

SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (W_2C) PARA
A REAÇÃO DE HDS

Leon Fagner Feitosa

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

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Rio de Janeiro

Abril de 2011

SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (W_2C) PARA
A REAÇÃO DE HDS

Leon Fagner Feitosa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, D.Sc.

Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2011

Feitosa, Leon Fagner

Síntese e Avaliação Catalítica de Carbetos de Tungstênio (W_2C) para a Reação de HDS/ Leon Fagner Feitosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XVII, 129 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 120-127.

1. Carbetos de Tungstênio (W_2C). 2. Rota da guanidina. 3. HDS. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Experience is a hard teacher because she gives the test first, the lesson afterwards”.

(Vernon Sanders Law)

AGRADECIMENTOS

Obrigado primeiramente à minha família. Aos meus pais Joaquim (*in memoriam*) e Marciana, por terem sido não apenas genitores, mas acima de tudo meus provedores e moldadores de bom caráter. Aos meus irmãos Sabrina, Daniel e Bruno, junto dos quais eu cresci e que me ensinam dia após dia a dar valor à palavra “família”. Graças a vocês eu tive condições de traçar objetivos e alcançá-los um após o outro... graças a vocês fui capaz de chegar até aqui e concretizar mais esse sonho.

Obrigado ao meu orientador, professor Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, por ter-me proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho e, acima de tudo, por toda a ajuda que me deu ao longo desta caminhada. Obrigado pelas orientações, pelos vários “calma, eu estou vendo uma luz no fim do túnel” e “pode acreditar que no fim vai dar certo” em todos os momentos que tudo parecia dar errado, pelas várias, e põe várias nisso, correções e sugestões na elaboração desta dissertação. Você foi um orientador acima das minhas expectativas iniciais, e sou muito grato por isso.

Obrigado a todo corpo técnico do NUCAT, que se tornou uma espécie de segunda família ao longo deste tempo de convivência e trabalho. Maria Auxiliadora (Dora), Antônio (Macarrão), Ayr, Antônio (Bebezão), Célio, Sidnei, Ângela, Fernanda, Daniella e também todos os alunos de mestrado e doutorado, obrigado não apenas por toda a ajuda e troca de conhecimentos e experiências, que por sinal não foram poucas, mas principalmente por fazerem do NUCAT um local de trabalho em que dá prazer trabalhar. Obrigado em particular à Ângela pelas várias figurinhas trocadas sobre o desafiador mundo dos carbetos, à Nathalia pela ajuda com as análises de DRX e ATG, ao Carlos André pela ajuda com o tratamento dos resultados de XPS e ao aluno Leandro por toda a ajuda nos testes catalíticos.

Obrigado à pesquisadora Cristiane Barbieri Rodella do LNLS pela realização das análises de XPS. A caracterização da superfície dos materiais obtidos foi um dos pontos chaves no fechamento deste trabalho, e se não fosse a sua disposição e prontidão em ajudar, isto não teria sido possível.

Obrigado ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues e Dr. José Luiz Zotin por terem aceitado o convite para participarem da minha banca examinadora. Agradeço pelo tempo investido na leitura desta dissertação, por terem aberto um tempo na agenda de vocês para participar da minha defesa e principalmente pelas dicas, elogios, críticas e sugestões durante a arguição.

Obrigado aos alunos da turma de mestrado de 2009 pela convivência e amizade ao longo destes dois anos. Em particular à Priscilla, Francisco, Estevão e

Luciana, com os quais dividi muitos bons momentos e outros ruins também. Dizem que descobrimos os verdadeiros amigos nos momentos de dificuldade, e vocês se mostraram amigos acima de tudo nestas horas.

Obrigado às meninas (Amanda “Chefinha” Gerhardt, Amanda Jordano, Célia, Jéssica “Mascotinha” e Luiza), e ao menino (Diego) do Laboratório de Fenômenos Interfaciais pela convivência e vários momentos de descontração ao longo desse último ano (nem só de trabalho vive o homem).

Agradeço também ao Allan e ao Jonas, que apesar de não terem qualquer ligação com a UFRJ, foram pessoas de fundamental importância na minha chegada e permanência no Rio de Janeiro. Agradeço a Deus e a Oxossi por tê-los colocado em meu caminho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SÍNTESE E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO (W_2C) PARA A REAÇÃO DE HDS

Leon Fagner Feitosa

Abril/2011

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Este trabalho teve como objetivo o estudo da síntese do W_2C pela rota da guanidina. Diversas condições foram empregadas para avaliar como cada parâmetro afeta as características do material obtido (fase cristalina, composição química e, em alguns casos, área específica, quimissorção de CO e composição superficial) e determinar as condições que levam à formação da fase W_2C . Os resultados mostraram que a razão C:W empregada na síntese é muito importante na definição das fases cristalinas obtidas ao final da decomposição. Além disso, a razão C:W identificada como sendo a melhor para a síntese do precursor não foi a mesma reportada em trabalhos da literatura. O outro parâmetro que mostrou ser determinante na fase cristalina obtida foi a temperatura de decomposição. Ao variar a temperatura de decomposição, foi observado que ocorre uma mudança da fase presente em função da temperatura, indicando uma possível rota de síntese: *tungstato de guanidina** $\rightarrow W_2N + C^*$ (500 °C) $\rightarrow W_2C$ (700 °C) $\rightarrow W_2C + W$ (750 °C), onde * identifica um material amorfo. Apesar das condições para a síntese da fase W_2C terem sido determinadas, foi observado que o material não apresentou atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno. Resultados de XPS e quimissorção de CO mostraram que, contrariamente ao que é proposto na literatura, este método levou à formação de materiais com depósitos de carbono na superfície.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CATALITIC EVALUATION OF TUNGSTEN CARBIDE (W_2C) IN
HDS REACTION

Leon Fagner Feitosa

April/2011

Advisor: Victor Luis dos Santos Texeira da Silva

Department: Chemical Engineering

This work had the objective of studying W_2C synthesis by the guanidine route. Several conditions were employed to assess how each parameter affects the characteristics of the final product (crystalline phase, chemical composition and, in some cases, surface area, CO chemisorption and surface composition) and determine the conditions that lead to the formation of W_2C phase. Results showed that C:W ratio employed in the synthesis is very important in defining the crystalline phases obtained at the end of decomposition. Furthermore, the C:W ratio identified as the best for precursor synthesis was not the same reported in literature studies. The other parameter that was decisive in the obtained crystalline phase was decomposition temperature. By varying temperature of decomposition, it was observed that there is a change of phase as a function of temperature, indicating a possible synthesis route: *guanidine tungstate** $\rightarrow W_2N + C^*$ (500 °C) $\rightarrow W_2C$ (700 °C) $\rightarrow W_2C + W$ (750 °C), where * identifies an amorphous material. Although the conditions for W_2C phase synthesis have been determined, it was observed that the material did not show catalytic activity in thiophene HDS reaction. XPS and CO chemisorption results showed that, contrary to what is proposed in the literature, this method led to the formation of materials with surface carbon deposits.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Carbetos de Metais de Transição: Definição e Propriedades Gerais	3
2.2. Síntese de Carbetos	8
2.2.1. Classificação Geral dos Métodos de Síntese	8
2.2.1.1. Métodos “Tradicionais”	9
2.2.1.2. Métodos para Produção de Materiais com Alta Área Específica	10
2.2.2. Temperatura Programada de Carburacão (TPC)	15
2.2.3. Caso de Estudo: Rota da Guanidina	27
2.3. Carbeto de Tungstênio (W_2C)	33
2.4. Aplicação de Carbetos em Reações de HDS	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1. Materiais Utilizados	44
3.1.1. Gases	44
3.1.2. Reagentes	44
3.1.3. Padrões Cromatográficos	45
3.2. Síntese dos Catalisadores	46
3.2.1. Unidades Experimentais	46
3.2.1.1. Unidade de Decomposição	46
3.2.1.2. Unidade Multipropósito	48
3.2.2. Síntese do W_2C pela Rota da Guanidina	50
3.2.2.1. Mistura Física	50
3.2.2.2. Reação em Fase Sólida	51
3.2.2.3. Decomposição Térmica	51
3.2.3. Síntese do W_2C por TPC	52
3.3. Avaliação Catalítica	53
3.3.1. Unidade Experimental	53
3.3.2. Testes Catalíticos	55
3.3.3. Cromatografia Gasosa	56
3.4. Caracterização	58
3.4.1. Difração de Raios-X (DRX)	58

3.4.2. Análise Termogravimétrica (ATG)	58
3.4.3. Análise Elementar (C, H, N)	58
3.4.4. Fisissorção de N ₂	59
3.4.5. Quimissorção de CO	61
3.4.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. Síntese e Caracterização do Precursor	64
4.1.1. Síntese do Precursor do W ₂ C	64
4.1.2. Efeito da Razão C:W na Natureza do Produto Final	70
4.1.3. Estudo da Decomposição Térmica do Precursor	74
4.2. Avaliação dos Parâmetros de Síntese na Obtenção da Fase W ₂ C	80
4.2.1. Efeito da Temperatura de Decomposição	80
4.2.2. Efeito do Tempo de Decomposição	82
4.2.3. Efeito da Velocidade Espacial	85
4.2.4. Efeito da Taxa de Aquecimento	88
4.3. Tratamentos com H ₂	90
4.3.1. Tratamento com H ₂ Após Decomposição	90
4.3.2. Decomposição em H ₂	91
4.4. Caracterização dos Materiais	94
4.4.1. Área Específica e Quimissorção de CO	95
4.4.2. Análise da Superfície	96
4.5. Avaliação Catalítica	105
4.6. Avaliação Geral dos Resultados	106
4.6.1. Sobre o Precursor	106
4.6.2. Sobre a Decomposição do Precursor	108
4.6.3. Sobre os Produtos de Decomposição e Testes de Atividade Catalítica	113
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	115
5.1. Conclusões Gerais	115
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
APÊNDICE: Modelo de Cálculo Estequiométrico Usado na Síntese do Precursor do W ₂ C	128

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas cristalinas do tungstênio metálico e seus carbetos (<i>bcc</i> ≡ cúbico de corpo centrado, <i>hcp</i> ≡ hexagonal compacta, <i>hex</i> ≡ hexagonal simples, <i>fcc</i> ≡ cúbico de face centrada)	3
Figura 2.2 – Espectro de XPS das bandas de valência do W, WC e Pt. O nível de Fermi ($E-E_f=0$) foi posicionado de modo a ficar 87,6 eV abaixo da linha padrão do Au $4f_{5/2}$ (BENNET <i>et al.</i> , 1974)	6
Figura 2.3 – Número de publicações envolvendo carbeto e catálise (Fonte: www.sciencedirect.com ; palavras-chave: <i>carbide</i> , <i>catalysis</i> ; jan/2011)	8
Figura 2.4 – Sistema de pirólise a laser de CO ₂ (OCHOA <i>et al.</i> , 1996)	12
Figura 2.5 – Esquema geral de uma síntese por TPC	15
Figura 2.6 – Programações de temperatura utilizadas na nitretação de MoO ₃ e WO ₃ a γ -Mo ₂ N e β -W ₂ N em fluxo de NH ₃ (esquerda) e na carburação do γ -Mo ₂ N e β -W ₂ N a α -MoC _{1-x} e β -WC _{1-x} em fluxo de CH ₄ (direita) empregadas por VOLPE e BOUDART (1985 a, 1985 b)	16
Figura 2.7 – Esquema geral das fases cristalinas e características texturais dos carbeto de molibdênio obtidos a partir da carburação de diferentes materiais (LEE <i>et al.</i> , 1988)	17
Figura 2.8 – Esquema geral dos produtos da carburação de diferentes precursores de tungstênio no trabalho de HARA <i>et al.</i> (2007). São apresentadas as estruturas, área específica (m ² ·g ⁻¹) e atividade eletrocatalítica mássica (A·g ⁻¹ a 450 mV) obtidas	18
Figura 2.9 – Perfis de temperatura programada de reação (TPR) obtidos a partir da carburação com mistura 20% (v/v) CH ₄ /H ₂ (a) e da redução com H ₂ (b) do MoO ₃ . As mesmas condições foram usadas em ambos os testes: 0,5 g de MoO ₃ , vazão total de gás de 68 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$, taxa de aquecimento de 60 K·h ⁻¹ (LEE <i>et al.</i> , 1987)	21

Figura 2.10 – Estudo da evolução dos perfis de DRX na carburação do ácido molíbdico com uma mistura 10% (v/v) CH ₄ /H ₂ em função da temperatura. Para a obtenção dos dois difratogramas ao topo (Mo ₂ C), a reação foi mantida por 1 hora na temperatura final (CHOI <i>et al.</i> , 2000)	22
Figura 2.11 – Evolução da razão O/W global (●), como H ₂ O/W (■) e como CO/W (◆) e da razão C/W (△) ao longo da carburação do WO ₃ com razões CH ₄ /H ₂ de 0,5 (a), 0,75 (b) e 1,0 (c) empregando taxa de 60 °C·h ⁻¹ (GIRAUDON <i>et al.</i> , 2000)	23
Figura 2.12 – Tratamentos com H ₂ puro no Mo ₂ C com depósitos de carbono superficial e seu efeito na área específica e quimissorção de CO: TRP a uma taxa de 60 °C·h ⁻¹ à esquerda e isotérmico a 602 °C à direita (LEE <i>et al.</i> , 1987)	25
Figura 2.13 – Diagrama de fases do sistema W-C (KURLOV e GUSEV, 2006)	33
Figura 2.14 – Efeito da adição de enxofre (dibenzotiofeno) em diferentes concentrações na conversão de hidrogenação de cumeno sobre Pt/Al ₂ O ₃ (A) e Mo ₂ C (B) no trabalho de DHANDAPANI <i>et al.</i> , 1998	36
Figura 2.15 – Conversão de 4,6-DMDBT em função do tempo de reação sobre Pt/SiO ₂ , Mo ₂ C/Al ₂ O ₃ e MoS ₂ /Al ₂ O ₃ (DA COSTA <i>et al.</i> , 2003)	37
Figura 2.16 – Teores de S e N na alimentação e nos gasóleos hidrogenados depois de 20 h de corrida a 340 °C para os gasóleos contendo: (A) 47 ppm de S (A) e 0,05 wt. ppm S (B) (DA COSTA <i>et al.</i> , 2005)	38
Figura 2.17 – Desempenho para a reação de HDS do dibenzotiofeno a 340 °C e 31 bar em estado estacionário de diferentes carbetos, nitretos e de um catalisador comercial tipo NiMo/Al ₂ O ₃ (RAMANATHAN e OYAMA, 1995)	40
Figura 2.18 – Teste de adsorção de enxofre em HSAC, W/HSAC, W ₂ C/HSAC e WC/HSAC (LIANG <i>et al.</i> , 2003)	41
Figura 2.19 – Possíveis rotas da reação de HDS do DBT sobre Mo ₂ C e W ₂ C. “(b)” denota produtos contendo S que não foram detectados (SZYMAŃSKA-KOLASA <i>et al.</i> , 2007 b)	42

Figura 3.1 – Unidade de Decomposição: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade	47
Figura 3.2 – Unidade Multipropósito: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade	49
Figura 3.3 – Unidade de Avaliação Catalítica: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade	54
Figura 3.4 – Cromatograma típico do gás no teste sem catalisador	56
Figura 3.5 – Cromatograma típico do gás obtido durante a reação (em destaque a região dos produtos de reação)	57
Figura 3.6 – Registro típico da massa 28 durante uma medida de área específica	60
Figura 3.7 – Registro típico da massa 28 durante uma medida de quimissorção de CO	62
Figura 4.1 – Difratogramas dos precursores do W_2C (tungstato de guanidina) sintetizados com diferentes razões C:W	64
Figura 4.2 – Difratogramas dos reagentes usados na síntese (carbonato de guanidina e paratungstato de amônio) em comparação com o precursor (tungstato de guanidina) preparado com razão C:W 3:1	65
Figura 4.3 – Difratogramas dos precursores obtidos empregando razão C:W 4:1 e ar a 150 °C (A), He a 150 °C (B) e ar a 200 °C (C)	66
Figura 4.4 – Precursores obtidos a partir da reação em ar com temperaturas iguais a 150 °C (esquerda) e 200 °C (direita)	67
Figura 4.5 – Difratogramas dos precursores do W_2C sintetizados empregando o metatungstato de amônio como fonte de W (16 horas de reação a 150 °C em presença de ar)	68
Figura 4.6 – Difratograma do metatungstato de amônio	68
Figura 4.7 – Efeito da fonte de tungstênio sobre a natureza cristalográfica dos precursores preparados com razões C:W de 3:1 (A) e 4:1 (B)	69

Figura 4.8 – Difractogramas dos produtos de decomposição térmica a 700 °C (A) e 800 °C (B) de precursores preparados com diferentes razões C:W	71
Figura 4.9 – Difractogramas dos produtos de decomposição térmica a 700 °C (A) e 750 °C (B) de precursores preparados com diferentes razões C:W empregando o metatungstato de amônio como fonte de W	73
Figura 4.10 – Perfil de perda de massa e derivada de perda de massa em meio inerte do precursor sintetizado com razão 4:1	74
Figura 4.11 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante a decomposição térmica até 1000 °C do precursor pré-decomposto a 400 °C	76
Figura 4.12 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposições a 500 °C (A), 600 °C (B) e 700 °C (C) por 2 horas	77
Figura 4.13 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposições do precursor a 700 °C empregando taxas de aquecimento de 0,5 °C·min ⁻¹ (A) e 1,5 °C·min ⁻¹ (B)	79
Figura 4.14 – Difractogramas dos produtos de decomposição térmica do precursor a diferentes temperaturas	81
Figura 4.15 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 600 °C (A), 650 °C (B) e 700 °C (C), empregando diferentes tempos de decomposição	83
Figura 4.16 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica a 700 °C em diferentes tempos de decomposição do precursor (razão 4:1) sintetizado com o metatungstato de amônio	85
Figura 4.17 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C empregando diferentes vazões de He	86
Figura 4.18 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica a 700 °C com diferentes vazões de He do precursor sintetizado com o metatungstato de amônio (razão 4:1)	87
Figura 4.19 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C com diferentes taxas de aquecimento	88

Figura 4.20 – Difractogramas do catalisador sintetizado a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹ antes (A) e depois (B) de ser tratado em fluxo de H ₂	91
Figura 4.21 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposição em H ₂ do precursor a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	92
Figura 4.22 – Difractogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor em He (A) e H ₂ (B) a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min ⁻¹	93
Figura 4.23 – Espectros de XPS na região do W 4f para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E)	97
Figura 4.24 – Espectros de XPS na região do C 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E)	98
Figura 4.25 – Espectros de XPS na região do N 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E)	99
Figura 4.26 – Espectros de XPS na região do O 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E)	100
Figura 4.27 – Composição superficial das amostras analisadas por XPS em função da temperatura de decomposição	104
Figura 4.28 – Esquema geral da proposta da rota de síntese do W ₂ C pela rota da guanidina (* - material amorfo)	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Distâncias metal-metal (pm) em alguns metais e seus carbetos (OYAMA, 1992)	4
Tabela 2.2 – Propriedades de alguns carbetos em comparação a seus metais de origem e ao diamante (OYAMA, 1996)	5
Tabela 2.3 – Métodos tradicionais de síntese de carbetos de metais de transição (TOTH, 1971)	9
Tabela 2.4 – Temperaturas de síntese de alguns carbetos de metais de transição (TOTH, 1971)	10
Tabela 2.5 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição com alta área específica listados por OYAMA (1996)	11
Tabela 2.6 – Trabalhos encontrados na literatura sobre síntese de carbetos a partir de carbono sólido e diferentes fontes de metal	13
Tabela 2.7 – Características dos carbetos obtidos a partir da carburação do MoO ₃ e WO ₃ empregando CH ₄ e C ₂ H ₆ (YORK <i>et al.</i> , 2000)	19
Tabela 2.8 – Efeito do tratamento isotérmico (700 °C) em H ₂ nas propriedades do WC sintetizado por IGLESIA <i>et al.</i> (1992)	26
Tabela 2.9 – Áreas específicas dos catalisadores preparados por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) empregando a rota da guanidina	28
Tabela 2.10 – Propriedades dos reagentes e do precursor preparado pela rota da guanidina empregando uma razão C:W igual a 3:1 (SHERIF, 1995) ..	30
Tabela 2.11 – Ângulos de difração do produto da decomposição térmica a 750 °C do precursor preparado pela rota da guanidina com razão C:W igual a 3:1 (SHERIF, 1995)	31
Tabela 2.12 – Aplicação de carbetos como catalisadores em diferentes reações	35
Tabela 2.13 – Área específica e quimissorção de CO dos catalisadores avaliados por RAMANATHAN e OYAMA (1995)	39

Tabela 2.14 – Distribuição dos intermediários e produtos da reação de HDS do DBT sobre Mo ₂ C e W ₂ C a 340 °C e 60 bar (SZYMAŃSKA-KOLASA <i>et al.</i> , 2007 b)	43
Tabela 3.1 – Parâmetros avaliados na decomposição do precursor do W ₂ C	51
Tabela 4.1 – Teores de C, N e H dos produtos de decomposição térmica do precursor em diferentes temperaturas	82
Tabela 4.2 – Teores de C, N e H dos produtos de decomposição do precursor a 650 °C e 700 °C em diferentes tempos de decomposição	84
Tabela 4.3 – Teores de C, N e H dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C empregando diferentes vazões de He	86
Tabela 4.4 – Teores de C, N e H dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C com diferentes taxas de aquecimento	89
Tabela 4.5 – Códigos e condições de síntese das amostras caracterizadas	94
Tabela 4.6 – Caracterização física, química e textural das amostras selecionadas ..	95
Tabela 4.7 – Composição superficial dos produtos de decomposição em função da temperatura de síntese	101
Tabela 4.8 – Conversão dos catalisadores testados na reação de HDS do tiofeno..	105

CAPÍTULO 1

– Introdução –

Carbetos são compostos intersticiais com fórmula geral Me_xC_y . A denominação vem do fato que nesses materiais os átomos de carbono se localizam nos interstícios da rede cristalina formada pelo elemento metálico, fato que lhes confere tanto características de materiais cerâmicos (dureza, força de tensão e ponto de fusão elevados) quanto de materiais metálicos (condutividade elétrica, susceptibilidade magnética e elevada condutividade térmica).

Tradicionalmente carbetos têm sua maior aplicação na indústria metalúrgica, sendo empregados, por exemplo, como refratários e ferramentas de corte. No entanto, sua aplicação como catalisadores também tem se mostrado bastante atrativa. Um dos primeiros trabalhos nessa área foi realizado por LEVY e BOUDART (1973), que observaram que o WC apresentou em diversas reações atividades semelhantes à de metais nobres como, por exemplo, Pt. Depois desse trabalho, a perspectiva de se obter materiais com características semelhantes à de metais nobres, porém com um custo inferior, motivou o estudo da aplicação desses materiais nas mais variadas reações químicas.

Um dos grandes desafios no uso de carbetos como catalisadores diz está relacionado à sua síntese. Os primeiros métodos utilizados são oriundos da indústria metalúrgica e, por empregarem altas temperaturas de síntese, produzem materiais de baixa área específica. Como a obtenção de materiais com alta área específica é de fundamental importância para aplicações em catálise, modificações e elaboração de novos métodos visando maiores áreas específicas tornaram-se necessários. Dentre os métodos desenvolvidos, o mais empregado atualmente é o da temperatura programada de carburação (TPC). Desenvolvido pelo grupo de Michael Boudart, este método consiste numa reação a temperatura programada entre um óxido metálico e uma mistura carburante C_xH_y / H_2 . Apesar de sintetizar carbetos com áreas específicas adequadas para aplicação como catalisadores, este método tem o inconveniente de

conduzir à formação de depósitos de carbono na superfície, os quais bloqueiam parcial ou totalmente os sítios catalíticos do catalisador.

