oxidativa do propano, indicam a presença de sítios eletrofilicos caracterizados pela formação de propeno, assim como, sítios com caráter nucleofílico devido à formação de CO_2 . Para a oxidação seletiva do o-xileno a presença de sítios nucleofílicos é sugerida pela formação de aldeído, ácido, anidrido ftálico e CO_2 , certamente estes sítios não estão

tão organizados quanto aqueles formados no sistema $VO_x/TiO_2(\beta)$ cuja literatura cita como sendo espécies VO_x policondensados bidimensionalmente, promovendo uma significativa seletividade a anidrido ftálico.

Estas técnicas usadas para caracterização dos catalisadores, favorecem um estudo comparativo com os suportes. Desse modo, é traçado um perfil, relativo não só as propriedades, como também, ao desempenho catalítico destes.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A análise das discussões dos resultados dos sólidos estudados, buscando melhor entender o comportamento destes, conduz às conclusões que são consideradas a seguir.

A caracterização físico-química, indica a obtenção de sólidos quimicamente puros, isomorfos, $L(\beta)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $T(\gamma)\text{-Nb}_2\text{O}_5$, com áreas específicas semelhantes. Estes fatos conduzem os sólidos a um mesmo patamar favorecendo melhor evidenciar as demais propriedades estudadas. Apresentam, porém, propriedades distintas quanto à acidez, redutibilidade e características de oxi-redução para as reações de oxidação seletiva do o-xileno e oxidação desidrogenante do propano. O nióbio é caracteristicamente mais ácido do que o tântalo; a redução do $Ta(2)$ ocorre mais facilmente do que a do $Nb(2)$ e, o sólido $Ta(2)$ puro apresenta para a oxidação desidrogenante do propano, propriedades concernentes à oxidação total.

Para os catalisadores não se registram modificações relativas à textura, contudo, os valores de PIE variam em relação aos suportes puros, conferindo-lhes caráter fortemente ácido estabilizando-se entre 2,8 e 3,5. A análise química evidencia o controle da deposição das espécies VO_x referente a formação de 1/2 e 1 monocamadas equivalentes para a técnica de impregnação; considera-se para a técnica de ancoragem uma imobilização não controlada destas espécies quando também da formação de 1 monocamada equivalente, provavelmente devido a forte interação do cloreto de vanadila com os óxidos de nióbio e tântalo. As características de redutibilidade são fortemente influenciadas pelos suportes, mascarando as espécies de vanádio presentes. Para a reação de oxidação desidrogenante do propano a propeno, os resultados mostram para o sólido $Nb(2)$ suportado melhores seletividades. O catalisador $1VNb(2)I$ apresenta-se como sendo o mais ativo de todos enquanto que o catalisador $1/2VNb(2)I$ apresenta somente seletividade à oxidação total. Vale salientar,

contudo, uma significativa seletividade também à oxidação total para o catalisador $1VTa_{(2)}A$. Para a reação de oxidação seletiva do o-xileno a anidrido ftálico os catalisadores suportados em $Nb_{(2)}$ mostram-se mais ativos do que o suportado em $Ta_{(2)}$. O catalisador $1VNb_{(2)}A$ destaca-se como sendo o mais ativo de todos.

Comparando estes resultados com os da literatura, podemos concluir que os sólidos estudados não são os mais apropriados para as referidas reações. Um estudo redirecionando o uso destes óxidos como fase ativa, ou associando-os a promotores, ou ainda aplicando-os no controle de poluição ambiental, parece ser adequadamente oportuno.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES

Considerando este estudo interessante porém restrito e, levando em conta a importância de melhor conhecer as propriedades físico-químicas, não só dos suportes puros, *Nb(2)* e *Ta(2)* mais também dos catalisadores, faz-se necessário detalhar alguns pontos não bem compreendidos, que no momento não cabem no escopo deste trabalho. Deste modo elucidamos as seguintes sugestões:

1. Obtenção de nova massa óxida via complexação com ácido oxálico a partir da massa original, *Ta(1)*.
2. Associar as análises de ATG e ATD à espectrometria de massa, facilitando desse modo, a compreensão do precursor obtido via complexação.
3. Análise de FTIR dos suportes e catalisadores, caracterizando os sítios presentes quanto à acidez, se Lewis e/ou Brønsted.
4. Associar a análise de TPR dos suportes e catalisadores à DRS, definindo desse modo, as espécies formadas a cada etapa do processo de redução.
5. Análise de DRX, XPS, RMN V^{51} dos catalisadores, buscando melhor entendimento sobre que espécies VO_x compõem a superfície catalítica, favorecendo baixas seletividades em propeno e anidrido ftálico.
6. Redirecionar o emprego destes sólidos, associando-os a promotores, ou como fases ativas suportadas em óxidos de conhecido emprego ($\gamma-Al_2O_3$; SiO_2 ; $\beta-TiO_2$), ou avaliando-os cataliticamente para reações de oxidação seletiva com menor número de etapas intermediárias ou ainda aplicando-os no controle de poluição ambiental para que suas propriedades de oxi-redução sejam melhor compreendidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
2. HABER, J. Catalysis by Transitions Metal Oxides. Solid State Chemistry in Catalysis. In: ACS SYPOSIUM SERIES nº 279., Editores R. K. Grasselli e J. F. Brazdil, 1985.
3. WEISS, F.; MARION, J.; METZGER, J.; COGNION, J. M. **Kinet I Katal**, v. 14, p. 32-53, 1973.
4. COURTINE, P. J. Catalysis by Transitions Metal Oxides. Solid State Chemistry in Catalysis. In: ACS SYPOSIUM SERIES nº 279., Editores R. K. Grasselli e J. F. Brazdil, 1985.
5. BORDES, E.; COURTINE, P. **J. Catal.**, v. 57, p. 236-252, 1979.
6. VEJUX, A.; COURTINE, P. **J. Sol. State Chem.**, v. 23, p. 93-103, 1978.
7. KUNG, H. H. **Transition Metal Oxides: surfaces chemistry and catalysis, studies in surface science and catalysis**. Elsevier, 1989. v. 45.
8. FAIRBROTHER, F. D. Sc., F.R.I.C. **The Chemistry of Niobium and Tantalum**. New York, Elsevier Publishing Company, Inc., 1967.
9. STEPHENSON, N. C.; ROTH, R. S. **Acta Cryst.** B27, p. 1037-1044, 1971.
10. TERAQ, N. **Japanese of Journal of Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 21-34, Jan., 1967.

11. SPYRIDELIS, J.; DELAVIGNETTE, P.; AMELINEKX, S. **Mat. Res. Bull.**, v. 2, n. 1, p. 113-120, 1967.
12. KO, E. J.; WEISSMAN, J. G. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.
13. ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K. **Catalysis Today**, v. 16, p. 503-511, 1993.
14. IIJIMA, S. **Electron Microsc. Soc. Am.**, v. 35, p. 188-189, 1977.
15. VAN HENGSTUM, A. J.; VAN OMMEM, J. G.; BOSCH, H.; GELLINGS, P. J. **Appl. Catal.**, v. 5, p. 207-217, 1983.
16. PARFITT, G. D. **Pure Appl. Chem.**, v. 48, p. 415-418, 1976.
17. WAINWRIGHT, M. S.; FOSTER, N. R. **Catal. Rev. - Sci. Eng.**, v. 19(2), p. 211-292, 1979.
18. BOND, G. C.; KÖNIG, P., **J. Catal.**, v. 77, p. 309-322, 1982.
19. VAN HENGSTUM, A. J.; PRANGER, J.; VAN HENGSTUM-NIJHUIS, S. M.; VAN OMMEN, J. G.; GELLINGS, P. J. **J. Catal.**, v. 101, p. 323-330, 1986.
20. WARD, M. B.; LIN, M. J.; LUNSFORD, J. H. **J. Catal.**, v. 50, p. 306-318, 1977.
21. CHAAR, M. A.; PATEL, D.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. **J. Catal.**, v. 105, p. 483-498, 1987.
22. CHAAR, M. A.; PATEL, D.; KUNG, H. H. **J. Catal.**, v. 109, p. 463-467, 1988.
23. GRITSKOV, A. M.; SHVETS, V. A.; KAZANSKII, V. B. **Kinetika i Kataliz**, v. 14, n. 4, p. 1062-1064, July-Aug., 1973.
24. INOMATA, M.; MORI, K.; MIYAMATO, A.; MURAKAMI, Y. **J. Phys. Chem.**, v. 87, p. 761-768, 1983.