Na busca por métodos de síntese que conduzam à formação de carbetos com alta área específica e sem a formação de carbono na superfície, SHERIF (1995, 1996) propôs um método alternativo de síntese, chamado de “rota da guanidina”. Segundo este autor, é possível obter carbetos de metais de transição com elevada área específica e sem formação de carbono superficial a partir da decomposição térmica de um precursor que é preparado pela reação entre um sal de guanidina (cloreto, carbonato) e um sal do metal desejado. Apesar de alguns resultados indicarem que essa metodologia de síntese gera materiais com elevada área específica, não são apresentados dados que confirmem que de fato não há formação de carbono pirolítico na superfície. Além disso, não fica claro nestes trabalhos como os parâmetros de síntese empregados afetam as propriedades químicas e texturais do produto obtido ao final da decomposição.

Assim, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar a fase W_2C empregando a rota da guanidina. E, como objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da razão C:W na síntese do precursor do W_2C preparado pela rota da guanidina sobre a natureza e composição dos produtos formados;
- Estudar a decomposição térmica do precursor;
- Elucidar como os parâmetros de síntese aplicados na decomposição térmica do precursor (temperatura, tempo de decomposição, taxa de aquecimento e velocidade espacial) influenciam nas propriedades físicas e químicas do W_2C obtido;
- Avaliar o desempenho catalítico do W_2C obtido pela rota da guanidina na reação de HDS do tiofeno, comparando-o com o mesmo catalisador preparado por TPC.

CAPÍTULO 2

– Revisão Bibliográfica –

2.1. Carbetos de Metais de Transição: Definição e Propriedades Gerais

Carbetos de metais de transição são compostos intersticiais de fórmula geral Me_xC_y . Essa definição vem do fato dos átomos de carbono presentes nesses materiais se posicionarem nos interstícios da rede cristalina dos metais. Na Figura 2.1 são apresentadas as estruturas cristalinas do tungstênio metálico e de seus carbeto.

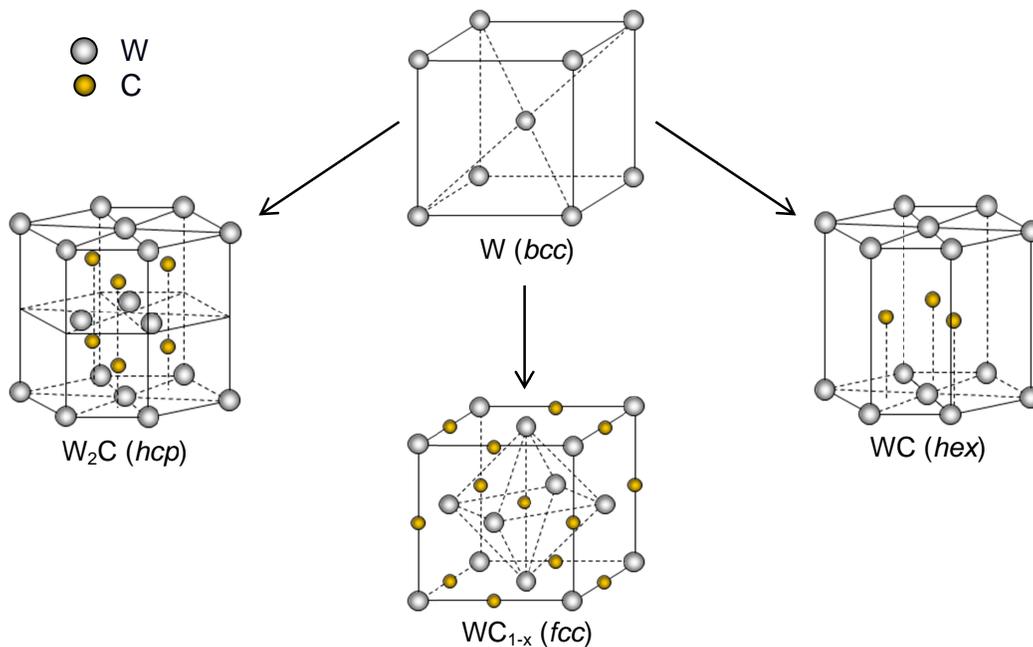


Figura 2.1 – Estruturas cristalinas do tungstênio metálico e seus carbeto ($bcc \equiv$ cúbico de corpo centrado, $hcp \equiv$ hexagonal compacta, $hex \equiv$ hexagonal simples, $fcc \equiv$ cúbico de face centrada).

Nota-se na Figura 2.1 que a inserção de carbono altera a estrutura cristalina em relação à estrutura do tungstênio metálico, fato esse que também ocorre com os demais carbetos e seus metais de origem. Observa-se que, no caso de metais de transição puros, a estrutura cristalina adotada pelo metal tende a variar de acordo com a sua posição na tabela periódica: os à esquerda da tabela periódica adotam uma estrutura cúbica de corpo centrado (*bcc*), os localizados no centro tendem a adotar a estrutura hexagonal compacta (*hcp*) e aqueles mais à direita uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*) (OYAMA, 1996). Estas estruturas são as mesmas normalmente observadas nos carbetos de metais de transição.

Essa progressão nas estruturas cristalinas dos metais de transição, assim como as mudanças de estrutura observadas nos carbetos em relação a seus metais de origem, está relacionada, em última análise, às propriedades eletrônicas dos mesmos. Essa modificação pode ser explicada pela teoria dos metais de Engel-Brewer (BREWER, 1968): nesses compostos, a formação de ligações ocorre devido à superposição dos orbitais *sp* do não-metal (neste caso, o carbono) com os orbitais *d* do metal e a estrutura adotada por metal ou liga metálica depende do número de elétrons *sp* externos por átomo de metal (*e/a*). Segundo essa teoria, quando $e/a = 1-1,5$, a estrutura obtida é *bcc*, mudando para *hcp* quando $e/a = 1,7-2,1$ e para *fcc* quando $e/a = 2,5-3$. Em outras palavras, pode-se dizer que a presença do carbono nos interstícios faz com que os carbetos tendam a adotar estruturas típicas de metais mais à direita da tabela, em relação a seus metais de origem.

Outra propriedade cristalográfica em que os carbetos diferem de seus metais de origem é a distância metal-metal. Como pode ser visto na Tabela 2.1, a inserção de átomos de carbono resulta numa expansão da rede cristalina e, com isso, há um aumento da distância metal-metal.

Tabela 2.1 – Distâncias metal-metal (pm) em alguns metais e seus carbetos (OYAMA, 1992).

ELEMENTO	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
METAL	295	262	285	272	274	276
CARBETO	432	416	446	300	290	302

Além dessas mudanças, a inserção de carbono nos interstícios das redes cristalinas dos metais de transição confere aos carbetos algumas propriedades típicas de materiais cerâmicos e outras associadas a metais: elevados pontos de fusão, durezas elevadas, altos módulos de elasticidade e boas condutividades térmica e

elétrica (SANTHAMAN, 1996). Na Tabela 2.2 são apresentadas propriedades gerais de alguns carbetos em comparação aos seus metais de origem e ao diamante.

Tabela 2.2 – Propriedades de alguns carbetos em comparação a seus metais de origem e ao diamante (OYAMA, 1996).

	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	MICRODUREZA ^a (kg·mm ⁻²)	MÓDULO DE ELASTICIDADE ^b (GPa)	RESISTIVIDADE ELÉTRICA (μΩ·m)	CAPACIDADE TÉRMICA (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Ti	1660	55	120	39	25,0
TiC	2630	3200	370	68	33,8
V	1917	55	130	20,1	24,9
VC	2830	2600	430	60	32,3
Cr	1857	230	250	20,8	23,4
Cr ₃ C ₂	1895	1300	390	75	32,8
Mo	2610	250	320	5,47	24,1
Mo ₂ C	2520	1500	230	71	30,1
W	3407	360	340	5,39	24,3
WC	2756	2400	670	22	40
C _(dia)	3800 ^c	7600	900	10 ¹⁸	-

^a: microdureza Vickers.

^b: módulo de Young.

^c: temperatura de decomposição.

Esta combinação de propriedades torna esses materiais atrativos para as mais diversas aplicações tecnológicas. Pela força e durabilidade, têm tradicionalmente sido empregados em condições extremas de temperatura e pressão, tais como revestimento de bicos de foguetes e de brocas de furadeiras. São empregados também em ferramentas de corte e em pneus para neve devido à sua dureza. Em ligas de ferro, são os componentes responsáveis pela resistência dos aços. Por outro lado, também possuem propriedades óticas, eletrônicas e magnéticas que os fazem interessantes para aplicação em revestimentos óticos, contadores elétricos, barreiras de difusão e outras aplicações, dentre elas como catalisadores (OYAMA, 1996).

Para aplicações em catálise, a característica que mais torna atrativa a utilização de carbetos é de que apresentam, em uma série de reações de interesse industrial, atividade semelhante à de metais nobres. O primeiro trabalho publicado nesse sentido

foi realizado por LEVY e BOUDART (1973), onde foi mostrado que o WC era ativo para a reação de isomerização do 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano, sendo esse comportamento observado apenas em metais nobres tais como Pt e Ir. Foi sugerido que essa mudança de propriedades catalíticas do WC, em relação ao W, ocorreria devido a uma alteração na distribuição eletrônica do W pela adição de C. Neste caso, haveria uma doação eletrônica do C para o W, o que conduziria a um aumento da densidade do orbital *d* do metal e o deixaria semelhante a metais como o Ir e a Pt.

Para avaliar a hipótese de mudança na distribuição eletrônica com a adição de carbono, BENNETT *et al.* (1974, 1975) analisaram as bandas de valência do WC, W e Pt por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) das bandas de valência do WC, W e Pt. Como pode ser visto na Figura 2.2., foi observado que o nível de Fermi (E_F) cai em uma região de alto estado de densidade para a Pt, numa região de baixo estado de densidade para o W e que, para o WC, o mesmo se encontra numa região intermediária entre eles. Esse resultado indica que a densidade de estados do WC é realmente mais semelhante à da Pt do que a do W metálico.

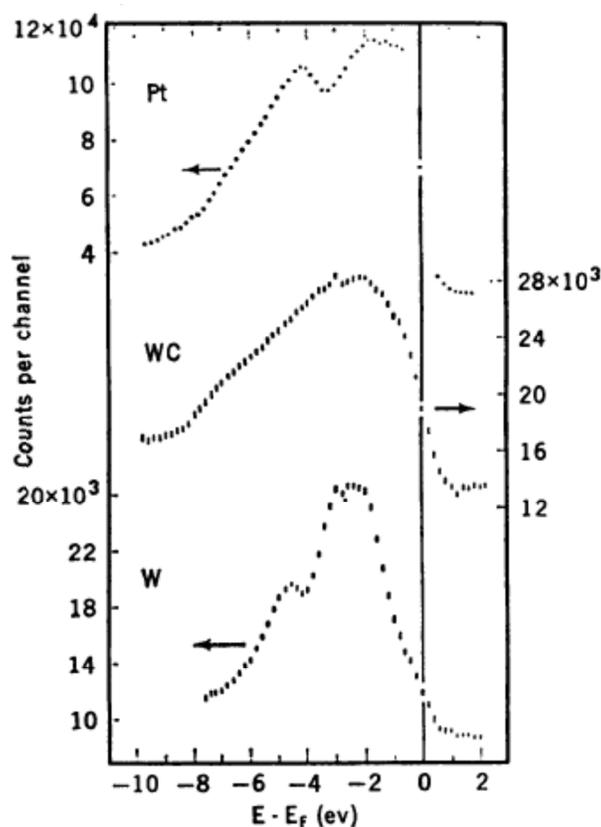


Figura 2.2 – Espectro de XPS das bandas de valência do W, WC e Pt. O nível de Fermi ($E-E_f=0$) foi posicionado de modo a ficar 87,6 eV abaixo da linha padrão do Au $4f_{5/2}$ (BENNETT *et al.*, 1974).

No mesmo ano, HOUSTON *et al.* (1974) publicaram um trabalho contestando a hipótese de contribuição dos elétrons de valência do carbono à banda 5*d* do tungstênio com base em resultados de *Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy* (SXAPS). Segundo este trabalho, foi observado que a parcela desocupada da banda 5*d* aumenta do W para o WC, enquanto para a Pt a banda encontra-se praticamente toda ocupada.

As teorias encontradas na literatura para explicar o comportamento de metal nobre associado aos carbetos de metais de transição são, como pôde ser visto, algumas vezes contraditórias. A teoria atualmente mais aceita foi proposta por A. R. Williams em 1983. Como foi apresentado na Tabela 2.1, a inserção de átomos de carbono nos interstícios metálicos gera um aumento na distância metal-metal. Partindo do fato que a atividade de compostos metálicos e intermediários está ligada aos estados de alta densidade do nível de Fermi (E_F), Williams propôs que esse aumento gera uma contração do orbital *d* e com isso há um maior grau de preenchimento do mesmo (APUD TEIXEIRA DA SILVA, 1994). Como consequência, o estado de densidade do nível de Fermi seria tão alto quanto o observado em metais nobres.

2.2. Síntese de Carbetos

Na Figura 2.3 é apresentado o número de publicações por ano envolvendo carbeto e catálise, de acordo com o banco de dados da Science Direct.

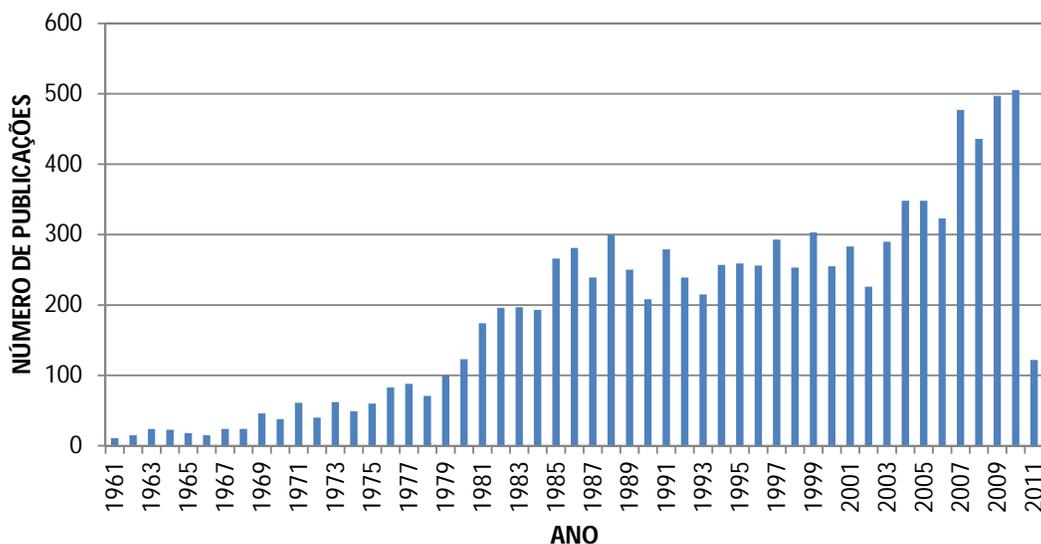


Figura 2.3 – Número de publicações envolvendo carbeto e catálise (Fonte: www.sciencedirect.com; palavras-chave: *carbide*, *catalysis*; jan/2011).

Como pode ser visto, a partir do trabalho publicado por LEVY e BOUDART (1973) houve um aumento no número de estudos aplicando carbeto em catálise. Esse aumento, no entanto, só passou a ser significativo a partir da década de 80. Este fato está relacionado às metodologias de síntese de carbeto empregadas até então que geravam materiais de baixa área específica.

Por essa razão, o desenvolvimento de métodos de síntese que levassem à formação de carbeto com alta área específica tornou-se imperativo para a utilização dos mesmos como catalisadores.

2.2.1. Classificação Geral dos Métodos de Síntese

Segundo OYAMA (1994), os métodos de preparação de carbeto podem ser divididos em três categorias, dependendo da forma física e composição dos produtos. Estas categorias não são absolutas e pode haver “sobreposições” entre elas, dependendo das condições empregadas na síntese. Estas categorias são:

- Métodos que empregam altas temperaturas (produzem materiais com baixa área específica);
- Métodos para produção de pós, partículas e materiais suportados;
- Métodos para produção de filmes e revestimentos.

Para o presente trabalho, a primeira categoria tem importância histórica já que os primeiros métodos de síntese empregados na fabricação de carbetos se enquadram nela, enquanto a segunda é a empregada na síntese de carbetos utilizados como catalisadores.

2.2.1.1. Métodos “Tradicionais”

Os primeiros métodos de síntese de carbetos de metais de transição foram desenvolvidos no século XIX por Henri Moisson e tinham como foco aplicações em metalurgia, área na qual esses materiais são amplamente empregados. Estes métodos são usados até os dias de hoje, tanto em trabalhos de pesquisa como industrialmente para produção em larga escala. Na Tabela 2.3 são apresentados os principais métodos enquadrados nessa categoria.

Tabela 2.3 – Métodos tradicionais de síntese de carbetos de metais de transição (TOTH, 1971).

MÉTODO	REAÇÃO
1. Reação direta por fusão ou sinterização entre o elemento metálico ou hidreto metálico em atmosferas inertes ou vácuo.	$\text{Me} + \text{C} \rightarrow \text{MeC}$ $\text{MeH} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$
2. Reação entre o óxido metálico e excesso de carbono em atmosfera inerte ou redutiva	$\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
3. Reação entre o metal e um gás carburante	$\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$ $\text{Me} + \text{CO} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$
4. Precipitação da fase gasosa por reação de um haleto ou carbonila metálica em presença de hidrogênio	$\text{MeCl}_4 + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + (\text{C}_m\text{H}_n)$ $\text{Me-CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MeC} + (\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O})$

Apesar da larga utilização desses métodos para produzir compostos destinados à indústria metalúrgica, os mesmos não são adequados para produção de catalisadores por levarem à formação de materiais com baixa área específica. O fator

que melhor explica isso são as elevadas temperaturas normalmente necessárias, como pode ser visto na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Temperaturas de síntese de alguns carbetos de metais de transição (TOTH, 1971).

REAÇÃO	TEMPERATURA (°C)
$\text{Ti}(\text{TiH}_2) + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	1700 – 2100
$\text{Zr}(\text{ZrH}_2) + \text{C} \rightarrow \text{ZrC}$	1800 – 2200
$\text{V} + \text{C} \rightarrow \text{VC}$	1100 – 1300
$\text{Nb} + \text{C} \rightarrow \text{NbC}$	1300 – 1400
$\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$	1300 – 1150
$\text{Cr} + \text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{C}_3$	1400 – 1800
$\text{Mo} + \text{C} \rightarrow \text{MoC}$	1200 – 1400
$\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$	1400 – 1600

Cálculos termodinâmicos indicam que a formação de carbetos a partir dos elementos é favorável a temperaturas mais baixas, mas as altas temperaturas são necessárias para vencer limitações de difusão no estado sólido. As reações dos óxidos com carbono também são termodinamicamente favoráveis e ocorrem ou pela redução do óxido a metal com posterior difusão do carbono ou pela redução do óxido a um subóxido seguida pela formação de um oxicarbeto (OYAMA, 1996).

2.2.1.2. Métodos para Produção de Materiais com Alta Área Específica

O interesse na utilização de carbetos de metais de transição como catalisadores levou ao estudo de novas metodologias de síntese através das quais pudessem ser obtidos materiais com elevada área específica. Na Tabela 2.5 são apresentados alguns dos métodos de síntese desenvolvidos nessa linha, segundo OYAMA (1996).

Tabela 2.5 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição com alta área específica listados por OYAMA (1996).

MÉTODO	EXEMPLO DE REAÇÃO
1. Decomposição de vapores de haletos metálicos	$\text{MeCl} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{MeC} + \text{HCl} + \dots$
2. Decomposição de compostos metálicos	$\text{W}(\text{CO})_n + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{WC} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
3. Métodos de fase líquida	$\text{MoCl}_4(\text{thf})_2 + \text{LiBEt}_3\text{H} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \dots$
4. Reação entre vapor do óxido metálico e carbono sólido	$\text{MeO}_{(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})} \rightarrow \text{MeC} + \text{CO}$
5. Métodos de temperatura programada	$\text{MeO} + \text{H}_2 + \text{C}_x\text{H}_y \xrightarrow{\Delta} \text{MeC} + \dots$
6. Utilização de suportes de alta área específica	$\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$

A decomposição de vapores de haletos metálicos consiste na reação de cloretos ou oxicloretos metálicos voláteis com hidrocarbonetos gasosos na presença de uma fonte de calor a 1130-2630 °C (método de Van Arkel). A vantagem desse método é a obtenção de carbetos puros devido à pureza dos reagentes, no entanto apresentam o inconveniente de gerar HCl.

Além dos cloretos, outros compostos são conhecidos por formarem carbetos a partir da sua decomposição. HYEON *et al.* (1996) estudaram a síntese de Mo_2C nanoestruturado a partir da decomposição sonoquímica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ em solução de hexadecano. Foi observado que o produto da decomposição possuía uma elevada área específica ($188 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), mas que tinha o inconveniente de estar significativamente contaminado com oxigênio. Para resolver esse problema, foi necessário carburar a amostra com uma mistura 1:1 CH_4/H_2 por 50 horas (1 h a 300 °C, 1 h a 400 °C e 48 h a 500 °C), e houve um pequeno decréscimo na área específica do Mo_2C ($130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

WANNER *et al.* (2000) estudaram a síntese de W_2C a partir da decomposição térmica de complexos de bipyridina. Apesar de terem sido obtidos materiais com área específica entre $115\text{-}240 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, a síntese desses complexos envolve condições muito estritas (atmosfera inerte sem a presença de traços de O_2 e H_2O , emprego de solventes orgânicos previamente destilados para retirada de traços de H_2O , etc.) e o produto da decomposição térmica precisa ser tratado em H_2 pois apresenta contaminação superficial por carbono e oxigênio.

Uma variação do método de decomposição de compostos metálicos listado na Tabela 2.5 consiste em utilizar um laser como fonte de calor (pirólise a laser) para obter materiais com alta área específica a partir do emprego de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento no meio reacional. OCHOA *et al.* (1996) estudaram o

emprego da pirólise a laser de CO₂ na síntese de carbetos de ferro, molibdênio e tungstênio, relatando valores de área específica na faixa de 30-95 m²·g⁻¹ para os sistemas com ferro e 50-80 m²·g⁻¹ para os sistemas com molibdênio. A principal desvantagem dessa metodologia de síntese é a exigência de um aparato experimental específico e relativamente complexo (Figura 2.4) e também não permite um controle adequado da fase cristalina obtida (WC_x obtido, por exemplo, foi amorfo). Além disso, análises de termogravimetria acoplada a espectrometria de massas (TG-MS) em atmosfera redutora (50% H₂/He) indicaram a presença de oxigênio no carbetos de molibdênio (formação de H₂O e CO).

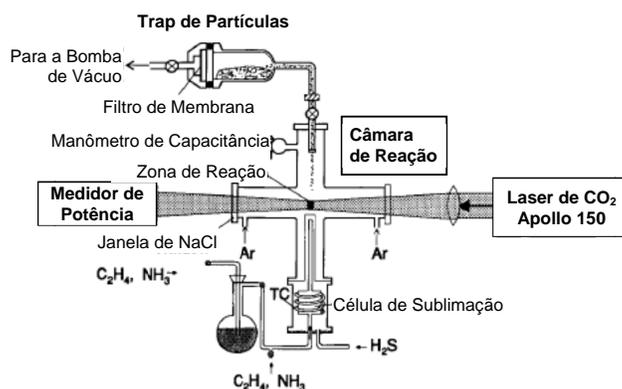


Figura 2.4 – Sistema de pirólise a laser de CO₂ (OCHOA *et al.*, 1996).

Assim como nos trabalhos de HEYON *et al.* (1996) e WANNER *et al.* (2000), alguns métodos de síntese são realizados em fase líquida. ZENG e HAMPDEN-SMITH (1992), por exemplo, estudaram a síntese de Mo₂C e W₂C via redução química a temperatura ambiente: a partir da reação entre suspensões de tetrahydrofurano (thf) contendo cloretos de Mo e W (MoCl₄(thf)₂, MoCl₃(thf)₃ e WCl₄) com trietborohidreto de lítio (LiBEt₃H), são gerados coloides de Mo₂C e W₂C monodispersos com 1-2 μm de diâmetro. Análises por difração de raios-X (DRX) mostraram que os materiais obtidos precisam ser aquecidos até temperaturas entre 450-500 °C para apresentar os picos de difração característicos dos respectivos carbetos. Além disso, os autores relataram que a pureza dos materiais de partida é fundamental para o sucesso da síntese.

Outra técnica de síntese está relacionada ao desenvolvimento de materiais com alta área específica à base de carbono, a exemplo do carvão ativado, carbonos de ultra-alta área específica, nanotubos e microesferas de carbono. Esta consiste basicamente na reação entre esses materiais e o vapor do óxido cujo carbetos deseja-se obter. Variações dessa metodologia de síntese também têm sido utilizadas em trabalhos da literatura, tais como mudar a fonte de metal empregada na síntese e/ou o modo de inseri-la na matriz de carbono e também misturar os precursores do

material de carbono e fonte de metal para a síntese simultânea do carbono e do carbeto. Alguns resultados de trabalhos apresentados na literatura sobre essa linha de síntese são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Trabalhos encontrados na literatura sobre síntese de carbetos a partir de carbono sólido e diferentes fontes de metal.

REFERÊNCIA	MATERIAL DE CARBONO/ METODO DE SÍNTESE	FASE OBTIDA	ÁREA ESPECÍFICA (m ² ·g ⁻¹)	
			CARBONO	CARBETO
LEDOUX <i>et al.</i> (1996)	<u>Carbono:</u> Reação entre MoO _{3(g)} e carbono a 1227 °C por 7 h a 0,1 mbar.	Mo ₂ C	1150	40-125
LIANG <i>et al.</i> (2003)	<u>HSAC^a:</u> Impregnação de solução de APT ^b em HSAC seguida de reação com H ₂ a 850 °C por 1 h e taxa de 1 °C·min ⁻¹ .	α-W ₂ C	3234	3030-2232 ^c
GANESAN e LEE (2005)	<u>Microesferas de carbono:</u> Aquecimento a 94 °C por 24 h de solução contendo a fonte de microesferas e AMT ^d . O gel obtido foi seco e depois aquecido por 1 h em Ar e 2 h em H ₂ a 900 °C.	W ₂ C ^e WC WC _{1-x}	635	176
KELLER <i>et al.</i> (2006)	<u>Nanotubos de carbono:</u> Impregnação de solução aquosa de AMT ^d em nanotubos seguida de calcinação a 350 °C e reação em vácuo a 1000-1200-1300 °C por 7-30 h.	W ₂ C WC W ^f	20	34-45
CAHEN <i>et al.</i> (2008)	<u>Carvão ativado granular:</u> Reação entre WCl _{6(g)} e carvão ativado a 400 °C por 5 dias em presença de Cl _{2(g)} com posterior programação de temperatura em H ₂ aquecendo a 1 °C·min ⁻¹ até 700-950 °C por 2 h.	α-W ₂ C ^{g,h} WC ^h	866	540 ^h -693 ^g
WANG <i>et al.</i> (2009)	<u>Microesferas de carbono:</u> Aquecimento de solução contendo a fonte de microesferas e AMT ^d a 170 °C por 12 h em autoclave. O produto foi seco e depois aquecido por 2 h em Ar e 1 h em H ₂ a 950 °C.	W ₂ C ^e WC	-	256

- ^a: *Ultra-High Surface Area Carbon* (carbono de ultra-alta área específica).
- ^b: *Ammonium Paratungstate* (paratungstato de amônio).
- ^c: valor varia de acordo com o teor de tungstênio (% $WO_3 = 5-20$ %).
- ^d: *Ammonium Metatungstate* (metatungstato de amônio).
- ^e: fase predominante.
- ^f: presente até 1200 °C por 7 horas.
- ^g: resultado obtido a 700 °C.
- ^h: resultado obtido a 950 °C.

Como pode ser visto na Tabela 2.6, essa metodologia de síntese permite a obtenção de materiais com elevada área específica, no entanto, pode apresentar alguns inconvenientes dependendo das condições e materiais empregados.

No trabalho de LEDOUX *et al.* (1996), por exemplo, as severas condições de síntese reduziram drasticamente a área específica do carbetos em relação ao carbono de origem, porém o valor obtido é bastante satisfatório.

No trabalho de KELLER *et al.* (2006) não houve um controle adequado sobre a formação da fase cristalina ao final da síntese e, com isso, em nenhuma das condições avaliadas foi obtida uma única fase.

Um problema comum a todos os demais trabalhos apresentados foi a necessidade de tratar as amostras obtidas com H_2 empregando elevadas temperaturas. Nos trabalhos de GANESAN e LEE (2005) e WANG *et al.* (2009), foi necessário tratar as amostras com H_2 para remoção de carbono depositado sobre a superfície do carbetos, além de não ter-se conseguido obter uma única fase cristalina.

No trabalho de CAHEN *et al.* (2008), o emprego de um precursor clorado seguido de tratamento com H_2 leva à formação de HCl durante a síntese, além de apenas a fase WC ter sido obtida.

LIANG *et al.* (2003) estudaram a decomposição em atmosfera inerte e redutora e relataram que, em ambos os casos, a formação de W_2C é observada a 850 °C. No entanto, não apresentaram resultados de área específica para os testes em atmosfera inerte e apenas mostraram que a síntese em atmosfera redutora favorece a formação de W metálico ao invés de WO_3 anteriormente à formação do carbetos.

Outro método amplamente empregado na síntese de carbetos de metais de transição é o da temperatura programa de carburação. Após estudo e desenvolvimento do mesmo pelo grupo de Michael Boudart, vários trabalhos com aplicação de carbetos em catálise têm empregado esse método na etapa de síntese. Pela sua importância, o mesmo será abordado separadamente na seção a seguir.

2.2.2. Temperatura Programada de Carburacão (TPC)

Dos métodos para síntese de carbetos com alta área específica, o mais amplamente difundido e empregado na síntese de catalisadores é o da temperatura programada de carburacão (TPC), que consiste basicamente em submeter um óxido a uma programação de temperatura em um meio carburante (uma mistura de hidrogênio e um hidrocarboneto) para obtenção do carbeto a partir do óxido. Um esquema geral dessa metodologia de síntese é apresentado na Figura 2.5.

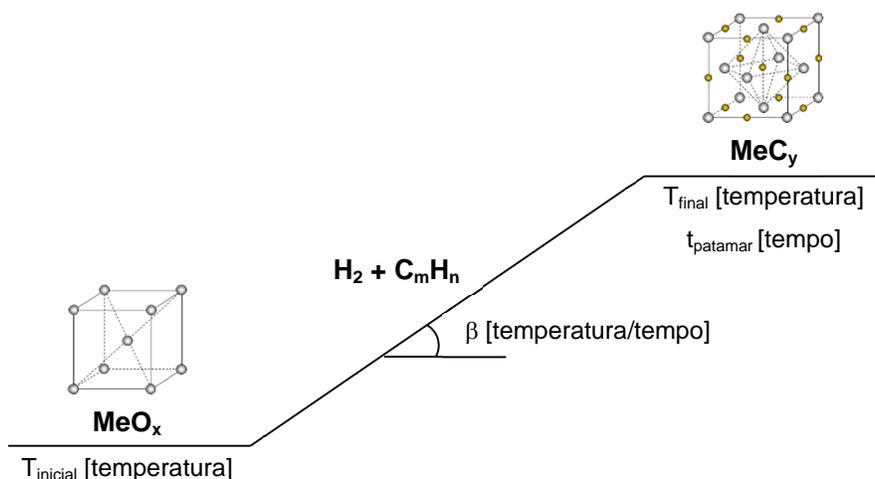


Figura 2.5 – Esquema geral de uma síntese por TPC.

Nesse método, a taxa de aquecimento (β), a temperatura final de síntese (T_{final}), o patamar de aquecimento (t_{final}), a razão hidrogênio/hidrocarboneto, o hidrocarboneto utilizado e até mesmo o material de partida são parâmetros de síntese. Vários trabalhos podem ser encontrados na literatura empregando esse método e avaliando o efeito desses parâmetros sobre as propriedades de diferentes carbetos de metais de transição.

O primeiro trabalho reportado na literatura foi desenvolvido por VOLPE e BOUDART (1985 a, 1985 b). Nele, MoO_3 ou WO_3 foram submetidos a programações de temperatura em presença de NH_3 para a obtenção de Mo_2N e W_2N que posteriormente foram carburados para a obtenção dos respectivos carbetos. Um dos pontos relevantes apresentados pelos autores é a importância do controle da taxa de aquecimento sobre a área específica do produto obtido. Foi observado que, no caso da nitretação do MoO_3 a Mo_2N , o emprego de uma taxa de aquecimento de $0,03\text{ }^{\circ}C\cdot s^{-1}$ ao invés de $0,01\text{ }^{\circ}C\cdot s^{-1}$ na etapa inicial da síntese (Figura 2.6) favorece a aglomeração das partículas e o produto perde as propriedades de pó fino. É relatado que, apesar das condições de síntese não terem sido otimizadas, o emprego da programação de

temperatura permite um controle considerável sobre a taxa e extensão da transformação dos óxidos aos respectivos nitretos.

Para a síntese dos carbetos, VOLPE e BOUDART (1985 b) submeteram os nitretos obtidos a uma programação de temperatura (Figura 2.6) na presença de CH_4 puro, obtendo como produtos $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ e $\beta\text{-WC}_{1-x}$. As áreas específicas dos carbetos obtidos ($150 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ e $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o $\beta\text{-WC}_{1-x}$) atingiram valores bem mais adequados para aplicação em catálise do que os obtidos pelos métodos “tradicionais”, mesmo com a diminuição observada da área específica em relação aos nitretos de origem ($190 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ e $76 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o $\beta\text{-W}_2\text{N}$).

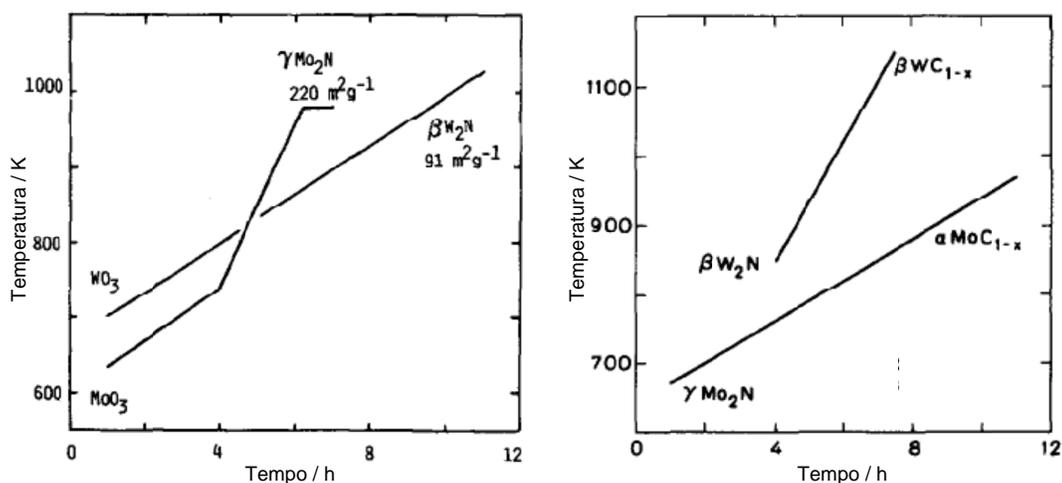


Figura 2.6 – Programações de temperatura utilizadas na nitretação de MoO_3 e WO_3 a $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ e $\beta\text{-W}_2\text{N}$ em fluxo de NH_3 (esquerda) e na carburação do $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ e $\beta\text{-W}_2\text{N}$ a $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ e $\beta\text{-WC}_{1-x}$ em fluxo de CH_4 (direita) empregadas por VOLPE e BOUDART (1985 a, 1985 b).

Neste trabalho ficou evidente o maior problema do emprego dessa metodologia de síntese: a contaminação da superfície dos produtos finais por depósitos de carbono (carbono “livre” ou “pirolítico”). Como as temperaturas de síntese empregadas (Figura 2.10) favorecem termodinamicamente a decomposição do CH_4 , durante a síntese dos carbetos houve formação de depósitos de carbono sobre a sua superfície e, para eliminar esse problema, os materiais obtidos após a carburação foram tratados com H_2 puro a $597 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\alpha\text{-MoC}_{1-x}$) e $727 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\beta\text{-WC}_{1-x}$). A temperatura mais elevada no caso do $\beta\text{-WC}_{1-x}$ pode ser explicada pelo fato dos autores relatarem que, mesmo após o tratamento, o $\beta\text{-WC}_{1-x}$ ainda tinha depósitos de carbono livre (a avaliação era feita dissolvendo o material em água-régia, já que o carbeto é solúvel em água-régia e o carbono livre não). Com o tratamento, foi observado um aumento da área específica a valores próximos dos nitretos de origem ($185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ e $55 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o

β -WC_{1-x}), indicando que a maior parte da perda de área específica anteriormente observada foi devida ao bloqueio de poros com a deposição de carbono.

VOLPE e BOUDART (1985 b) empregaram a carburação de nitretos por CH₄ e obtiveram como produtos o α -MoC_{1-x} e o β -WC_{1-x}, no entanto sínteses com diferentes materiais de partida e até mesmo com hidrocarbonetos diferentes podem levar a formação de fases cristalinas diferentes.

LEE *et al.* (1988) estudaram a síntese de carbetos de molibdênio a partir da carburação direta do MoO₃, da nitretação do MoO₃ com posterior carburação e ainda da carburação do MoO₃ contendo 0,25 % de Pt. Em todos os casos, as condições de carburação utilizadas foram as mesmas: emprego de 0,1-0,3 g de MoO₃, vazão de 50-100 $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de mistura 20 % (v/v) CH₄/H₂, taxa de aquecimento de 30 °C·h⁻¹ e temperatura final de 677-697 °C. Como pode ser visto no esquema geral apresentado na Figura 2.7, diferentes fases de carbo de molibdênio com diferentes valores de área específica e quimissorção de CO foram obtidos.

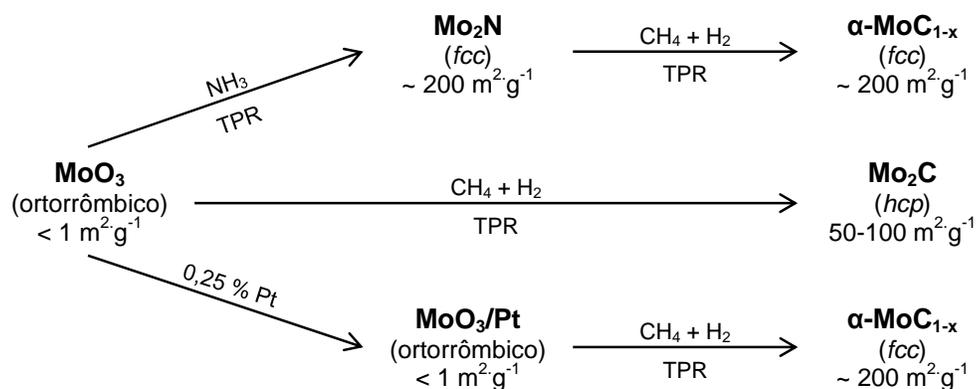


Figura 2.7 – Esquema geral das fases cristalinas e características texturais dos carbetos de molibdênio obtidos a partir da carburação de diferentes materiais (LEE *et al.*, 1988).

HARA *et al.* (2007) estudaram a síntese de carbetos de tungstênio através da carburação de diferentes precursores. Para isso, WO₃ com diferentes valores de área específica (2,86 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e 26,38 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) foram nitretados (NH₃) e sulfetados (H₂S) para a produção de W₂N e W₂S, respectivamente. Outro precursor (WP) foi preparado a partir da redução de (NH₄)₁₁W₁₂O₄₁/(NH₄)₂HPO₄ em H₂. Todos estes materiais, assim como os próprios óxidos, foram carburados com uma mistura 20% CH₄/H₂ e, além disso, os óxidos foram carburados também com uma mistura 10% C₂H₆/H₂. Além das determinações de área específica, foi medida a atividade eletrocatalítica dos catalisadores obtidos, uma vez que o objetivo do trabalho era o emprego desses

materiais na oxidação eletrocatalítica do hidrogênio. Um esquema geral das sínteses realizadas com os diferentes precursores é apresentado na Figura 2.8.

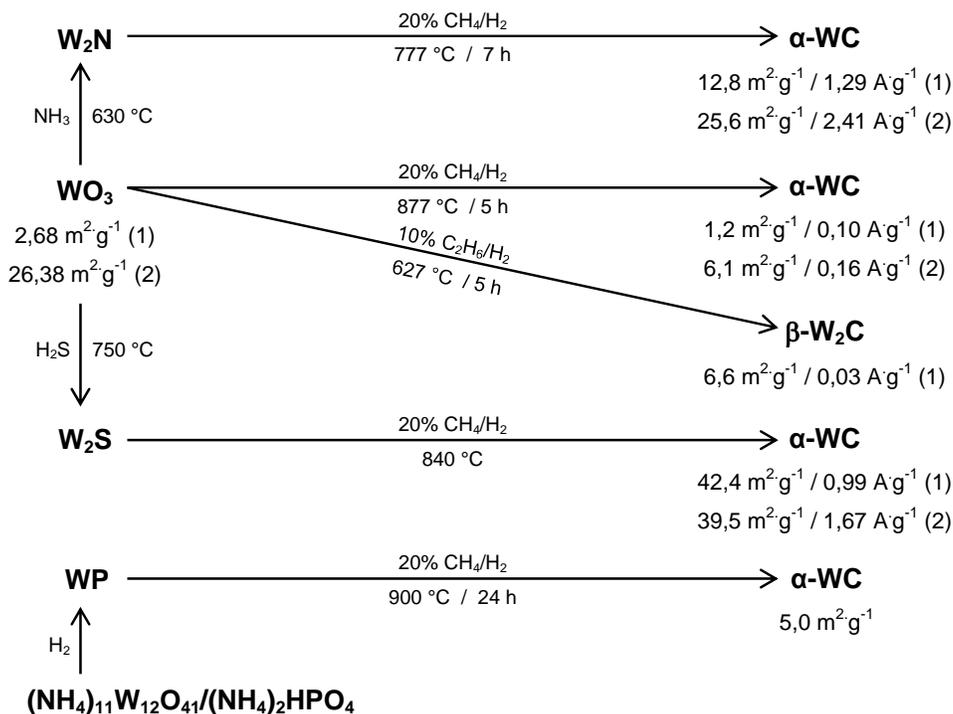


Figura 2.8 – Esquema geral dos produtos da carburação de diferentes precursores de tungstênio no trabalho de HARA *et al.* (2007). São apresentadas as estruturas, área específica (m²·g⁻¹) e atividade eletrocatalítica mássica (A·g⁻¹ a 450 mV) obtidas.

Como pode ser visto, tanto as condições de síntese quanto as características do material obtido variaram de acordo com o precursor empregado. Ao contrário do que foi observado por VOLPE E BOUDART (1985 b), a carburação do W₂N nesse trabalho não levou à formação da fase WC_{1-x} (*fcc*) isoladamente, mas sim a uma mistura desta com a fase α-WC (*hex*). Os autores relatam que a obtenção da fase WC_{1-x} em maior quantidade (95 %) só foi obtida ao empregar WCl₆ no lugar do WO₃ na etapa de nitreção. Além disso, a área específica do W₂N obtido (6,7 m²·g⁻¹) nas condições empregadas pelos autores foi muito menor que a obtida por VOLPE e BOUDART (1985 a). Foi observado também que as próprias características do WO₃ interferem nas propriedades do produto final, já que a síntese e posterior carburação de produtos oriundos de WO₃ com área específica diferentes levou à formação de materiais com área específica e atividade eletrocatalítica diferente. Para as sínteses com W₂S e WP, a carburação exigiu condições de síntese mais drásticas para obtenção dos carbetos e, mesmo assim, o carbetto preparado com W₂S foi aquele que

apresentou, dentre todos, as áreas específicas mais elevadas. Análises de XPS ainda mostraram que a formação de carbono pirolítico sobre a superfície foi fortemente influenciado pela natureza do precursor empregado e que, mesmo que todos tenham apresentado formação de carbono, nos carbetos obtidos a partir do W_2S e W_2N a superfície estava muito menos contaminada. Todos esses resultados mostram como a alteração das condições de síntese pode afetar a natureza dos materiais obtidos.

YORK *et al.* (2000) estudaram o efeito do uso de CH_4 e C_2H_6 na carburação de MoO_3 e WO_3 . Para as sínteses, 100 mg do óxido a ser carburado foi aquecido a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em $250\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de mistura carburante (20% CH_4/H_2 ou 10% C_2H_6/H_2) da temperatura ambiente até a temperatura final de síntese, a qual variou de acordo com o óxido e hidrocarboneto empregado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Características dos carbetos obtidos a partir da carburação do MoO_3 e WO_3 empregando CH_4 e C_2H_6 (YORK *et al.*, 2000).

ÓXIDO	HIDROCARBONETO	TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	FASE OBTIDA	S_g ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
MoO_3	CH_4	747	β - Mo_2C	91
	C_2H_6	627	β - Mo_2C	174
WO_3	CH_4	877	α - WC	39
	C_2H_6	627	β - W_2C	71

Tanto para o molibdênio quanto para o tungstênio foi observado um aumento da área específica com o emprego do C_2H_6 como gás carburante, mas apenas para o segundo foi observada uma mudança da fase cristalina obtida. Os aumentos dos valores de área específica podem ser explicados pelas temperaturas mais baixas de síntese empregadas nas sínteses com C_2H_6 , as quais, segundo os autores, se devem ao fato do C_2H_6 ser termodinamicamente mais reativo. No entanto, não fica claro no trabalho qual foi o critério utilizado para determinar as temperaturas finais empregadas. Particularmente no caso do tungstênio, esse critério torna-se questionável porque a fase W_2C é apresentada em alguns trabalhos da literatura (ex.: GIRAUDON *et al.*, 2000) como sendo uma fase intermediária na síntese do WC a partir da carburação com CH_4 e por isso obtida em temperaturas mais baixas, ou seja, é possível que essa temperatura mais baixa obtida na síntese com o C_2H_6 seja devida à fase que foi sintetizada e não necessariamente a um fator termodinâmico.