25. CHARY, K. V. R.; RAO, V. V.; MASTIKHIN, V. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 202-204, 1989.
26. ONO, T.; MUKAI, T.; MIYATA, H.; OHNO, T.; HATAYAMA, F. *Appl. Catal.*, v. 49, p. 273-284, 1989.
27. BOND, G. C.; SÁRKÁNY, A. J.; PARFITT, G. D. *J. Catal.*, v. 57, p. 476-493, 1979.
28. BOND, G. C.; ZURITA, J. P.; FLAMERZ, S.; GELLINGS, P. J.; BOSEH, H.; VAN OMMEN, J. G.; KIP, B. J. *Appl. Catal.*, v. 22, p. 361-378, 1986.
29. BOND, G. C.; FLAMERZ, S. *Appl. Catal.*, v. 46, p. 89-102, 1989.
30. BOND, G. C. *J. Catal.*, v. 116, p. 531-539, 1989.
31. KOZŁOWSKI, R.; PETTIFER, R. F.; THOMAS, J. M. *J. Phys. Chem.*, v. 87, p. 5176-5181, 1983.
32. TANAKA, T.; YAMASHITA, H.; TSUCHITANI, R.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v. 84(9), p. 2987-2999, 1988.
33. YOSHIDA, S.; IGUCHI, T.; ISHIDA, S.; TARAMA, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 45, n. 2, p. 376-380, 1972.
34. VAN REIJEN, L. L.; COSSEE, P. *Discussions Faraday Society*, v. 41, p. 277-289, 1966.
35. PRALIAUD, H.; MATHIEU, M-V. *J. Chim. Phys.*, v. 73, p. 689-693, 1976.
36. HANKE, VON W.; HEISE, K.; JERSCHKEWITZ, H.-G.; LISCHKE, G.; ÖHLMANN, G.; PARLITZ, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, v. 438, p. 176-194, 1978.
37. HABER, J.; KOZŁOWSKA, A.; KOZŁOWSKI, R. *J. Catal.*, v. 102, p. 52-63, 1986.

38. CENTI, G.; GIAMELLO, E.; PINELLI, D.; TRIFIRÓ, F. **Journal of Catalysis**, v. 130, p. 220-237, 1991.
39. ALMEIDA, V. C.; VOLTA, J. C.; EON, J-G.; OLIVEIRA, P. G. P. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 7., Gramado, 1993. **Anals.** Rio de Janeiro, IBP, 1993. v. I, p. 502-511.
40. EON, J-G; COURTINE, J. **J. Solid State Chem.**, v. 32, p. 67-76, 1980.
41. OLIVEIRA, P. G. P.; EON, J-G; VOLTA, J. C. **Journal of Catalysis**, v. 137, p. 257-266, 1992.
42. OLIVEIRA, P. G. P.; LEFEBVRE, F.; EON, J. G.; VOLTA, J. C. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, v. 21, p. 1480-1482, 1990.
43. OLIVEIRA, P. G. P.; SOUZA, V.; EON, J-G. Estudos de Catalisadores VO_x suportados em MgO e $Mg(OH)_2$. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 7., Gramado, 1993. **Anals.** Rio de Janeiro, IBP, 1993. v. II, p. 372-381.
44. JEHNG, J-M.; TUREK, A. M.; WACHS, I. E. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, p. 179-200, 1992.
45. BURKE, P. A.; KO, E. I. **Journal of Catalysis**, v. 129, p. 38-46, 1991.
46. IIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 56, p. 2927-2931, 1983.
47. USHIKUBO, T.; WADA, K. **Applied Catalysis**, v. 67, p. 25-38, 1990.
48. NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 130, n. 1, p. 157-164, June, 1989.
49. SUBRAMANIAN, S., SCHWARZ, J. A.; HEJASE, Z. **Journal of Catalysis**, v. 117, p. 512-518, 1989.

50. MIETH, J. A.; SCHWARZ, J. A.; HUANG, Y. J.; FUNG, S. C. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 202-205, 1990.
51. SUBRAMANIAN, S.; NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. **Journal of Catalysis**, v. 114, p. 433-439; 1988.
52. BRUNELLE, J. P. **Studies in Surface Science and Catalysis: preparation of catalysis II**. Amsterdam, Elsevier, 1979. p. 211-232.
53. BOSCH, H.; KIP, B. J.; VAN OMMEN, J. G.; GELLINGS, P. J. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, v. 80, p. 2479-2488, 1984.
54. NIKOLOV, V.; KLISSURSKI, D.; ANASTASOV, A. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 33 (3 & 4), p. 319-374, 1991.
55. NOBBENHUIS, M. G.; BAIKER, A.; BARNICKEL, P.; WOKAUN, A. **Applied Catalysis A: General**, v. 85, p. 157-172, 1992.
56. SAM, D. S. H.; SOLNEN, V.; VOLTA, J. C. **Journal of Catalysis**, v. 123, p. 417-435, 1990.
57. OLIVEIRA, P. G. P.; SOUZA, V.; RAMOS, R. M. S.; EON, J-G. Estudos de Catalisadores VO_x suportados em $MgO/\gamma-Al_2O_3$. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE, 7., Gramado, 1993. **Anals. Rio de Janeiro, IBP**, 1993, v. I, p. 512-519.
58. SMITS, R. H. H.; SESHAN, K.; LEEMREIZE, H.; ROSS, J. R. H. **Catalysis Today**, v. 16, p. 513-523; 1993.
59. KALLMANN, S.; OBERTIN, H.; LIU, R. **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 609-613, May, 1962.