XIAO *et al.* (2000) estudaram o emprego do butano na carburação do MoO₃. 1,0 g do óxido foi carburado com 100 mL·min⁻¹ de uma mistura 5% (v/v) C₄H₁₀/H₂ empregando uma taxa de aquecimento 1 °C·min⁻¹ até diferentes temperaturas finais e com um patamar de 2 horas. Análises de DRX e ressonância magnética nuclear (RMN) mostraram que MoO₃ se transforma no carbeto segundo a sequência MoO₃ → MoO₂ → MoC_xO_y → β-Mo₂C. Foi observado que a área específica varia ao longo da síntese, aumentando de 3 m²·g⁻¹ (MoO₃) até 75 m²·g⁻¹ a 550 °C (MoC_xO_y - *fcc*) e decrescendo a partir desse ponto (37 m²·g⁻¹ a 600 °C – Mo₂C *hcp*). Apesar da mudança do gás carburante ter permitido diminuir a temperatura de síntese, não houve um aumento na área específica em relação a outros trabalhos que empregam CH₄ como gás carburante e utilizam maiores temperaturas de síntese.

Assim como no caso de XIAO *et al.* (2000), alguns trabalhos estudam não apenas o produto final da carburação, mas também as transformações que o material de partida sofre até se transformar no carbeto. Um dos primeiros trabalhos que visou determinar o mecanismo da carburação foi realizado por LEE *et al.* (1987), que estudaram a obtenção do Mo₂C a partir da carburação do MoO₃. Nele, foi realizado um estudo da reação de carburação a partir de análises cromatográficas dos gases de exaustão e de análises de DRX de produtos e intermediários de reação. Além disso, foi avaliado o efeito da razão CH₄/H₂ sobre as características texturais do carbeto obtido.

Para identificar as transformações pelas quais o MoO₃ passa durante a carburação a Mo₂C, 0,5 g de MoO₃ foi carburado com uma mistura 20% (v/v) CH₄/H₂ até 727 °C a uma taxa de aquecimento de 60 °C·h⁻¹. Para fins comparativos, o mesmo procedimento foi realizado empregando H₂ puro. Foram obtidos perfis semelhantes de formação de H₂O, mostrando que tanto a redução quanto a carburação ocorrem em duas etapas, como pode ser visto na Figura 2.9. Além disso, na carburação, o segundo pico de formação de água foi acompanhado de um pico de consumo de CH₄. Análises de DRX mostraram que ocorre inicialmente a redução do MoO₃ a MoO₂ e o fato de não ter sido observado consumo de CH₄ nessa etapa indica que a redução a MoO₂ é realizada apenas pelo H₂. Ao final da segunda etapa de reação, o tratamento com H₂ levou à formação de Mo metálico enquanto a reação em meio carburante gerou apenas Mo₂C. Um fato importante observado com esses dois testes é que área específica do produto da síntese em H₂ (Mo – 3 m²·g⁻¹) foi significativamente menor que a produto da síntese em meio carburante (Mo₂C – 60 m²·g⁻¹).

Com base nesse resultado, OYAMA (1992) propôs que a síntese por TPC favorece a formação de materiais com área específica mais elevada porque se trata da

transformação direta do óxido ao carbeto e, com isso, “by-passa” o estado metálico (mais propenso à sinterização por ter uma menor temperatura Tamman).

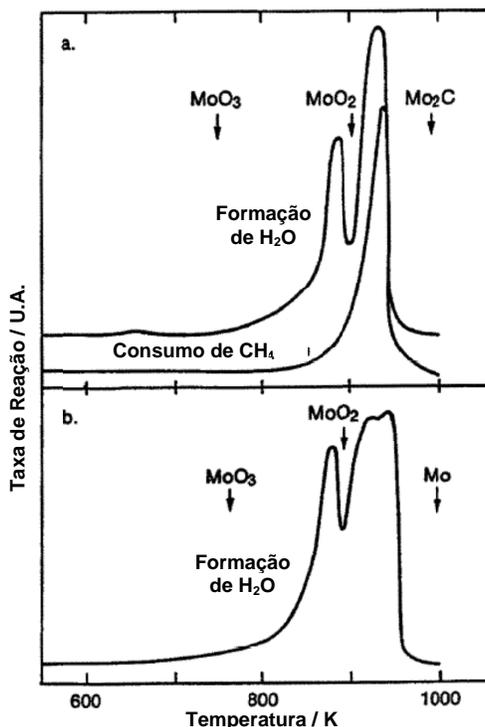


Figura 2.9 – Perfis de temperatura programada de reação (TPR) obtidos a partir da carburação com mistura 20% (v/v) CH₄/H₂ (a) e da redução com H₂ (b) do MoO₃. As mesmas condições foram usadas em ambos os testes: 0,5 g de MoO₃, vazão total de gás de 68 μmol·s⁻¹, taxa de aquecimento de 60 K·h⁻¹ (LEE *et al.*, 1987).

Resultados obtidos por CHOI *et al.* (2000), no entanto, indicam que, na verdade, o estado metálico não é completamente “by-passado”. Uma avaliação similar à realizada por LEE *et al.* (1987) foi feita ao carburar ácido molíbdico com uma mistura 10% (v/v) CH₄/H₂ e também reduzi-lo com H₂ puro. Assim como no resultado apresentado na Figura 2.9, os perfis de formação de H₂O são semelhantes em ambos os casos e, para a carburação, há consumo de CH₄ na mesma faixa de temperatura de formação do segundo pico de formação de H₂O. Por outro lado, LEE *et al.* (1987) avaliaram por DRX apenas o precursor (MoO₃), o produto obtido no mínimo entre os picos de formação de H₂O (MoO₂) e o produto final (Mo₂C), enquanto que CHOI *et al.* (2000) avaliaram os produtos em diferentes temperaturas (Figura 2.10). Neste trabalho, o mínimo entre os dois picos de H₂O ocorreu em torno de 470 °C, então o difratograma a 460 °C (MoO₂) seria equivalente ao reportado no trabalho de LEE *et al.* (1987) como sendo intermediário de reação. Ao avaliar mais temperaturas entre a

formação de MoO_2 e do Mo_2C , o trabalho de CHOI *et al.* (2000) mostrou que, na verdade, a formação do carbeto é precedida pela redução do MoO_2 a Mo.

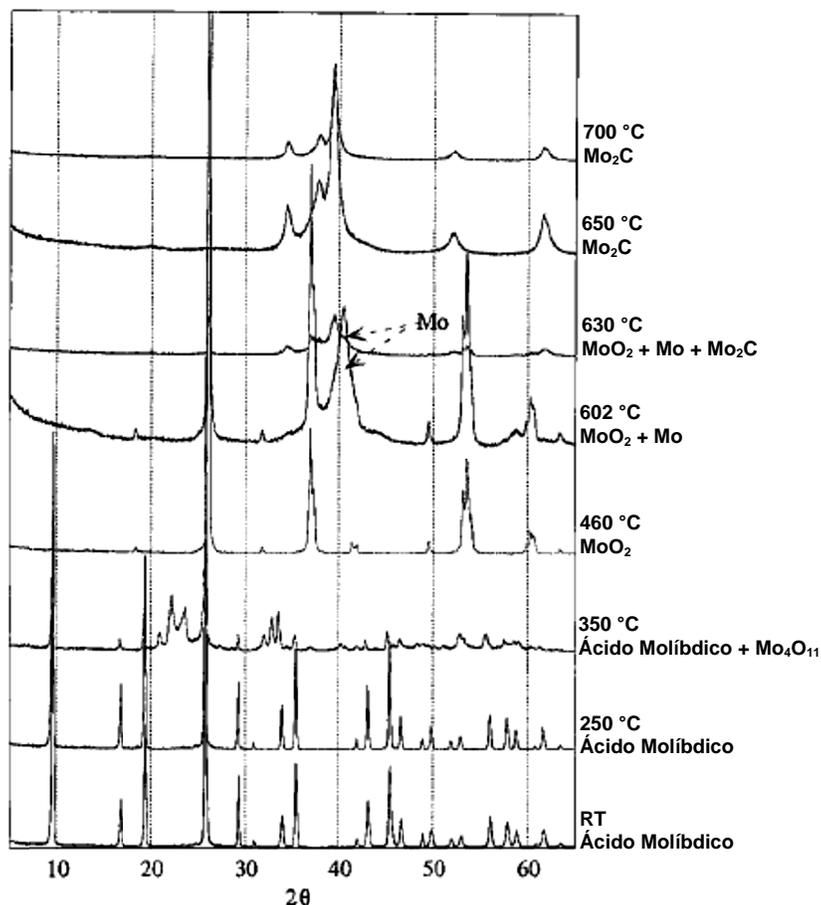


Figura 2.10 – Estudo da evolução dos perfis de DRX na carburação do ácido molíbico com uma mistura 10% (v/v) CH_4/H_2 em função da temperatura. Para a obtenção dos dois difratogramas ao topo (Mo_2C), a reação foi mantida por 1 hora na temperatura final (CHOI *et al.*, 2000).

Um resultado semelhante ao de CHOI *et al.* (2000) foi obtido por GIRAUDON *et al.* (2000) para a carburação do WO_3 , no que diz respeito às fases presentes ao longo do processo de carburação. Através de resultados de DRX, cromatografia gasosa e XPS, os autores propuseram que o WO_3 se transforma na sequência $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{20}\text{O}_{58} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{WC}_x$, tal qual na redução em H_2 . A diferença entre a redução e a carburação estaria no fato de que a formação da fase metálica ocorreria apenas na superfície e a esta seria rapidamente carburada.

Considerando que nos trabalhos de CHOI *et al.* (2000) e GIRAUDON *et al.* (2000) a fase metálica foi identificada, mesmo que nunca

isoladamente, a proposição de OYAMA (1992) estaria incorreta no sentido de afirmar que a fase metálica é “by-passada” durante a carburação de óxidos. No entanto, pode-se dizer que a fase metálica surge e é carburada numa velocidade tal que o efeito de sinterização devido à Temperatura Tammann mais baixa dos metais é minimizado ao empregar esse método de síntese.

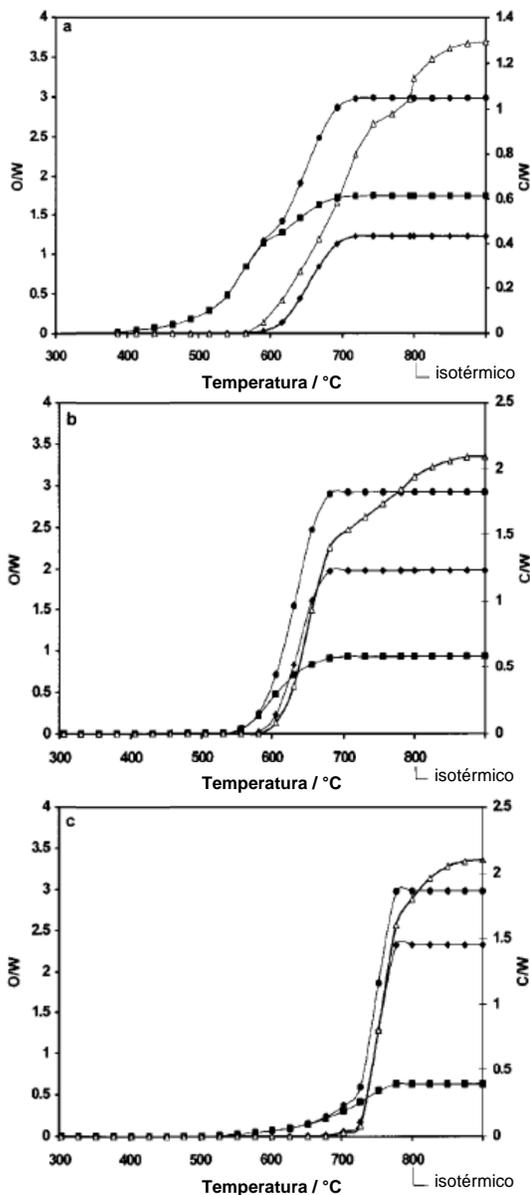


Figura 2.11 – Evolução da razão O/W global (●), como H₂O/W (■) e como CO/W (◆) e da razão C/W (△) ao longo da carburação do WO₃ com razões CH₄/H₂ de 0,5 (a), 0,75 (b) e 1,0 (c) empregando taxa de 60 °C·h⁻¹ (GIRAUDON *et al.*, 2000).

Outro aspecto relevante dos trabalhos de LEE *et al.* (1987) e GIRAUDON *et al.* (2000) é o do estudo do efeito da razão CH₄/H₂.

GIRAUDON *et al.* (2000) observaram que processo geral de carburação do WO₃ é complexo e, como pode ser visto na Figura 2.11, muito sensível à razão CH₄/H₂ da mistura gasosa.

Os resultados obtidos mostraram que a formação de H₂O é visivelmente afetada pela razão CH₄/H₂, uma vez que começa em temperaturas mais elevadas à medida que esta aumenta (330, 360 e 530 °C para razões CH₄/H₂ de 0,8, 0,5 e 0,25, para uma taxa de aquecimento de 60 °C·h⁻¹). Observou-se que a formação de H₂O ocorre em, no mínimo, duas etapas, e que o formato dos perfis é afetado pela mudança na razão CH₄/H₂: as duas etapas são bem distintas para razões iguais a 0,8 e 0,5, mas não para a razão 0,25. Além disso, a produção de H₂O na segunda etapa é notadamente afetada pela razão CH₄/H₂, diminuindo à medida que a razão aumenta.

Para o CO, a quantidade produzida aumentou com o aumento da razão CH₄/H₂ e começou em diferentes graus de redução do WO₃ (razão H₂O/W).

Além disso, análises de DRX e XPS de amostras cujas carburações foram paradas uma no mínimo entre os dois picos de formação de H₂O e outra no início da formação de CO indicaram que a formação de CO pode estar relacionada com a formação de W metálico na superfície e a ativação da molécula de CH₄ por quimissorção para depois reagir com os subóxidos de tungstênio. Segundos os autores, o processo de carburação começa com uma deposição monoatômica de carbono (átomos de carbono ou espécies CH_x adsorvidas) na superfície de W e a carburação da superfície. As espécies de carbono então se difundem para o interior do sólido para formar inicialmente W₂C e, com a continuidade do processo, o WC. Observou-se que a formação do WC pela difusão de carbono através do W₂C é mais lenta que na formação do W₂C e que ainda pode ser incompleta para razões CH₄/H₂ mais elevadas. Este fato provavelmente está relacionado à formação de carbono pirolítico na superfície, que bloquearia a superfície e, com isso, impede a continuidade do processo de carburação.

LEE *et al.* (1987) estudaram como a razão CH₄/H₂ influencia o valor de área específica do carbetto obtido e na deposição de carbono sobre a superfície. Foi observado que a área específica aumenta à medida que a razão CH₄/H₂ aumenta (60 m²·g⁻¹ para 20 % de CH₄ e 100 m²·g⁻¹ para 100 % de CH₄), no entanto, esse aumento de área também foi acompanhado de um aumento na deposição de carbono pirolítico.

Para a limpeza da superfície, foram estudados dois tipos de tratamento com H₂: um com programação de temperatura e outro isotérmico a 602 °C. Em ambos, foram acompanhadas por cromatografia gasosa a formação de CH₄ e as variações da área específica e quimissorção de CO. Como pode ser visto na Figura 2.12., foi observado, em ambos os casos, que tanto a quimissorção de CO quanto a área específica aumentaram com o passar do tempo (tratamento isotérmico) ou do aumento da temperatura (tratamento por TPR), indicando que o carbono pirolítico bloqueia parte da superfície do carbetto e de seus sítios ativos. Há, no entanto, após o ponto máximo de formação de CH₄, um decréscimo tanto da área específica quanto da quimissorção de CO, principalmente no tratamento por TPR. Resultados de DRX da amostra tratada por TPR indicam que houve perda de carbono carbídico a partir de 927 °C, já que foi identificada formação de Mo metálico, o que pode ser a causa da sinterização observada. No caso do tratamento isotérmico, mesmo com a presença apenas de Mo₂C após o tratamento, a exposição contínua do carbetto à temperatura elevada de tratamento também propiciou a sinterização, mesmo que menos severa do que a observada no tratamento por TPR.

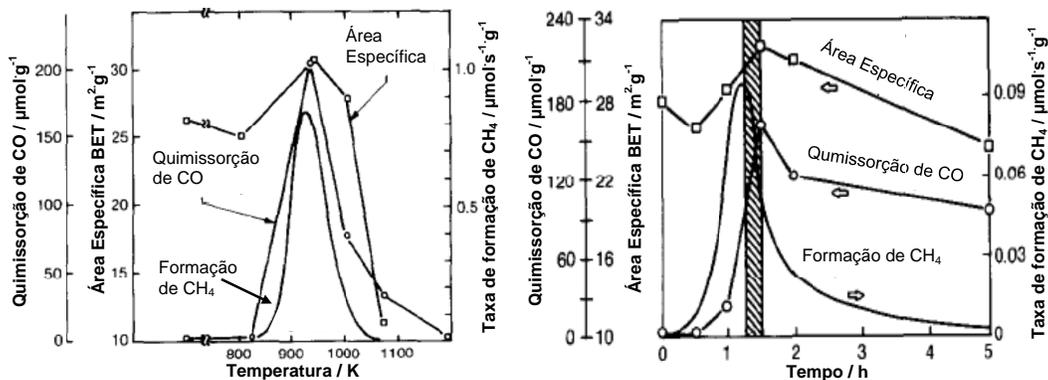


Figura 2.12 – Tratamentos com H₂ puro no Mo₂C com depósitos de carbono superficial e seu efeito na área específica e quimissorção de CO: TRP a uma taxa de 60 °C·h⁻¹ à esquerda e isotérmico a 602 °C à direita (LEE et al., 1987).

Como pode ser visto na Figura 2.12, o tratamento pós-síntese com H₂ também é uma etapa de estudo importante na síntese de carbetos por carburação. O mais importante neste procedimento é determinar condições em que a limpeza seja efetiva o bastante para retirar o carbono pirolítico sem que haja um ataque ao carbono carbídico (aquele diretamente ligado ao metal), o que inevitavelmente leva à formação do metal puro.

IGLESIA *et al.* (1992) obtiveram em seu trabalho um comportamento semelhante ao observado na Figura 2.12 durante a limpeza da superfície do WC. O catalisador foi preparado a partir da carburação direta do WO₃ com uma mistura 80% CH₄/H₂ a 827 °C por 8 horas, sendo observado que o material obtido tinha uma área específica extremamente baixa e não quimissorvida CO. Como a formação de carbono é termodinamicamente favorecida nas condições de síntese empregadas, este resultado sugere uma extensiva formação de carbono pirolítico sobre a superfície. Para retirar o carbono pirolítico, o WC obtido foi submetido a um tratamento isotérmico a 700 °C com H₂, empregando diferentes tempos de tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.8. Como pode ser visto, houve um aumento da área específica e da quimissorção de CO com o aumento do tempo de tratamento e a formação de CH₄, indicando que ocorreu remoção de carbono pirolítico com o tratamento. No entanto, ao empregar um tempo de tratamento maior do que 1 hora, tanto o valor de área como o de quimissorção de CO diminuíram, sugerindo que após esse tempo de tratamento começou a ocorrer uma destruição da estrutura do carbeto.

Tabela 2.8 – Efeito do tratamento isotérmico (700 °C) em H₂ nas propriedades do WC sintetizado por IGLESIA *et al.* (1992).

TEMPO DE TRATAMENTO (h)	ÁREA ESPECÍFICA (m ² ·g ⁻¹)	QUIMISSORÇÃO DE CO (μmol·g ⁻¹)	CARBONO REMOVIDO (monocamadas) ^a
0	8	0	0
0,33	11	29	0,9
0,58	21	100	2,9
0,75	35	201	3,9
1,00	36	234	6,1
2,08	29	184	7,6

^a: quantidade de carbono removida como CH₄, assumindo que uma monocamada equivale a 1,0x10¹⁵ átomos de C / m² e uma área específica de 36 m²·g⁻¹.

Ao carburar NbO₅ com uma mistura 20% (v/v) CH₄/H₂ a 900 °C por 3 horas, TEIXEIRA DA SILVA (1994) observou que o carbetto obtido apresentou um teor de carbono muito acima do estequiométrico, sugerindo uma severa deposição de carbono pirolítico sobre a superfície. Por essa razão, o autor estudou o efeito de tratamentos redutivos (50% (v/v) H₂/He) e oxidativos (10% (v/v) O₂/He) na remoção de carbono da superfície de NbC. O emprego do tratamento redutivo só iniciou a remoção de carbono numa faixa de temperatura muito elevada (900-1100 °C), e por isso a remoção de carbono foi acompanhada de uma diminuição dos valores de área específica e quimissorção de CO. O tratamento oxidativo, por outro lado, foi capaz de remover o carbono em temperaturas mais baixas (400 °C), mas apresentou o inconveniente de oxidar parcialmente a superfície do NbC, conforme observado em análises de XPS do material obtido. Para remover o carbono pirolítico sem perda das propriedades do NbC, foi necessário empregar um tratamento sequencial que consiste na oxidação com uma mistura 0,5% (v/v) O₂/He seguido de redução em H₂ puro.

Como pôde ser visto ao longo desta seção, a técnica de temperatura programada de carburação possibilita a obtenção carbeto com elevados valores de área específica, desde que haja o controle adequado dos diversos parâmetros de síntese. No entanto, esta técnica apresenta o inconveniente de levar à formação de depósitos de carbono pirolítico sobre a superfície do material obtido. Por essa razão, há um interesse em estudar técnicas alternativas que permitam obter carbeto com área específica elevada sem, no entanto, levar à formação de carbono na superfície.

2.2.3. Caso de Estudo: Rota da Guanidina

Dentre os trabalhos apresentados na literatura propondo rotas alternativas de síntese de carbeto de metais de transição com elevada área específica, o método apresentado por Fawzy G. Sherif chama a atenção por propor a síntese de materiais com elevada área específica e sem depósitos de carbono na superfície. Este método, chamado de “rota da guanidina”, consiste basicamente em sintetizar, a partir de uma reação entre um sal de guanidina e um sal do metal desejado, um precursor que, quando decomposto de forma adequada, leva à formação do carbeto.

SHERIF e VREUGDENHIL (1996) estudaram o emprego da rota da guanidina na síntese de W_2C mássico e suportado e a aplicação destes catalisadores nas reações de HDS do tiofeno, isomerização e reforma do n-heptano e hidrogenação da acetonitrila.

Para a síntese do precursor do W_2C mássico, hexacloreto de tungstênio e cloreto de guanidina foram fisicamente misturados e a mistura obtida foi aquecida a 200 °C por 2 horas em atmosfera inerte. No caso do catalisador $W_2C/SiC/Al_2O_3$, o precursor foi preparado pela mistura do suporte com material composto de uma mistura a 100 °C do cloreto de guanidina e hexacloreto de tungstênio. Para o precursor do catalisador W_2C / zeólita Y, a zeólita foi impregnada com uma solução feita a partir da dissolução do cloreto de guanidina em etanol absoluto e posterior adição lenta do hexacloreto de tungstênio, mantendo a mistura sob agitação e resfriamento até a dissolução de todo o sal. A zeólita impregnada foi então seca a 120 °C em atmosfera inerte. Em todos os casos, as massas de cada reagente foram empregadas de modo a obter uma razão de 3 átomos de C (cloreto de guanidina) para cada átomo de W (hexacloreto de tungstênio). Segundo os autores, o controle dessa razão durante a síntese é necessária porque, para razões C:W inferiores a 3:1 são obtidas outras fases cristalinas (W, WC e WC_{1-x}) juntamente com a fase W_2C .

Os catalisadores foram obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores em nitrogênio a 750 °C por 2 horas, aplicando uma taxa de aquecimento de 70 °C·h⁻¹. Em todos os casos, as amostras foram caracterizadas por DRX e fisissorção de N₂. Os difratogramas obtidos apresentaram os picos de difração característicos da estrutura W_2C e os valores de área específica obtidos são apresentadas na Tabela 2.9. Como pode ser visto, mesmo o carbeto mássico apresentou um valor de área específica elevada, mostrando que esse método de síntese propicia a obtenção de materiais adequados para aplicação em catálise.

Tabela 2.9 – Áreas específicas dos catalisadores preparados por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) empregando a rota da guanidina.

CATALISADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m ² .g ⁻¹)	
	Catalisador	Suporte
W ₂ C	122	-
W ₂ C/SiC/Al ₂ O ₃	142	147
W ₂ C/zeólitaY	454 ^a	550 ^a

^a: áreas de superfície de Langmuir.

O catalisador mássico foi ainda analisado por quimissorção de CO e o teor de carbono foi quantificado. O W₂C quimissorveu 100 μmol.g⁻¹ e apresentou teor de carbono entre 2,8-3,0 % m/m, valor ligeiramente abaixo do teor teórico (3,16 % m/m).

Todos os testes catalíticos foram realizados em um micro-reator de aço inox utilizando uma vazão de H₂ de 7 μmol.s⁻¹ a 350 °C e pressão atmosférica. Os catalisadores se mostraram ativos em todas as reações avaliadas, mas um fato que chama atenção é que os catalisadores foram todos submetidos a um procedimento de ativação de H₂ por 16 horas a 500 °C antes dos testes. Este fato é particularmente estranho porque, além do catalisador ter apresentado capacidade de quimissorver CO, os autores relatam que os carbetos obtidos se mostraram pirofóricos ao serem expostos em ar à temperatura ambiente (formação de W₂CO, identificada por DRX), ou seja, a não ser que as medidas de quimissorção de CO e da exposição ao ar só terem sido feitos após a ativação em H₂, esses materiais já teriam uma superfície ativa e não precisariam, portanto, de um procedimento de ativação.

Como não foi apresentado nenhum resultado de análise da superfície do catalisador obtido, como, por exemplo, XPS para determinar a composição da superfície e espécies presentes, o único resultado do trabalho que pode ser apontado como indício de que esses carbetos não apresentam depósitos de carbono é o fato de a análise elementar mostrar que o teor de carbono é ligeiramente inferior ao estequiométrico (a quimissorção de CO só indica que a superfície não está totalmente recoberta). Se por um lado os dados de quimissorção de CO e análise elementar aparecem como indicativos de que essa metodologia de síntese realmente permite a obtenção de materiais sem formação de carbono pirolítico, por outro a necessidade de um procedimento de ativação da superfície, ainda mais considerando o longo tempo e

a temperatura de tratamento relativamente elevada, abrem margem para o questionamento de até que ponto a superfície está realmente “limpa”.

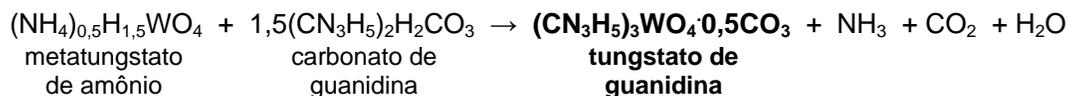
Além desta dúvida, a síntese desses materiais apresenta um ponto negativo. Como tanto a fonte de carbono quanto a de tungstênio são cloradas, essa rota apresenta o inconveniente de formar HCl durante a decomposição do precursor. Segundo os autores, a formação do carbetos ocorre de acordo com a equação geral:



Além deste trabalho, há na literatura uma patente sobre a síntese de um “novo precursor” para preparação de carbetos de metais de transição a partir da rota da guanidina (SHERIF, 1995). Em um aspecto mais geral, este precursor é relatado como sendo um material solúvel em água composto de: (i) um cátion contendo átomos de nitrogênio ligado a hidrogênio com alta proporção N:C e (ii) um ânion contendo átomos de oxigênio ligado a metal, de modo a que o produto resultante da sua decomposição seja o carbetos metálico e os subprodutos compreendam amônia e dióxido de carbono. Além disso, por ser esse precursor um material solúvel em água, ele pode ser usado na síntese de catalisadores suportados por técnicas simples como, por exemplo, impregnação seca.

Na patente, o carbonato de guanidina é apresentado como um material que apresenta apenas 20 % de carbono e atende os requisitos necessários ao material que deve ser usado como fonte de carbono. Aqui, uma diferença significativa em relação à síntese apresentada por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) é que, como nem a fonte de metal nem a fonte de carbono são compostos clorados, não há formação de HCl durante a decomposição do precursor.

Na patente, foi estudada como exemplo a síntese do precursor do W_2C empregando o metatungstato de amônio como fonte de metal e o carbonato de guanidina como fonte de carbono. Foi proposto que síntese do precursor ocorre de acordo com a reação (não balanceada):



A escolha do metatungstato de amônio como fonte de tungstênio é um fato a ser discutido. O paratungstato de amônio é um reagente de composição química muito próxima à do metatungstato e que custa muito menos (aproximadamente 1/3 do valor), então não fica claro porque usar um reagente muito mais caro se a exigência para um material ser usado como fonte de metal nessa rota de síntese é apenas conter ligações oxigênio-metal.

A síntese do precursor foi realizada a partir da mistura física dos dois reagentes, empregando a razão de 3 átomos de carbono para 1 átomo de tungstênio, seguida do aquecimento dessa mistura numa temperatura entre 100-200 °C por 5 horas, resultando na formação do tungstato de guanidina (precursor do carbeto de tungstênio). É relatado que o difratograma do precursor é diferente dos difratogramas dos reagentes empregados, fato que, juntamente com os resultados apresentados na Tabela 2.10, é usado para mostrar que o material obtido se trata de um novo composto, e não apenas de uma mistura física dos reagentes.

Tabela 2.10 – Propriedades dos reagentes e do precursor preparado pela rota da guanidina empregando uma razão C:W igual a 3:1 (SHERIF, 1995).

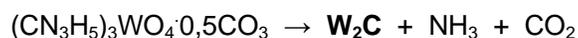
	PRECURSOR	METATUNGSTATO DE AMÔNIO	CARBONATO DE GUANIDINA
Temperatura de fusão / decomposição (°C)	226-228	> 300	> 300

Análise Elementar			
W (%)	41,3	72,6	-
C (%)	9,7	-	20,0
H (%)	3,9	1,2	6,7
N (%)	26,9	2,7	46,6

Solubilidade em H ₂ O	solúvel	solúvel	solúvel

pH em solução (aq.)	9	2	12

Para a síntese do W₂C, é proposto que a decomposição do precursor ocorre segundo a equação geral (não balanceada):



Como exemplo, o precursor obtido foi decomposto em N_2 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. O material obtido foi caracterizado por DRX e os ângulos de difração observados são apresentados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Ângulos de difração do produto da decomposição térmica a $750\text{ }^\circ\text{C}$ do precursor preparado pela rota da guanidina com razão C:W igual a 3:1 (SHERIF, 1995).

ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2θ)	INTENSIDADE RELATIVA
34,550	22,92
38,000	23,64
39,600	100,00
40,400	45,08
52,350	13,98
58,350	8,79
61,950	15,84

Apesar de o autor reportar que o produto obtido é predominantemente W_2C e que a razão 3:1 é a ideal para síntese do W_2C , os picos de difração presentes em $40,40^\circ$ (45,08 %) e $58,35^\circ$ (8,79 %) são característicos de W metálico, o que indica que o produto obtido trata-se de uma mistura $W_2C + W$ ao invés de W_2C puro.

Na síntese com precursores clorados realizada por SHERIF e VREUGDENHIL (1996), foi empregada a mesma razão C:W e as mesmas condições de síntese, e apenas a fase W_2C foi identificada por DRX. Essa diferença mostra que a mudança das fontes de metal e carbono alteraram as características do produto obtido ao final da decomposição. Assim sendo, o valor da área específica do carbetto preparado a partir do carbonato de guanidina e metatungstato de amônio pode ser diferente da apresentada na Tabela 2.9 para o carbetto mássico. Como o valor da área específica do catalisador preparado na patente não foi determinada, não há evidência neste trabalho de que seja realmente elevada.

O material foi analisado por termogravimetria em presença de ar, apresentando um aumento de massa de 22 % ao aumentar a temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ até $800\text{ }^\circ\text{C}$. O ganho de massa observado corresponde ao calculado para a transformação $W_2C \rightarrow WO_3$. Este resultado, no entanto, não pode ser usado como indício de que não houve formação de excesso de carbono (carbono pirolítico) porque, como pode ser

observado pelos resultados de DRX, o material obtido se trata na verdade de uma mistura W_2C+W .

O desempenho do catalisador foi avaliado na reação de isomerização do n-heptano. Depois de 3 horas de reação a 350 °C, atingiu-se o estado estacionário e observou-se uma conversão de 20 % com 91 % de seletividade em isômeros. Mais uma vez, o catalisador foi previamente ativado em fluxo de H_2 (4 horas a 500 °C), e não é explicado o porquê deste procedimento.

É relatado neste trabalho que devem ser empregadas razões C:W iguais ou superiores a 3:1, sendo esta a razão ideal a ser utilizada. É dito que, com razões mais baixas, fases diferentes da W_2C são formadas e, para exemplificar isso, um precursor é preparado com razão 2:1 e decomposto nas mesmas condições. O material obtido, segundo o autor, apresenta grande quantidade de material amorfo e os picos identificados por DRX são característicos do WN ou WC. Além disso, resultados de análise termogravimétrica entre 150-900 °C em ar apresentaram um ganho de massa de apenas 10 %, o que foi considerado como indício da presença de uma quantidade significativa de WO_3 no produto da decomposição térmica.

Apesar de este resultado justificar a afirmação de que razões inferiores a 3:1 não devem ser empregadas, o fato de não terem sido apresentados resultados de sínteses empregando razões superiores deixa a lacuna de porque a razão 3:1 é preferível em relação a razões superiores. Além disso, o fato do precursor preparado com essa razão ter gerado uma mistura de W_2C com W metálico é um indício de que a quantidade de carbono nesse caso pode ter sido insuficiente para formar a fase W_2C isoladamente.

Como pôde ser visto, alguns dos resultados apresentados nesta seção colocam a rota da guanidina como um método de síntese promissor para a síntese de carbetos de metais de transição com elevados valores de área específica. No entanto, existem lacunas no que diz respeito à afirmação de que esse método produz materiais livres de carbono polimérico na superfície, que é uma das grandes diferenças desse método em relação a outros tradicionalmente empregados. Além disso, não foi mostrado em nenhum dos dois trabalhos apresentados como as variáveis de síntese (razões C:W superiores a 3:1, temperatura de decomposição, tempo de decomposição, taxa de aquecimento e velocidade espacial) afetam as características químicas e texturais dos materiais obtidos.

2.3. Carbeto de Tungstênio (W_2C)

No sistema W-C, três fases referentes a carbeto são observadas. A fase WC possui estrutura hexagonal simples (*hex*) e apresenta uma composição que se desvia muito pouco da estequiométrica, em contraste aos carbetos com estrutura cúbica que existem numa ampla faixa de composição (MC_x , onde $1 < x < 0,5$). O W_2C tem uma estrutura hexagonal compacta (*hcp*) de subcamadas de metal com átomos de carbono preenchendo parcialmente os interstícios octaédricos. A terceira fase, WC_{1-x} , é estável numa faixa de temperatura muito pequena a altas temperaturas e apresenta uma estrutura cúbica de face centrada (*fcc*), onde $x \cong 0,4$ e as subcamadas intersticiais são parcialmente preenchidas por carbono (FERNANDES e SENOS, 2011). O diagrama de fases do sistema W-C é apresentado na Figura 2.13.

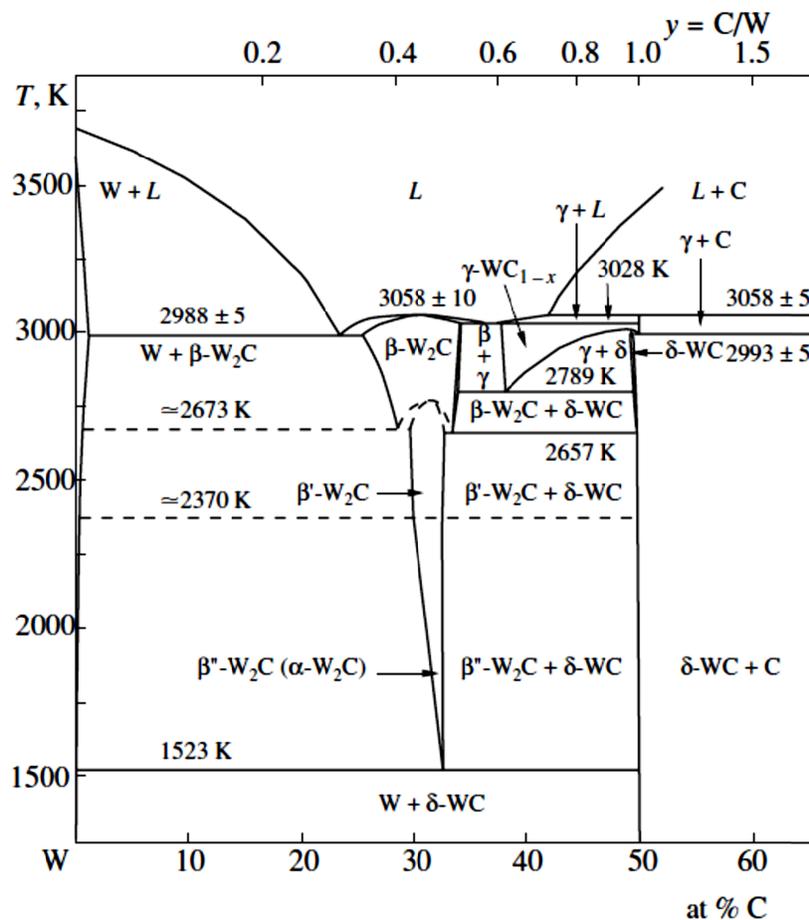


Figura 2.13 – Diagrama de fases do sistema W-C (KURLOV e GUSEV, 2006).

O W_2C é originado da reação eutética entre W elementar e WC a 1250 °C, funde a aproximadamente 2758 °C e forma fusões eutéticas com solução de W sólido a 2215 °C e com WC_{1-x} a aproximadamente 2715 °C. Este cristaliza em três tipos de estruturas: PbO_2 , Fe_2N e CdI_2 , denotadas respectivamente como β , β' e β'' na Figura 2.13 (FERNANDES e SENOS, 2011).

Nos métodos de síntese de catalisadores, o W_2C muitas vezes aparece como intermediário na síntese do WC, a exemplo do que foi observado nos trabalhos de GIRAUDON *et al.* (2000) e CAHEN *et al.* (2008). No primeiro, a carburação do WO_3 em mistura CH_4/H_2 levou a uma série de transformações onde o óxido foi reduzido até o estado metálico e a difusão do carbono dentro do sólido formou inicialmente a fase W_2C e, com a continuidade do processo, a fase WC. Já no segundo, onde a fonte de W foi inserida numa matriz de carbono, a formação do W_2C foi observada a 700 °C com uma pequena quantidade da fase WC e o aumento da temperatura até 900 °C levou ao desaparecimento da mesma.

Nos últimos anos, as propriedades do W_2C e materiais correlacionados têm chamado a atenção dos pesquisadores, a exemplo da dureza e resistência abrasiva das ligas $W_2C-(Co,Ni)$, do efeito positivo de aditivos de W_2C nas propriedades de compósitos e revestimentos de WC/M e do comportamento catalítico do W_2C (SUETIN *et al.*, 2008).

Em catálise, o emprego do W_2C tem sido estudado em diferentes reações, tais como hidrogenação de CO (KOJIMA *et al.*, 1985), decomposição de metanol (ORITA *et al.*, 1986), isomerização de alcanos (RIBEIRO *et al.*, 1991 a, 1991 b; IGLESIA *et al.*, 1991), hidrogenólise de hexanos (HEMMING *et al.*, 1997), hidrodessalogenação (OXLEY *et al.*, 2004), hidrodessnitrogenação (SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 a) e hidrodessulfurização (SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 b). Outra aplicação na qual este material apresentou resultados satisfatórios foi como catalisador de micropropulsor de satélites (RODRIGUES *et al.*, 1997). Em estudos mais recentes, o W_2C tem sido avaliado para aplicações eletrocatalise, sendo encontrado na literatura tanto trabalhos de caracterização deste como eletrocatalisador (ZELLNERA e CHEN, 2005; NAGAI *et al.*, 2007) quanto da sua aplicação em reações como eletro-oxidação do metanol (GANESAN e LEE, 2005; JOO *et al.*, 2008), evolução catódica do hidrogênio a partir da água (HAM *et al.*, 2008) e redução do oxigênio (WANG *et al.*, 2009).

2.4. Aplicação de Carbetos em Reações de HDS

Como foi mostrado na seção 2.1, carbetos de metais de transição apresentam características que tornam atrativa a sua aplicação em catálise. Desde que LEVY e BOUDART (1973) identificaram o comportamento de metal nobre apresentado pelo WC, houve um aumento no número de trabalhos envolvendo a aplicação desses materiais como catalisadores em diversas reações químicas. Inicialmente, essa atratividade era limitada pela baixa área específica alcançada com os métodos de síntese até então empregados, no entanto, a partir do desenvolvimento dos métodos apresentados nas seções 2.2.1.2. e 2.2.2, essa barreira foi vencida. Na Tabela 2.12 são apresentados alguns exemplos de aplicação de carbetos em diferentes reações.

Tabela 2.12 – Aplicação de carbetos como catalisadores em diferentes reações.

REFERÊNCIA	CATALISADOR	REAÇÃO
KOJIMA <i>et al.</i> (1985)	WC, W ₂ C	Hidrogenação de CO
ORITA <i>et al.</i> (1986)	TiC, TaC, Mo ₂ C, WC, W ₂ C	Decomposição de metanol
IGLESIA <i>et al.</i> (1991)	WC, W ₂ C	Isomerização de alcanos
TEIXEIRA DA SILVA (1994)	NbC	Hidrotratamento
HYEON <i>et al.</i> (1996)	Mo ₂ C	Desidrogenação de ciclohexano
HEMMING <i>et al.</i> (1997)	WC, W ₂ C	Hidrogenólise de hexanos
SANTOS <i>et al.</i> (2002)	WC	Decomposição de hidrazina
OXLEY <i>et al.</i> (2004)	Mo ₂ C, W ₂ C	Hidrodessalogenação
SZYMAŃSKA-KOLASA <i>et al.</i> , (2007 a)	Mo ₂ C, W ₂ C	Hidrodessnitrogenação de carbazol
SZYMAŃSKA-KOLASA <i>et al.</i> , (2007 b)	Mo ₂ C, W ₂ C	Hidrodessulfurização de dibenzotiofeno
PANSARE <i>et al.</i> (2007)	WC	Decomposição de amônia
TOSSI <i>et al.</i> (2009)	Mo ₂ C/ZSM-5, W ₂ C/ZSM-5	Conversão de n-heptano a GLP e aromáticos
SOUSA <i>et al.</i> (2009)	Mo ₂ C suportado	Hidrotratamento de óleo de girassol

Dentre as várias reações listadas na Tabela 2.12, a hidrodessulfurização (HDS) é aquela na qual o petróleo e suas frações reagem cataliticamente com o hidrogênio para remoção de heteroátomos de enxofre, o qual é particularmente conhecido por ser um veneno para uma grande gama de catalisadores. O efeito negativo do enxofre sobre catalisadores fica evidente em trabalhos como os de DHANDAPANI *et al.* (1998) e DA COSTA *et al.* (2003), nos quais carbetos têm seu desempenho comparado ao de metais nobres na presença de enxofre.

DHANDAPANI *et al.* (1998) estudaram o desempenho do β - Mo_2C e $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de hidrogenação do cumeno e avaliaram como a adição de enxofre e oxigênio afetavam o desempenho dos catalisadores. Para isso, dibenzotiofeno (fonte de enxofre), e benzofurano (fonte de oxigênio) foram adicionados em diferentes concentrações a uma carga de 5 % de cumeno em tetradecano. Essa carga foi alimentada a uma vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ao reator, que estava pressurizado a 51 bar e era alimentado com uma vazão de H_2 de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (CNTP). A quantidade empregada de cada catalisador foi selecionada de modo a corresponder a uma quimissorção de $70 \mu\text{mol}$ de CO para o Mo_2C e $35 \mu\text{mol}$ de CO para o $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O efeito da adição de enxofre sobre a atividade de cada um dos catalisadores é apresentado na Figura 2.14.

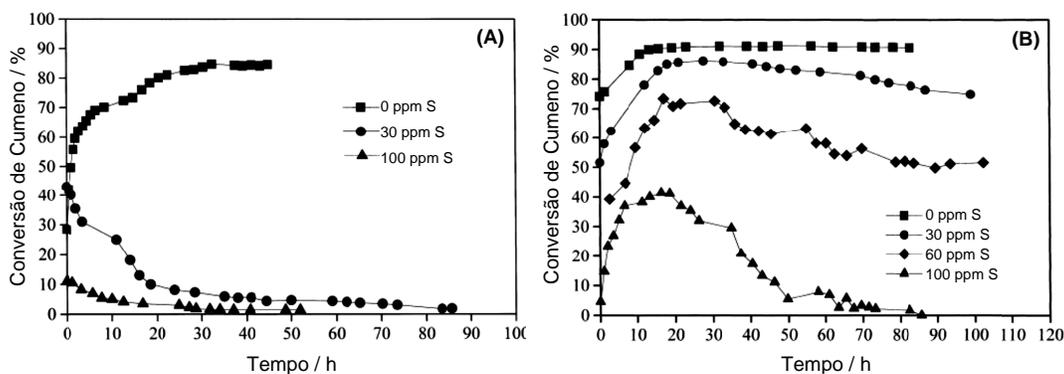


Figura 2.14 – Efeito da adição de enxofre (dibenzotiofeno) em diferentes concentrações na conversão de hidrogenação de cumeno sobre $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e Mo_2C (B) no trabalho de DHANDAPANI *et al.*, 1998.