APÊNDICE

Os termos Tantalita-columbita, columbo-tantalita ou tântalo-columbita, assim como microlita, são aceitos internacionalmente.

No Brasil a tantalita ocorre em rochas graníticas e em diques de pegmatito, associada aos minerais: espodumênio, microlita, wolframita, etc..

Cristaliza no sistema ortorrômbico, quase sempre em cristais; hábito prismático curto, ou tabular delgado; muitas vezes ocorre em prismas quadrados, devido o desenvolvimento dos pinacóides verticais; também em geminados com a forma de coração.

Clivagem boa {010}; D = 6; d = 5,2 - 8,2, variando com a composição; Brilho - submetálico; Cor - preta do ferro; Subtranslúcida; Traço - vermelho a escuro.

♦ Obtenção do Ta_2O_5 a partir de minérios de tantalita-columbita por cromatografia de troca iônica.

A cromatografia de troca iônica tem sido considerada um sucesso na separação de lantanídeos e outros grupos de cátions de propriedades semelhantes, tais como: Nb e Ta; Na e K; Hf e Kr.

KALLMANN⁵⁹ et al. observaram que a troca iônica promove separações de todos os elementos com os quais o nióbio e o tântalo estão associados, desde que tratados adequadamente com uma mistura de ácidos clorídrico e fluorídrico concentrados.

A digestão da amostra mineral (200 mesh) é feita com uma mistura de ácidos fluorídrico e clorídrico concentrados numa proporção aproximada de 1:1,2 (HF:HCl), durante 6 horas a temperatura de 100°C. Posteriormente, a solução é diluída com água destilada estabelecendo-se uma proporção de 5:4:11 (HCl : HF : H₂O) em 0,50g da amostra.

Três soluções eluentes distintas são usadas no processo cromatográfico de troca iônica. A solução eluente-1 mantém a mesma proporção e os mesmos constituintes ácidos concentrados da mistura usada na digestão da amostra mineral. Seu objetivo é o de eliminar em um volume de 1000ml, os elementos interferentes (Fe; Mn; W, etc.). A solução eluente-2 constituída de uma mistura de 14% de cloreto de amônio (p/v) e 4% de ácido fluorídrico (v/v) elimina o nióbio em um volume de 700ml. A solução eluente-3 apresenta a mesma composição da solução eluente-2 porém, com pH ajustado em aproximadamente 6,0 com hidróxido de amônio. Esta solução elui o tântalo em um volume igual ao do nióbio.

A avaliação quantitativa do tântalo, é feita mediante neutralização do volume de eluato-3 com aproximadamente 15g de ácido bórico, seguida de acidificação com ácido clorídrico concentrado. A solução é resfriada a temperatura de aproximadamente 6°C e precipitada com uma solução aquosa de cupferron (sal de amônio do N-nitroso-N-fenilhidroxilamina C₆H₅.N(NO).(ONH₂)₂) em torno de 6% (p/v); o precipitado é filtrado usando-se vácuo primário e lavado com solução de ácido clorídrico 1% (v/v), contendo 20ml da solução de cupferron. O resíduo é calcinado a 1000°C por 1 hora.

♦ **Sistema Cromatográfico de Troca Iônica**

O sistema cromatográfico de troca iônica consiste de seis (6) colunas de acrílico, medindo cada uma 40cm de altura e 2,4cm de diâmetro interno, interligadas por tubos flexíveis a reservatórios. O fluxo de eluentes é controlado por torneiras de modo a permitir uma alimentação descontínua ou batelada. A troca iônica é processada em um leito fixo (25cm), de resina aniônica fortemente básica AG 1-X8 (100 - 200mesh), com vazão volumétrica de 100ml/h (FIG. 31).