Como pode ser visto, na ausência de enxofre a conversão dos catalisadores é semelhante, mas isso muda completamente quando este é adicionado. Enquanto o Mo_2C mantém elevados níveis de conversão mesmo na presença de 30-60 % ppm de S, o $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desativa completamente já com 30 ppm de S. Análises de DRX mostraram que a estrutura mássica do Mo_2C não foi alterada após a reação, no entanto análises de XPS indicaram que houve formação de um carbosulfeto na

superfície. Resultados adicionais indicaram que o MoS_2 não é ativo para a reação de hidrogenação do cumeno, mas que o Mo_2C é ativo para ambas as reações. Estes resultados mostraram que, na presença de S, ocorre simultaneamente hidrogenação e hidrodesulfurização sobre o Mo_2C , sem a perda de atividade acentuada observada para o catalisador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

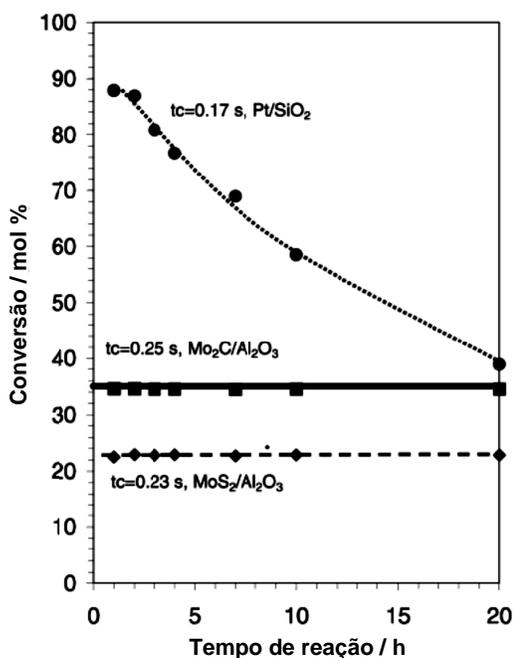


Figura 2.15 – Conversão de 4,6-DMDBT em função do tempo de reação sobre Pt/SiO_2 , $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DA COSTA *et al.*, 2003).

na Figura 2.15, o catalisador à base de Pt tem uma conversão inicial muito superior à do carbeto e do sulfeto, mas apresenta uma queda da conversão bastante acentuada em função do tempo de reação, mostrando o efeito do S como veneno. Já o Mo_2C , por outro lado, mesmo apresentando uma conversão inicial bem inferior à apresentada pelo Pt/SiO_2 , manteve-se sem alteração mesmo após 20 horas de reação, mostrando a resistência desses catalisadores para a reação de HDS.

A escolha de uma molécula altamente refratária como o 4,6-DMDBT no trabalho de DA COSTA *et al.* (2003) não foi aleatória. Segundo trabalhos apresentados na literatura, os catalisadores convencionais empregados em reações de HDS ($\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) são menos eficientes para sistemas com baixos teores de S para compostos refratários. Por essa razão, há um interesse de se desenvolver novos catalisadores que apresentem um melhor desempenho que os

DA COSTA *et al.* (2003) estudaram a reação de HDS do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) sobre $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 1% Pt/SiO_2 . A reação foi realizada a 340 °C e 40 bar, sendo utilizada como carga uma mistura de 4,6-DMDBT em decalina. As pressões parciais empregadas nos testes catalíticos foram: 0,01 bar de 4,6-DMDBT, 8,88 bar decalina e 31,11 bar de H_2 (relação $Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{carga}}$ igual a 500).

Ao comparar o desempenho dos 3 catalisadores, foi observado que não apenas os mecanismos de reação são diferentes para cada catalisador, mas principalmente que a conversão do 4,6-DMDBT em função do tempo de reação é diferente. Como pode ser visto

catalisadores comerciais nessas condições, e os carbetos de metais de transição surgem como uma alternativa promissora.

Um trabalho que retrata bem este efeito foi realizado por DA COSTA *et al.* (2005). Além de realizar testes com 4,6-DMDBT, foi analisado também o desempenho catalítico em cargas de alimentação real contendo baixos teores de S (HDS) e N (HDN), empregando para isso $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovido com Ni e P e comparando o desempenho desses com catalisadores comerciais $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dentre os resultados obtidos neste trabalho, os mais interessantes foram os obtidos com as cargas reais de alimentação, pois, segundo os autores, para os teores estudados (0-50 ppm), apenas os compostos mais refratários permanecem.

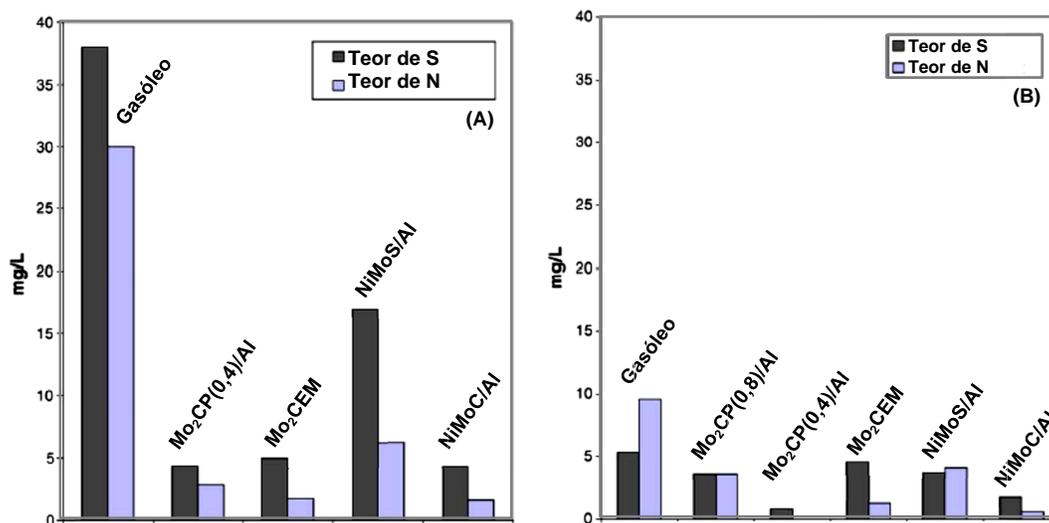


Figura 2.16 – Teores de S e N na alimentação e nos gasóleos hidrogenados depois de 20 h de corrida a 340 °C para os gasóleos contendo: 47 ppm de S (A) e 0,05 wt. ppm S (B) (DA COSTA *et al.*, 2005).

Como pode ser visto na Figura 2.16, para a carga contendo 47 ppm de S, todos os carbetos avaliados apresentaram um melhor desempenho na remoção de tanto de S como de N do que o catalisador comercial (NiMoS/Al), e apesar dessa diferença ser menos acentuada com a diminuição da concentração de enxofre, foi possível observar que os catalisadores promovidos com 0,4 % de P e com Ni apresentaram melhores desempenhos que o catalisador comercial.

RAMANATHAN e OYAMA (1995), estudaram o emprego de diferentes carbetos e nitretos preparados por carburação e nitretação de seus respectivos óxidos nas reações de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno, hidrodessnitrogenação (HDN) da quinolina e hidrodessoxigenação (HDO) do benzofurano. Para os testes, foram empregadas vazões de líquido de $5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, vazões de gás de $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,

velocidade espacial volumétrica de 5 h^{-1} a $340 \text{ }^\circ\text{C}$ e 31 bar. A carga utilizada consistia numa mistura 3000 ppm de S, 2000 ppm de N, 500 ppm de O e 20 % de aromáticos (tetraléina) em tetradecano. O resultado da caracterização dos catalisadores é apresentado na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Área específica e quimissorção de CO dos catalisadores avaliados por RAMANATHAN e OYAMA (1995).

CATALISADOR	S_g ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Quimissorção de CO ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
NiMo/Al ₂ O ₃	160	718 ^a
Mo ₂ C	42	99
WC	32	30
Mo ₂ N	80	205
NbC	42	28
VC	20	100
VN	60	62
TiN	28	68

^a: átomos de O da quimissorção de O₂.

Neste trabalho foi observado que o Mo₂C tem um desempenho para HDN no estado estacionário superior à do catalisador comercial e que o WC apresentou um valor muito próximo ao do primeiro, enquanto o VC apresentou um desempenho para HDO muito próximo ao do catalisador comercial. Para o desempenho em HDS, o catalisador comercial apresentou o melhor resultado, seguido do Mo₂C e do WC, como pode ser visto na Figura 2.17.

Nota-se nas reações de HDS e HDN que o catalisador que apresentou melhor desempenho depois do Mo₂C foi o WC e que, além disso, a fase W₂C não foi avaliada neste trabalho. Neste sentido, trabalhos mais recentes da literatura indicam que a fase W₂C pode ter um desempenho melhor que a fase WC para reações de HDS, a exemplo dos trabalhos de LIANG *et al.* (2003) e SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.* (2007 b).

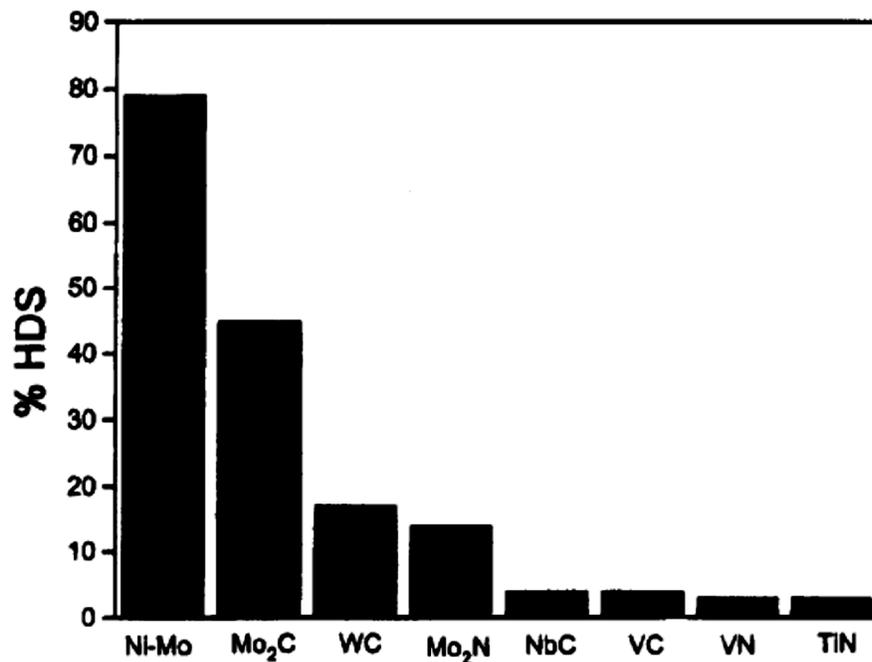


Figura 2.17 – Desempenho para a reação de HDS do dibenzotiofeno a 340 °C e 31 bar em estado estacionário de diferentes carbetos, nitretos e de um catalisador comercial tipo NiMo/Al₂O₃ (RAMANATHAN e OYAMA, 1995).

Como relatado na seção 2.2.1.2., no trabalho de LIANG *et al.* (2003) foi estudada a síntese de carbetos de tungstênio, particularmente a fase W₂C, a partir da impregnação de HSAC com paratungstato de amônio e posterior tratamento com H₂ para a obtenção de carbetos com elevada área específica. Além do estudo da síntese desse material, o mesmo foi avaliado como adsorvente de tiofeno, a fim de aplicá-lo como adsorvente de enxofre em óleo combustível. Para isso, foram preparadas amostras de HSAC, W/HSAC, W₂C/HSAC e WC/HSAC e cada uma delas foi avaliada em um reator de leito fixo. Anteriormente ao teste de adsorção, as amostras de carbeto foram novamente tratadas em H₂ por 2 h para remoção de contaminantes. Uma solução de heptano contendo tiofeno (740 ng de S / mL) foi passada pelo reator a temperatura e pressão ambiente com uma vazão de 3 mL·h⁻¹, sendo utilizada uma massa de adsorvente de 0,1840 g. O teor de enxofre no efluente foi analisado a cada 30 minutos. O resultado do teste de adsorção é apresentado na Figura 2.18.

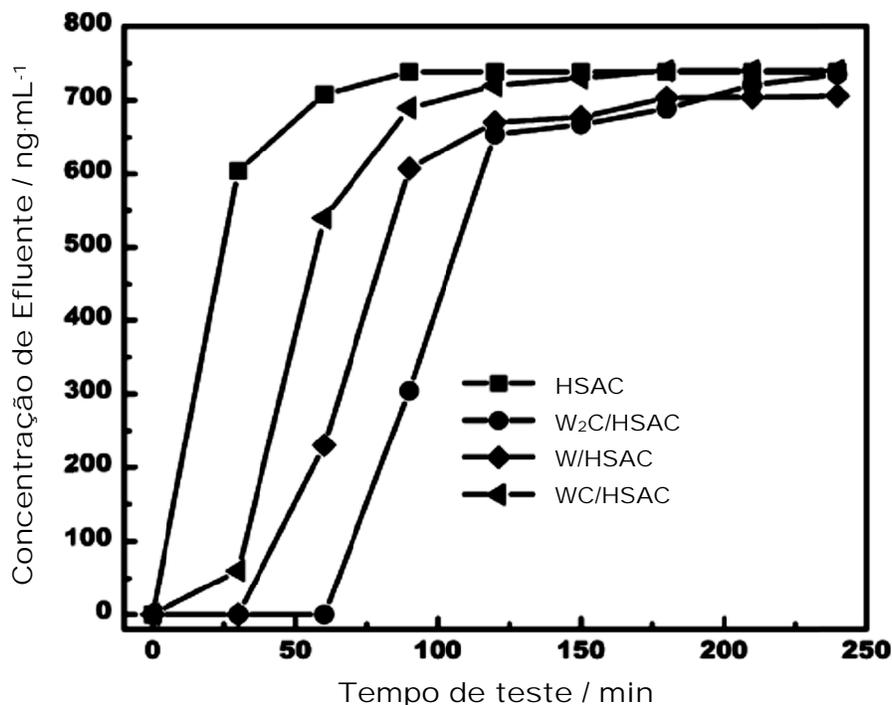


Figura 2.18 – Teste de adsorção de enxofre em HSAC, W/HSAC, W₂C/HSAC e WC/HSAC (LIANG *et al.*, 2003).

Foi observado que a capacidade de adsorção de tiofeno varia de acordo com o material empregado. Como o HSAC satura rapidamente, fica claro que a capacidade de adsorção de tiofeno desse material é baixa, podendo-se atribuir a capacidade de adsorção dos demais materiais às estruturas cristalinas formadas e não ao HSAC. A capacidade de adsorção aumentou na ordem HSCA \ll WC/HSAC $<$ W/HSAC $<$ W₂C/HSAC, o que mostra que a fase W₂C é a que melhor adsorve tiofeno. Além disso, foi observado que o tratamento do adsorvente com H₂ a 800 °C por 2 horas regenera totalmente o material após a saturação.

No trabalho de SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.* (2007 b), Mo₂C e W₂C preparados a partir da carburação direta dos respectivos óxidos com uma mistura 10% (v/v) CH₄/H₂ foram avaliados cataliticamente na reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT). Os carbetos obtidos apresentaram valores de área específica de respectivamente 33 m²·g⁻¹ e 13 m²·g⁻¹ e capacidades de quimissorção de 142 μmol·g⁻¹ e 70 μmol·g⁻¹.

Para a realização dos testes catalíticos, foram empregados 0,6 g de catalisador misturados uma quantidade de carburundum (SiC) mantendo uma razão de 1 de catalisador para 5 de SiC, uma carga que consiste em 1,5 % (m/m) de DBT diluído em decalina e uma vazão de H₂ entre 30-360 mL·min⁻¹. O estudo cinético foi realizado a

uma pressão de 60 bar, 430 °C, empregando uma relação Q_{H_2}/Q_{carga} igual a 600 e tempos de contato (t_c) variando entre 0,07-0,8 s. O tempo de contato é definido como: t_c (s) = volume de catalisador (mL)/(vazão de H_2 + vazão de carga) ($mL \cdot s^{-1}$). As possíveis rotas de reação são apresentadas na Figura 2.19 e os resultados obtidos na Tabela 2.14.

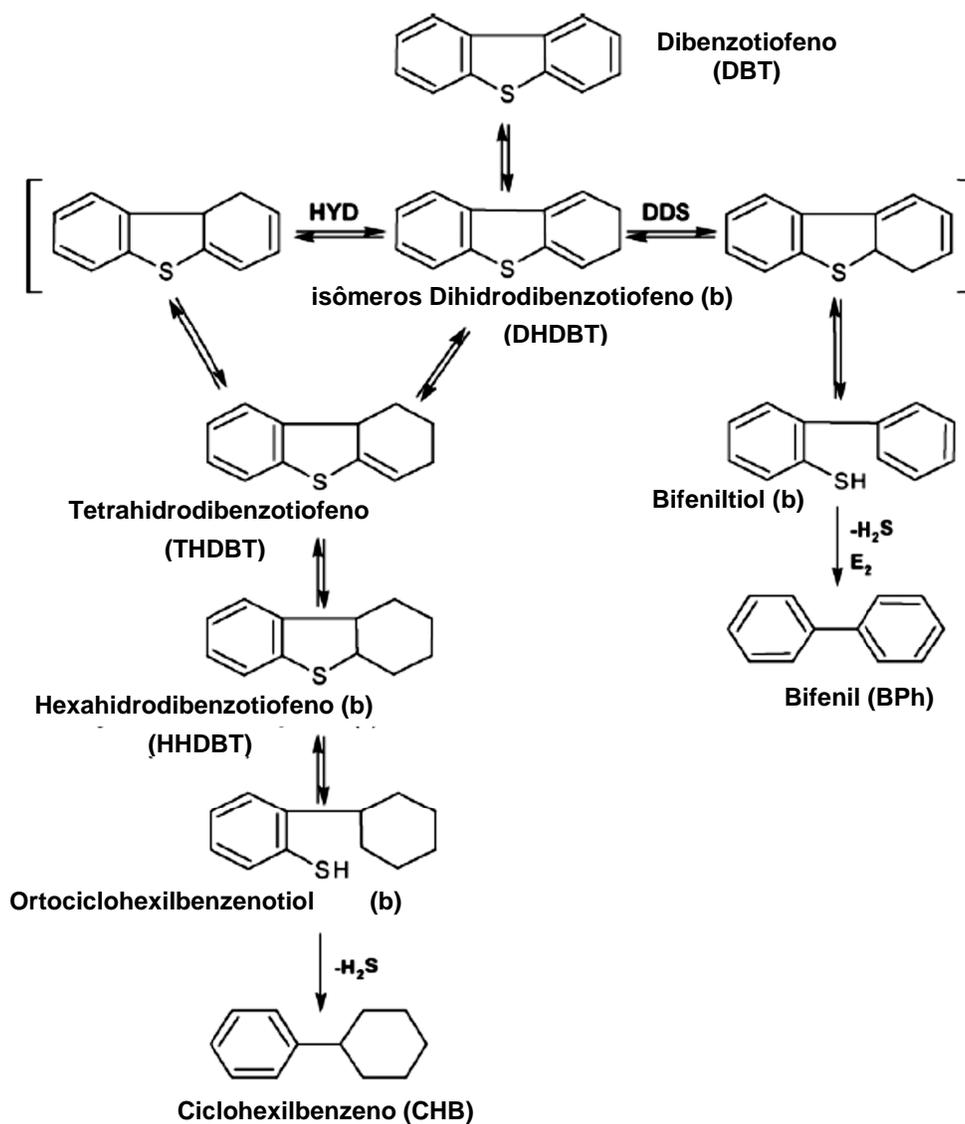


Figura 2.18 – Possíveis rotas da reação de HDS do DBT sobre Mo_2C e W_2C . “(b)” denota produtos contendo S que não foram detectados (SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 b).

Tabela 2.14 – Distribuição dos intermediários e produtos da reação de HDS do DBT sobre Mo₂C e W₂C a 340 °C e 60 bar (SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 b).

	MOL (%)	
	Mo ₂ C (t _c = 0,27 s)	W ₂ C (t _c = 0,53 s)
1- Composto contendo S: <i>THDBT</i>	5	4
2- Dessulfurização direta (DDS): <i>BPh</i>	38	25
3- Hidrogenação (HYD): <i>CHB</i>	19	35

CONVERSÃO DBT (%): 1 + 2 + 3	62	64
HDS (%): 2 + 3	57	60

Como pode ser visto, tanto a conversão de DBT quando o desempenho para a reação de HDS dos dois catalisadores são muito próximos, o que indica que realmente o W₂C tem uma atividade catalítica semelhante à Mo₂C para a reação de HDS. Levando-se em conta a atividade por massa, o Mo₂C é mais ativo que o W₂C, pois a massa necessária de Mo₂C para obter um resultado semelhante ao do W₂C é praticamente a metade da massa empregada de W₂C (ver a definição de t_c e considerar mesmas vazões de líquido e gás). Por outro lado, levando em conta a atividade por superfície exposta, o catalisador que se mostra mais ativo é o W₂C já que o seu valor de área específica dele é bem menor que o do Mo₂C. Além disso, o fato do W₂C ter seguido preferencialmente a rota de hidrogenação enquanto que o Mo₂C seguiu predominantemente a rota de dessulfurização direta mostra que o primeiro tem propriedades hydrogenantes mais fortes que o segundo.

Com o que foi apresentado nessa seção, fica evidente que os carbetos de metais de transição são catalisadores adequados para aplicação em reações de HDS e que, dentre os carbetos avaliados para esse tipo de reação, o W₂C aparece com uma alternativa atrativa.

CAPÍTULO 3

– *Materiais e Métodos* –

3.1. Materiais Utilizados

Para a realização do presente trabalho, foram utilizados os materiais listados a seguir.

3.1.1. Gases

- Ar sintético (99,995 % de pureza, Linde);
- Hélio (99,995 % de pureza, Linde);
- Hidrogênio (99,995 % de pureza, Linde);
- Metano (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 0,5 % (v/v) O₂/He (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 30 % (v/v) N₂/He (99,995 % de pureza, Linde);
- Mistura 5,0 % (v/v) CO/He (99,995 % de pureza, Linde);
- Nitrogênio (99,995 % de pureza, Linde).

3.1.2. Reagentes

- Carbonato de guanidina - (CN₃H₅)₂H₂CO₃ (99 % puro, Acros Organics);
- Hexadecano - CH₃(CH₂)₁₄CH₃ (99,0 % puro, Tedia);
- Metatungstato de amônio - (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₁·xH₂O (99,99 % puro, Aldrich Chemistry);
- Óxido de Tungstênio(VI) - WO₃ (99+ % puro, Aldrich Chemistry);
- Paratungstato de amônio - (NH₄)₁₀H₂W₁₂O₄₂·xH₂O (99,99 % puro, Aldrich Chemistry);

- Tiofeno - C₄H₄S (>=99 % puro, Aldrich Chemistry).

3.1.3. Padrões Cromatográficos

- Isobuteno;
- Mistura 1-buteno – butano;
- 1-buteno.

3.2. Síntese dos Catalisadores

3.2.1. Unidades Experimentais

As diversas sínteses realizadas ao longo desse trabalho foram feitas em duas unidades experimentais.

3.2.1.1. Unidade de Decomposição

A unidade de decomposição foi utilizada nas sínteses cujo objetivo era apenas a identificação das fases cristalinas obtidas (sínteses para posterior avaliação *ex situ* por difração de raios-X) e também na preparação dos precursores pré-decompostos utilizados nas sínteses *in situ*. Uma representação esquemática e uma foto da unidade são apresentadas na Figura 3.1.

A unidade é composta de 3 linhas em paralelo, o que permite que sejam feitas até 3 decomposições simultaneamente. Como a alimentação de gases é comum às 3 linhas, a restrição para o seu uso simultâneo é apenas que o gás utilizado seja o mesmo. A seleção do gás de operação (He para as decomposições ou mistura 0,5 % (v/v) O₂/He para as passivações) era efetuada através do posicionamento adequado de uma válvula de três vias, enquanto a vazão de cada linha era ajustada por uma válvula micrométrica.

Para o aquecimento e controle de temperatura, cada linha é dotada de um forno ligado a um programador/controlador de temperatura (Therma, 2 deles modelo TH2031P e um modelo TH90DP).

Foram utilizados nos testes microreatores tubulares em “U” de quartzo, com 6 mm de diâmetro e um bulbo com 18 mm de diâmetro, dentro do qual o sólido era colocado sobre lâ de quartzo.

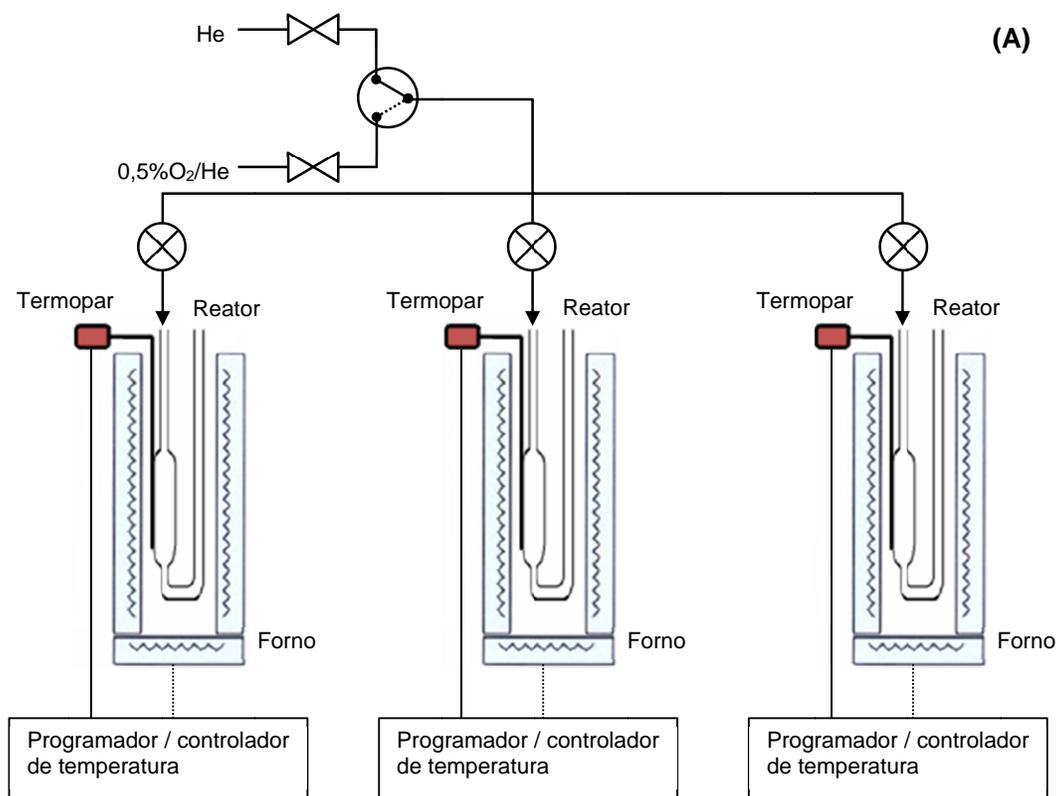


Figura 3.1 – Unidade de Decomposição: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade.

3.2.1.2. Unidade Multipropósito

A unidade multipropósito foi utilizada nas sínteses em que o objetivo era a caracterização *in situ* (acompanhamento da decomposição via espectrometria de massas e determinações de área específica e quimissorção de CO). A representação esquemática e uma foto da unidade são apresentadas na Figura 3.2.

Esta unidade é bastante versátil, pois permite submeter o material dentro do reator a diferentes condições de operação sem que haja contato direto com o ar. Basicamente a unidade consiste num painel seletor de gases acoplado a um medidor de fluxo mássico com 4 canais (MKS, modelo Type 247), um microreator de quartzo (o mesmo usado na unidade de decomposição), um forno ligado a um programador/controlador de temperatura (Therma, modelo TH2031P) e um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) acoplado a um computador.

Os gases efluentes do reator são enviados à câmara de análise do espectrômetro de massas através de uma válvula de vazamento variável (Leak Valve Granville Phillips, modelo 203) e um programa de aquisição de sinal permite que, durante uma determinada análise, sejam acompanhadas em tempo real as variações de sinal do espectrômetro de massas.

Como pode ser visto na Figura 3.2, a unidade possui duas linhas de gases independentes: uma que alimenta continuamente o reator durante os testes e outra que permite a injeção de pulsos de um volume conhecido de gás na corrente que é direcionada para o reator.

Na primeira delas, os gases provenientes dos cilindros são conectados a um painel de gases com 4 válvulas seletoras que indicam qual gás vai para cada um dos 4 canais do medidor de fluxo mássico. Como as linhas de gases são conectadas ao painel por meio de engates, as mais diferentes configurações podem ser usadas. Além disso, os 4 canais do medidor permitem que até 4 gases diferentes possam ser misturados. Após passarem pelo medidor de fluxo, os gases são direcionados para uma válvula de 6 vias (Valco, modelo 4C6UWT) que usada, quando é o caso, para injetar nessa linha pulsos de gás da outra linha. Antes de chegar ao reator, os gases ainda passam por uma válvula de 4 vias que possibilita o seu envio diretamente para o espectrômetro de massas com o reator em *by-pass*.

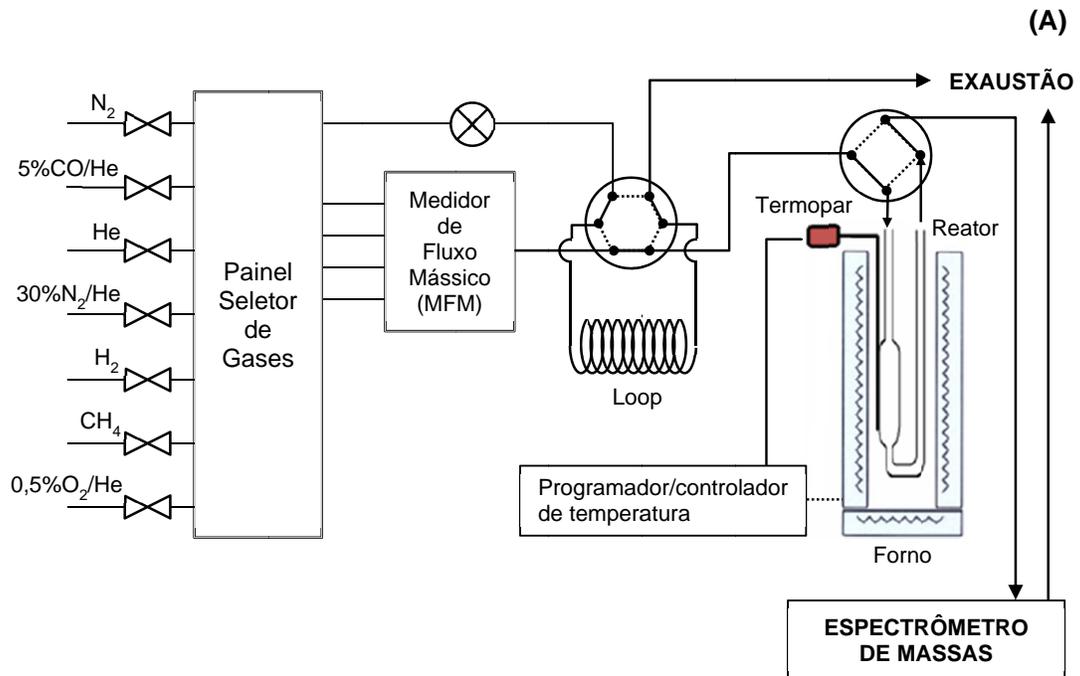


Figura 3.2 – Unidade Multipropósito: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade.

Na segunda linha, um gás que se tenha interesse de injetar no reator por meio de pulsos é engatado na linha indicada como *loop* no painel seletor de gases e o controle da vazão do mesmo é feito por uma válvula micrométrica. A injeção dos pulsos é feita a partir da mudança da posição da válvula de 6 vias: quando está na posição “*D encher loop*”, o gás passa pelo loop e é direcionado para a exaustão sem entrar no reator; quando a posição é mudada para “*D injetar*”, o gás que vem da linha é direcionado para a exaustão e o volume que se encontra dentro do loop é injetado no reator. Essa configuração possibilita a injeção de volumes conhecidos de gás e a quantificação dos resultados obtidos.

3.2.2. Síntese do W_2C pela Rota da Guanidina

Os diversos materiais estudados nesse trabalho foram sintetizados em 3 etapas: mistura física, reação em fase sólida e decomposição térmica. A descrição de cada uma delas é apresentada a seguir.

3.2.2.1. Mistura Física

A etapa inicial da síntese pela rota da guanidina consiste na mistura física das fontes de carbono (carbonato de guanidina) e tungstênio (paratungstato de amônio ou metatungstato de amônio). No APÊNDICE é apresentado um exemplo dos cálculos estequiométricos realizados para determinar as massas a utilizar de cada um dos reagentes.

Uma vez pesadas as massas desejadas dos reagentes, os mesmos foram colocados em um graal e misturados com movimentos circulares durante 10 minutos utilizando um pistilo. A fim de avaliar o efeito da razão C:W sobre a natureza dos produtos formados, inicialmente foram preparados materiais com razões molares 3:1, 4:1, 5:1 e 6:1. Em todos os casos foi observada liberação de amônia durante a mistura (odor característico) e, assim como os reagentes, o material obtido ao final da síntese consistia num sólido branco.

3.2.2.2. Reação em Fase Sólida

Ao final da mistura física, o material obtido era colocado em uma estufa com injeção de ar e temperatura estabilizada em 150 °C por 16 horas. O produto obtido ao final dessa etapa continuava com a mesma coloração branca do material obtido após a etapa de mistura física e é o precursor do W_2C .

Para avaliar o efeito do meio reacional e da temperatura na formação do precursor, foram feitos dois experimentos distintos: em um deles o ar foi substituído por He e no outro a temperatura de reação foi aumentada para 200 °C.

3.2.2.3. Decomposição Térmica

A etapa final da síntese do W_2C consiste na decomposição térmica em meio inerte do material obtido ao final da etapa de reação em fase sólida (precursor). Para isso, 1,0 g do precursor foi submetido a uma programação de temperatura em fluxo de He.

A fim de avaliar a influência de cada um dos parâmetros de síntese nas características do produto da decomposição térmica, cada um deles foi individualmente avaliado em diferentes valores, mantendo-se os demais constantes. Na Tabela 3.1 são apresentados os valores em que cada parâmetro de síntese foi avaliado neste trabalho.

Tabela 3.1 – Parâmetros avaliados na decomposição do precursor do W_2C .

PARÂMETRO	VALORES	
	Padrão ^(a)	Avaliados
Vazão de He ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	100	100; 200; 400
Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	10,0	0,5; 1,5; 10,0
Temperatura de Decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	700	400; 500; 600; 650; 700; 750; 800
Tempo de Decomposição (h)	2	2; 4; 6; 8; 16

^(a): valores em que os demais parâmetros eram mantidos quando um era variado.

Para as avaliações *in situ* (testes na unidade de decomposição e testes catalíticos) o precursor obtido a partir da reação em fase sólida foi previamente pré-decomposto a 400 °C por 2 horas na unidade de decomposição para ser

posteriormente utilizado. Este procedimento foi realizado porque os gases oriundos da decomposição do precursor (basicamente NH_3 , CO_2 e H_2O) reagem a temperaturas relativamente baixas formando um precipitado branco ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) que normalmente entope a saída do reator e pode eventualmente se incrustar no interior dos equipamentos de análise de gases. Esta temperatura foi escolhida pois testes preliminares indicaram que nela não há formação de fases cristalinas relacionadas à síntese e que a perda de massa é significativa o bastante para eliminar o problema citado.

3.2.3. Síntese do W_2C por TPC

Como padrão de comparação para os testes de atividade catalítica, o W_2C também foi preparado a partir da carburação do WO_3 . Neste caso, 500 mg do óxido foram expostos a $350 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de uma mistura 20 % (v/v) CH_4/H_2 , submetidos a uma rampa de aquecimento de $0,75 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e mantidos a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, sendo resfriado em fluxo de He após o término da carburação. Estas condições foram escolhidas com base em trabalhos da literatura (SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 b).

3.3. Avaliação Catalítica

3.3.1. Unidade Experimental

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade totalmente automatizada (Microactivity Reference – PID Eng&Tech, modelo MAPGLM3, número de série MA0642COPPETEC). Na Figura 3.3 são apresentadas a representação esquemática e uma foto da unidade.

O reator da unidade consiste num tubo de aço inox 316 com 9 mm de diâmetro interno e 195 mm de comprimento, que possui em seu interior uma placa porosa de aço inox 316 sinterizado de 10 μm para suportar o catalisador. Uma válvula de 6 vias (Valco, modelo C6W) permite escolher se a alimentação de carga ao reator será feita em fluxo ascendente ou descende (nos testes realizados, foi utilizado fluxo descendente). Nas linhas de entrada e saída do reator existem filtros de aço inoxidável 316 sinterizado de 2 μm , com a finalidade de proteger as válvulas existentes no sistema de partículas de catalisador que eventualmente sejam arrastadas do leito catalítico.

Os gases e líquidos alimentados no reator são previamente misturados em uma válvula de 6 vias (Valco, modelo C6W), que dependendo da posição pode tanto alimentar o reator quanto isolá-lo (*by pass*). O controle e ajuste da vazão de gases são feitos por controladores de vazão (Bronkhorst, modelo F-211-FAC-11-V), com capacidades máximas que variam de acordo com o gás alimentado (300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para o H_2 e CH_4 e 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para o N_2). A dosagem de líquidos é feita por uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) com capacidade máxima de 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a pressões de até 100 bar. A introdução de líquidos no sistema é feita através de uma válvula anti-retorno (*check valve*).

Todas as linhas da unidade ficam dentro de uma *caixa quente* (*hot box*) que possibilita mantê-lo aquecido até uma temperatura máxima de 170 °C. Esse aquecimento minimiza a ocorrência de entupimento nas linhas.

A mistura reacional, depois de passar pela válvula de 6 vias, é enviada para um separador líquido-gás. Este sistema pode trabalhar tanto com baixas temperaturas (possibilita a condensação dos produtos efluentes) como a temperatura ambiente (no caso de hidrocarbonetos pesados, realiza a separação sem a solidificação dos mesmos). Os gases que saem pela parte superior do separador são reintroduzidos na *hot box* e são direcionados para uma válvula micrométrica à mesma temperatura do sistema, o que proporciona um fluxo constante de gases na saída da unidade.

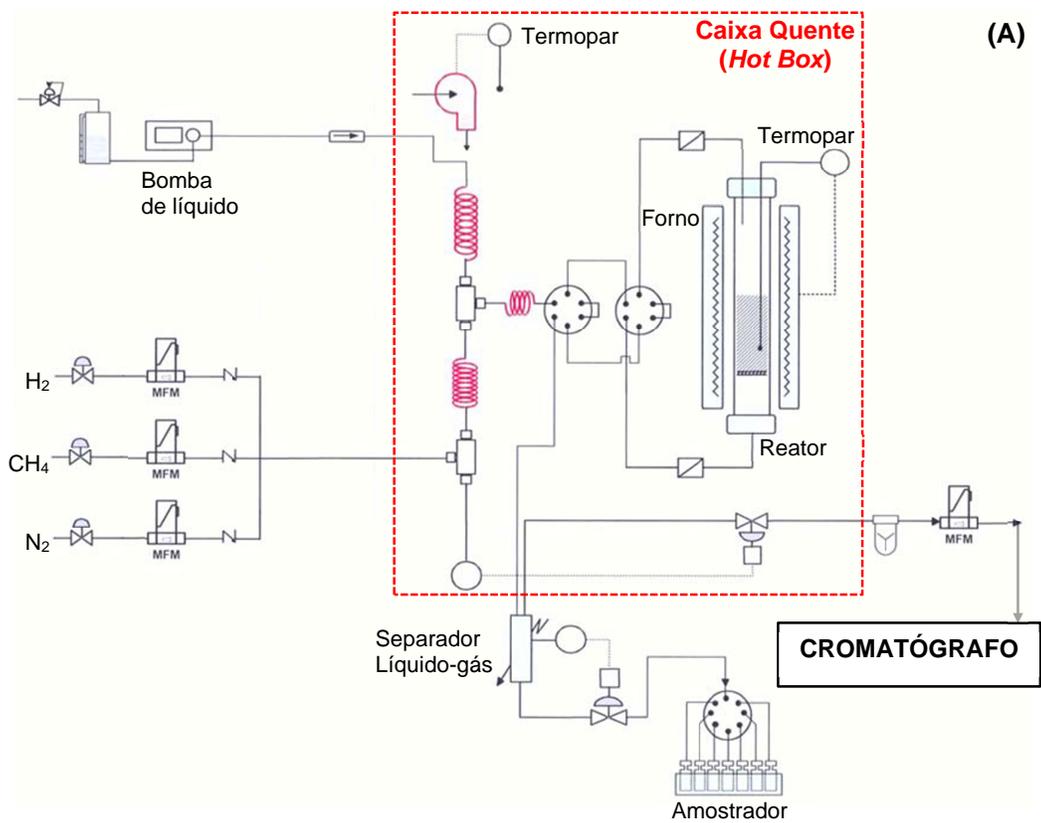


Figura 3.3 – Unidade de Avaliação Catalítica: (A) representação esquemática; (B) foto da unidade. (Fonte Adaptada: Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007)

Depois que a pressão do sistema é estabilizada, os fluxos de gases e líquidos são direcionados para fora da unidade para amostragem ou descarte. No caso dos gases, a linha de saída da unidade está acoplada a um cromatógrafo a gás que permite amostragem e análise em tempo real ao longo do teste. Para os líquidos, a unidade possui um amostrador que possibilita coletar amostras para análise posterior.

3.3.2. Testes Catalíticos

Os catalisadores foram avaliados na reação de HDS do tiofeno. Para a realização dos testes, o reator foi carregado com uma massa de precursor tal que a massa final de catalisador fosse de 400 mg (600 mg no caso do precursor pré-decomposto a 400 °C e 500 mg no caso do WO_3) e o restante do leito do reator preenchido com carburundum. A síntese dos catalisadores foi realizada *in situ*. No caso do W_2C sintetizado pela rota da guanidina, foram realizados testes com e sem pré-tratamento em H_2 ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 16 horas a 500 °C e 10 bar, imediatamente após a síntese).

Após a síntese, a temperatura do reator foi abaixada até 200 °C e foi iniciada a injeção de carga no sistema, que consistia numa mistura de 500 ppm de S (tiofeno) em hexadecano. Depois disso, a temperatura e a pressão no reator foram elevadas até as condições de reação e o teste foi iniciado.

As condições empregadas nos testes catalíticos foram as seguintes:

- Temperatura: 270 °C
- Pressão: 20 / 30 bar
- WHSV: 5 h^{-1}
- Relação H_2 /carga (v/v): 1800
- Concentração: 500 ppm de S

Cada pressão avaliada foi mantida por um período de 10 horas, com amostragens de líquido e gás a realizadas a cada 1 hora. Após esse tempo, a pressão era aumentada para a pressão de teste seguinte. Com isso, as pressões foram avaliadas em um único teste.

3.3.3. Cromatografia Gasosa

Conforme mencionado na seção 3.3.1, os gases amostrados foram analisados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014) em linha com a saída de gases do reator, equipado com uma coluna cromatográfica da Varian, modelo CP-PoraBOND Q de 25m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 10 µm de filme. Os líquidos amostrados foram armazenados e depois injetados em um cromatógrafo Varian, modelo CP-3800, equipado com uma coluna CP-SIL5CB de 60 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 5µm de filme.

Antes da avaliação catalítica, foi realizado um teste sem catalisador (branco) para certificar-se de que a reação não ocorre sem o catalisador nas condições estipuladas. Como pode ser visto na Figura 3.4, o único composto detectado nos cromatogramas da fase gasosa foi o tiofeno.



Figura 3.4 – Cromatograma típico do gás no teste sem catalisador.

Um cromatograma típico do gás obtido durante a reação é apresentado na Figura 3.5. Nota-se que os produtos de reação aparecem agrupados e isso dificultou a quantificação de cada um deles individualmente. Por esta razão não foram apresentados nesse trabalho dados de seletividade para os possíveis produtos de reação.



Figura 3.5 – Cromatograma típico do gás obtido durante a reação (em destaque a região dos produtos de reação).

Os valores de conversão apresentados nesse trabalho foram calculados com base na variação da área do pico referente ao tiofeno em relação ao teste em branco, sendo empregada a fórmula:

$$\text{Conversão (\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{A_{\text{reação}}}{A_{\text{branco}}} \right)$$

onde $A_{\text{reação}}$ é a área do pico do tiofeno no cromatograma da reação e A_{branco} é a área do pico do tiofeno no teste em branco para a mesma pressão de teste.

Essa metodologia de cálculo pôde ser utilizada porque não foi detectado tiofeno nas amostras de líquido coletadas, indicando que todo o tiofeno saiu do sistema na fase gasosa.

3.4. Caracterização

3.4.1. Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras sintetizadas foi feita por difração de raios-X, usando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). As análises foram realizadas no intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, modo contínuo, com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

As fases cristalinas obtidas nos difratogramas foram identificadas com o auxílio do programa JADE 5.0, comparando os mesmos com o banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC).

3.4.2. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar o perfil de perda de massa do precursor durante a decomposição térmica. O termograma foi obtido em um equipamento Rigaku, modelo TAS-100, com acessório TG 8110. Utilizou-se uma vazão de argônio de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para elevar a temperatura até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3. Análise Elementar (C, H, N)

Para quantificar os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio, foi utilizado um analisador elementar Leco, modelo Truspec Micro, que detecta carbono e hidrogênio sob a forma de CO_2 e H_2O , respectivamente, através de células de infravermelho e nitrogênio sob a forma de N_2 por células de condutividade térmica.

Para calibração do equipamento antes das análises, foi utilizado como referência um padrão de EDTA (41,07 % de C, 5,55 % de H e 9,57 % de N) certificado pela LECO. Nas análises foi empregado o método de análise CHN, configurado no aplicativo Truspec Windows®. O sinal obtido durante a análise que não podia ser atribuído à amostra (branco), foi previamente analisado várias vezes para realizar uma

calibração própria e subtraí-lo do sinal da amostra analisada. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

3.4.4. Fisissorção de N₂

As medidas de área específica foram realizadas *in situ* na unidade de decomposição, imediatamente após a síntese. Foi empregado o método BET de ponto único (método dinâmico), por adsorção de N₂ a -196 °C e monitorando a massa 28 (N₂) do espectrômetro de massas.

Após decomposição térmica, o gás do reator foi trocado de He para uma mistura de 30 % (v/v) N₂/He, com vazão de 100 mL·min⁻¹. O loop da unidade foi conectado a uma linha de N₂ puro. O teste consistiu basicamente em duas etapas: a quantificação de pulsos de uma quantidade conhecida de gás (pulsos de calibração) seguida da quantificação do N₂ dessorvido do catalisador.

Depois da estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, o N₂ que passava pelo loop (posição “*D. encher loop*”) foi injetado no reator ao mudar a posição da válvula do mesmo para “*D. injetar*”. Como o volume do loop é conhecido (2,396 mL), foi possível correlacionar a área do pico formado no acompanhamento da massa 28 com uma quantidade conhecida de gás (98 μmols). Esse procedimento foi repetido 3 vezes.

Uma vez determinados os pulsos de calibração, o reator foi imerso num banho de N₂ líquido para abaixar a sua temperatura até -196 °C. Com isso foi observada a formação de um vale na linha de base da massa 28 (fisissorção de N₂ da mistura gasosa). Quando a massa 28 voltou a sua linha de base, o banho de N₂ líquido foi retirado e o pico gerado pela dessorção de N₂ foi usado para determinação da área específica do material. Esse procedimento também foi repetido 3 vezes.

O número de mols de N₂ dessorvido foi calculado relacionando-se a área média dos picos de calibração (A_{cal}) com a área média dos picos de dessorção (A_{des}) a partir da seguinte fórmula

$$V_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} \cdot V_{cal}$$

onde V_{des} é o número de mols dessorvidos e V_{cal} é o número de mols de cada pulso de calibração (98 μmols).