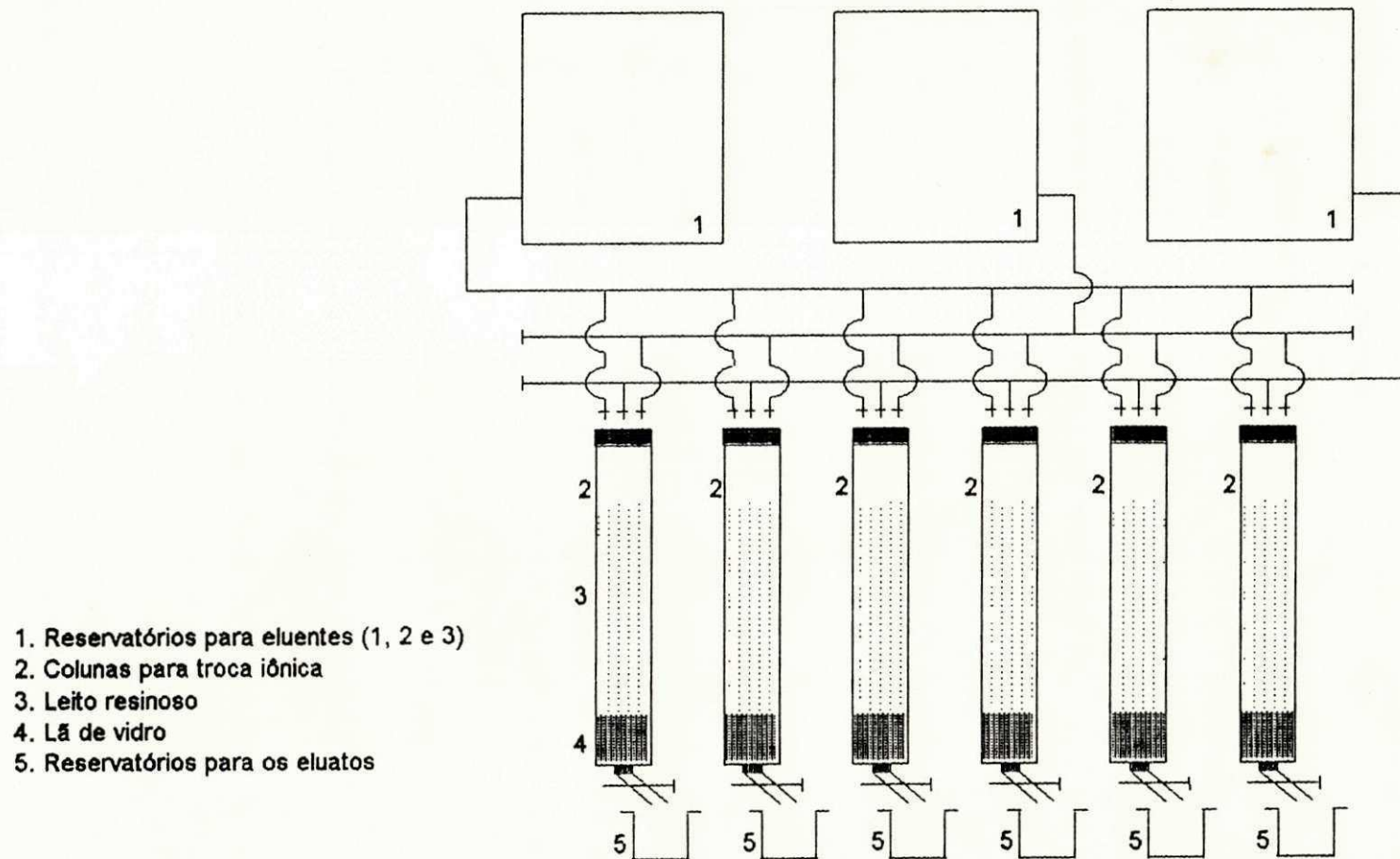


FIGURA 31 - Esquema do processo de cromatografia de troca iônica.

O óxido de tântalo é avaliado qualitativamente por espectrografia ótica de emissão. O resultado pode ser visto a seguir.

TABELA 21 - Resultados da análise espectrográfica do sólido *Ta(1)*.

ANÁLISE QUALITATIVA	<i>Ta(1)</i>
Predominante	<i>Ta</i>
Pouco	<i>Nb</i>
Traços	<i>Sn, Si, Fe</i>

Predominante > 1%; 0,01% < Pouco < 1%; Traços < 0,01%.