A partir disso, a área específica do material foi determinada utilizando a equação

$$S_g [m^2/g_{cat}] = \frac{V_{des} \cdot N_A \cdot A}{m_{cat}}$$

onde N_A é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$), A é a área de cobertura de uma molécula de N_2 ($1,6 \cdot 10^{-19} m^2$) e m_{cat} é a massa do catalisador em gramas.

A forma típica de um registro da massa 28 durante uma análise de área específica é apresentada na Figura 3.6.

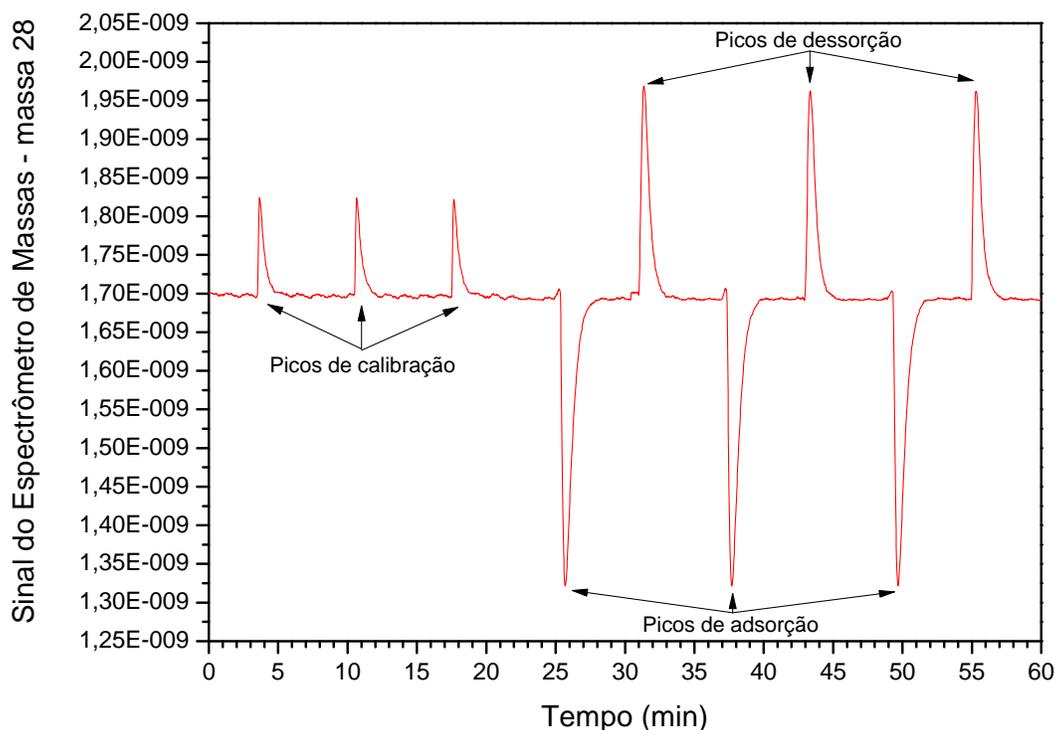


Figura 3.6 – Registro típico da massa 28 durante uma medida de área específica.

3.4.5. Quimissorção de CO

Para quantificar os sítios ativos presentes nas amostras sintetizadas, medidas de quimissorção de CO *in situ* foram feitas na unidade de decomposição. As medidas foram realizadas imediatamente após as medidas de área específica, usando o método de pulsos à temperatura ambiente (método dinâmico).

Inicialmente, a mistura gasosa de 30 % (v/v) N₂/He foi substituída por He puro (50 mL·min⁻¹) e no loop o N₂ puro foi substituído por uma mistura de 5 % CO/He. Após a estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, a mistura de 5 % CO/He foi deixada passando pelo loop por aproximadamente 10 minutos (posição “*D encher loop*”, ou seja, sem passar pelo reator) para purgar todo N₂ presente na linha.

Depois da estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, uma quantidade conhecida de CO (5 μmols) foi injetada no reator ao mudar a posição da válvula do loop para “*D. injetar*” e, com isso, injetar um pulso da mistura 5 % CO/He no sistema. No espectrômetro de massas, este procedimento leva à formação de um pico no sinal da massa 28 (CO), o qual volta a sua linha de base quando todo o CO passa pelo reator. Após esse retorno, a posição da válvula do loop foi mudada para “*D encher loop*” e deixada assim tempo suficiente para que o mesmo fosse novamente preenchido com a mistura.

Esse procedimento de injeção de CO e enchimento do loop foi repetido até a altura dos picos observados no sinal da massa 28 se tornar constante (5 picos consecutivos), já que esse fato indica que não há mais quimissorção de CO.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada relacionando-se a área dos picos de cada um dos pulsos de CO à área média dos picos que indicam quimissorção nula de CO, através da fórmula

$$\text{CO}_{\text{total}} [\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}] = 5 \sum_{i=1}^{N_{\text{inj}}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{\text{cte}}} \right)$$

onde 5 é o número de micromols de CO injetado por pulso, A_i é a área dos pulsos de injeção, A_{cte} é a área dos pulsos sem consumo de CO e N_{inj} é o total de injeções.

A forma típica de um registro da massa 28 durante uma análise de quimissorção de CO é apresentada na Figura 3.7.

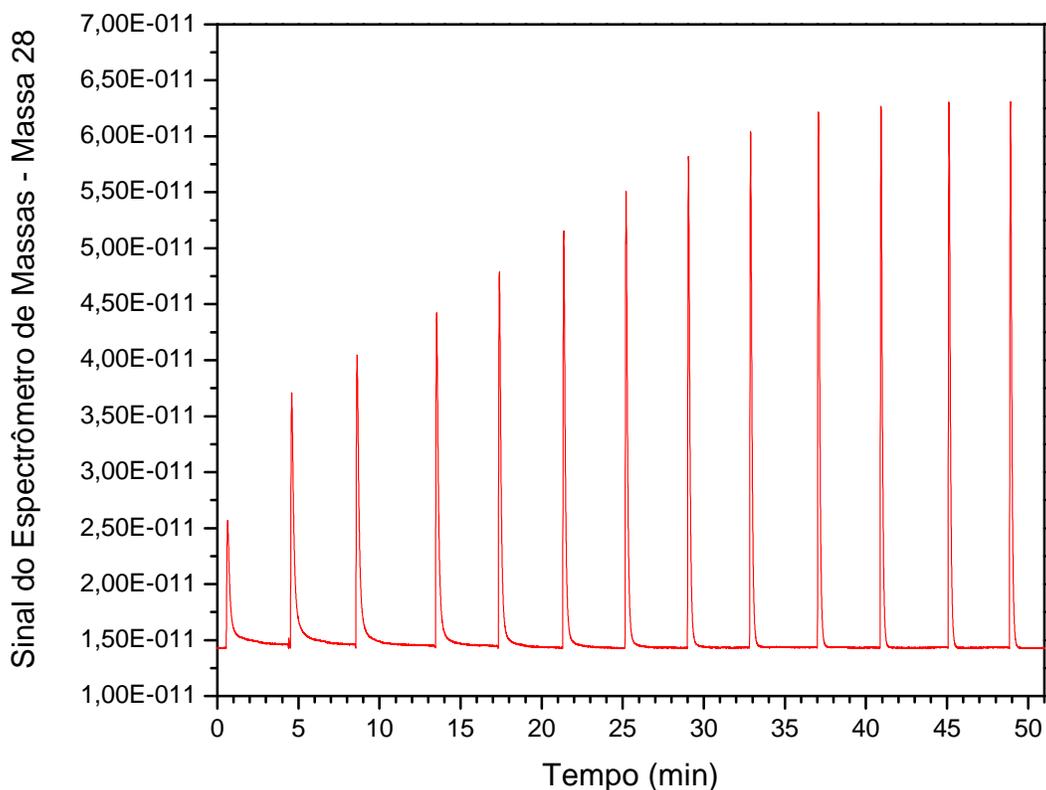


Figura 3.7 – Registro típico da massa 28 durante uma medida de quimissorção de CO.

3.4.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A composição superficial de algumas amostras foi determinada por espectroscopia de fotoeletrônica de raios-X (XPS), utilizando um analisador de elétrons marca SPECS, modelo Phoibos-HSA 3500 15. As medidas foram feitas com radiação Al K α (1486,61 eV), energia de passagem de 20 eV e 6h de aquisição. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita adesiva de cobre, de modo a cobrir toda a superfície da fita. As medidas foram realizadas sob vácuo com pressão inferior a 10⁻⁸ mbar.

Os espectros adquiridos foram processados no programa CasaXPS versão 2.3.15. Todos os espectros apresentados tiveram o *background* subtraído considerando uma curva de formato tipo Shirley. A correção feita nas energias de ligação das espécies detectadas, necessária devido ao carregamento estático das amostras, foi feita utilizando a região do C1s (284,6 eV) como valor de referência. A

decomposição dos picos das espécies de W4f, C1s, N1s e O1s foi feita com ajuste de curvas com formato gaussiana (30%) – lorentziana (70%). A análise quantitativa foi realizada a partir da divisão da área integrada sob cada pico pelo respectivo fator de sensibilidade atômico, considerando 1,0 o fator do C1s.

CAPÍTULO 4

– Resultados e Discussão –

4.1. Síntese e Caracterização do Precursor

4.1.1. Síntese do Precursor do W_2C

Conforme mencionado na seção 3.2.2., o precursor do W_2C (tungstato de guanidina) foi sintetizado utilizando diferentes razões C:W para verificar o efeito desse parâmetro sobre a natureza e propriedades do produto final. Os difratogramas dos precursores obtidos ao final da reação em fase sólida são apresentados na Figura 4.1.

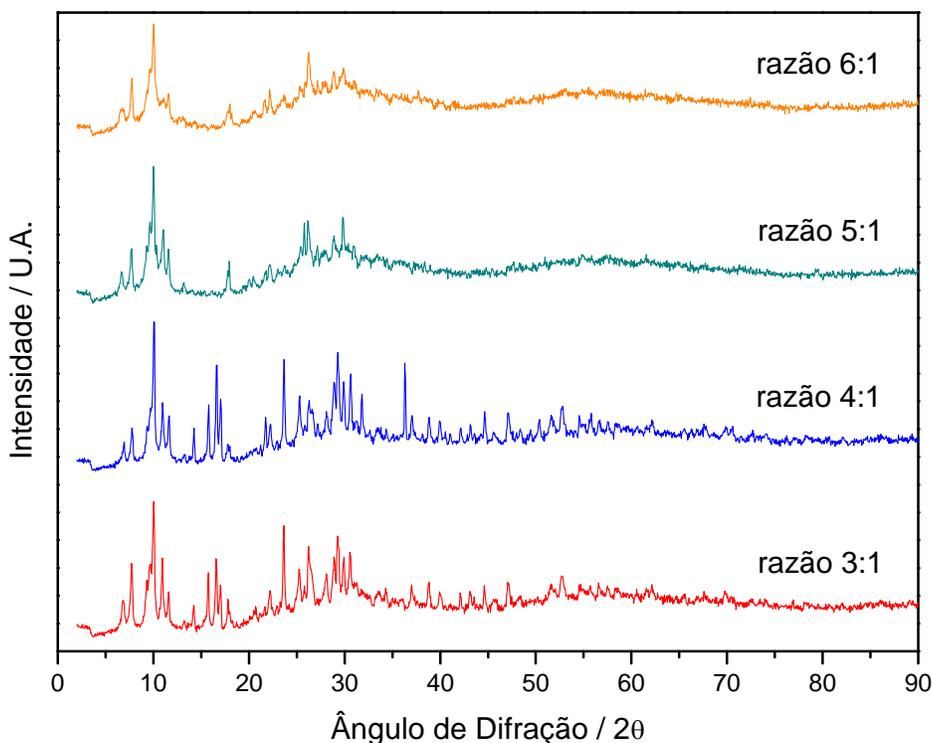


Figura 4.1 – Difratogramas dos precursores do W_2C (tungstato de guanidina) sintetizados com diferentes razões molares C:W.

Como pode ser observado na Figura 4.2, o difratograma do precursor sintetizado com razão C:W de 3:1 difere dos difratogramas dos dois reagentes empregados na síntese, indicando que o material obtido se trata de um novo composto e não apenas de uma mistura física dos sais de partida. Essa observação também é verdadeira para os precursores preparados com outras razões C:W. Além disso, nota-se que, independentemente da razão C:W empregada, o precursor obtido após a reação a 150 °C por 16 horas é predominantemente amorfo, enquanto o carbonato de guanidina e o paratungstato de amônio são compostos que apresentam elevada cristalinidade.

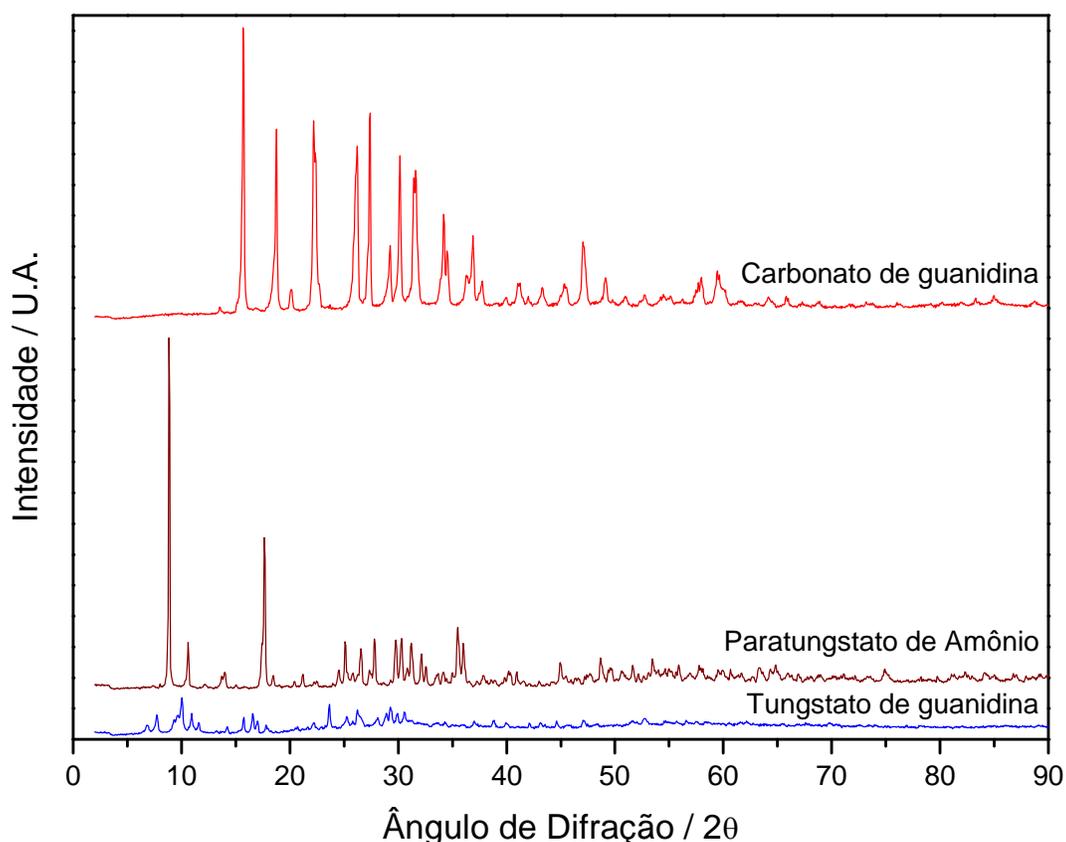


Figura 4.2 – Difratogramas dos reagentes usados na síntese (carbonato de guanidina e paratungstato de amônio) em comparação com o precursor (tungstato de guanidina) preparado com razão C:W 3:1.

Outro fato que pode ser observado é que a variação da razão C:W gerou poucas alterações no perfil de difração do precursor. Observa-se que nas razões 3:1 e 4:1 existem picos de difração entre 15°-20° e 23°-35° e que para as razões 5:1 e 6:1 os mesmos não são mais observados; entretanto todos são predominantemente amorfos e apresentam o mesmo comportamento na região de 5°-15°. Na etapa de

mistura física, foi observada liberação de amônia (odor característico) em todas as sínteses realizadas e esta era mais intensa quanto maior era a razão C:W empregada. O material obtido a partir da mistura física com razões 5:1 e 6:1 tinha um aspecto “umedecido” (partículas agregadas), no entanto o aspecto do precursor ao final da reação em fase sólida a 150 °C era o mesmo em todos os casos e os difratogramas, como pode ser observado na Figura 4.1, apresentaram perfis semelhantes.

O efeito da atmosfera (ar ou He) e da temperatura na reação em fase sólida entre o carbonato de guanidina e o paratungstato de amônio foram avaliados em dois testes adicionais. Utilizando uma razão C:W igual a 4:1, uma síntese foi realizada substituindo o ar sintético por He e, a outra, aumentando a temperatura de reação de 150 °C para 200 °C. Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.3.

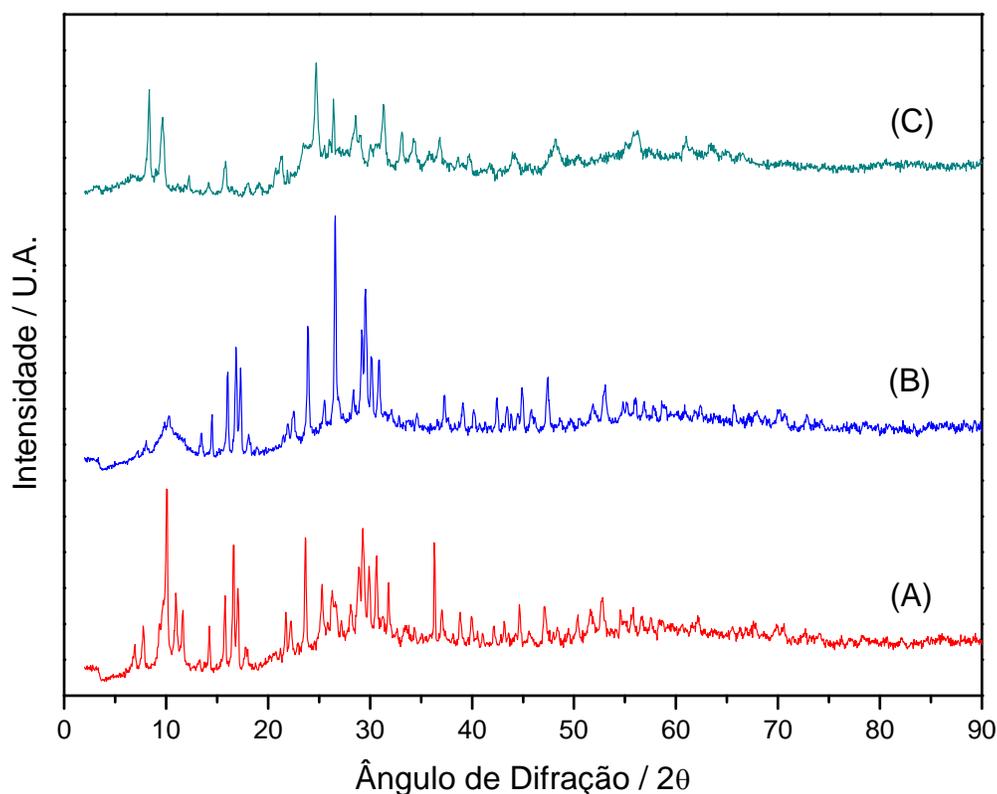


Figura 4.3 – Difratogramas dos precursores obtidos empregando razão C:W 4:1 e ar a 150 °C (A), He a 150 °C (B) e ar a 200 °C (C).

É possível observar que os três difratogramas obtidos, apesar de apresentarem diferenças entre si, são todos essencialmente amorfos em ângulos de difração superiores a 60° e apresentam baixa cristalinidade na faixa entre 5°-60°. Em relação ao aspecto físico final de cada precursor, não foram observadas diferenças entre os

precursores sintetizados a 150 °C independentemente da atmosfera empregada (tanto em ar como em He, o precursor final era um sólido branco), enquanto para a reação em ar a 200 °C a coloração do precursor mudou. Isso pode ser visto na Figura 4.4. Apesar das diferenças relatadas, a decomposição térmica desses três precursores nas mesmas condições (2 horas de decomposição a 650 °C e 700 °C) levou à formação de compostos iguais.

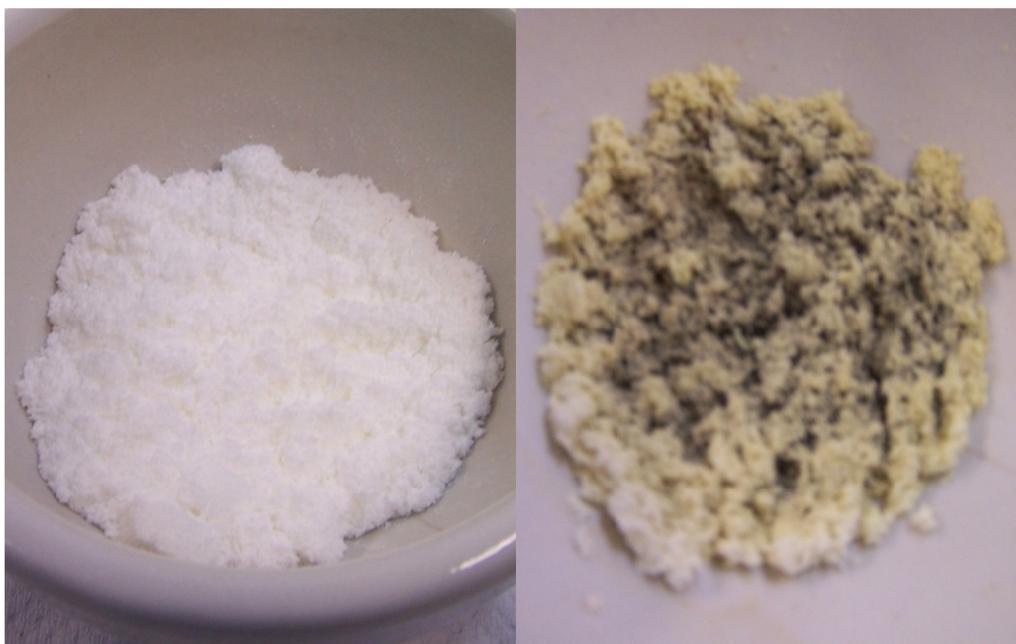


Figura 4.4 – Precursores obtidos a partir da reação em ar com temperaturas iguais a 150 °C (esquerda) e 200 °C (direita).

Além do paratungstato de amônio, algumas sínteses foram realizadas usando o metatungstato de amônio como fonte de tungstênio com a finalidade de avaliar o efeito da natureza do sal empregado sobre as características cristalográficas do produto final. Os difratogramas dos compostos obtidos pela reação em fase sólida são apresentados na Figura 4.5 e, para fins comparativos, o difratograma do metatungstato de amônio é apresentado na Figura 4.6.

Mesmo com a mudança do sal de síntese, os precursores obtidos apresentaram perfis de difração semelhantes aos dos precursores obtidos com o paratungstato de amônio. Além disso, o aspecto e coloração do material obtido ao final da reação em fase sólida foram os mesmos.

Neste caso, a diferença de cristalinidade entre os precursores e a fonte de tungstênio também existe, mas não é acentuada já que o metatungstato de amônio também é relativamente amorfo. Os picos de difração observados nos precursores e

no metatungstato não são correspondentes, tal qual observado nas sínteses com o paratungstato.

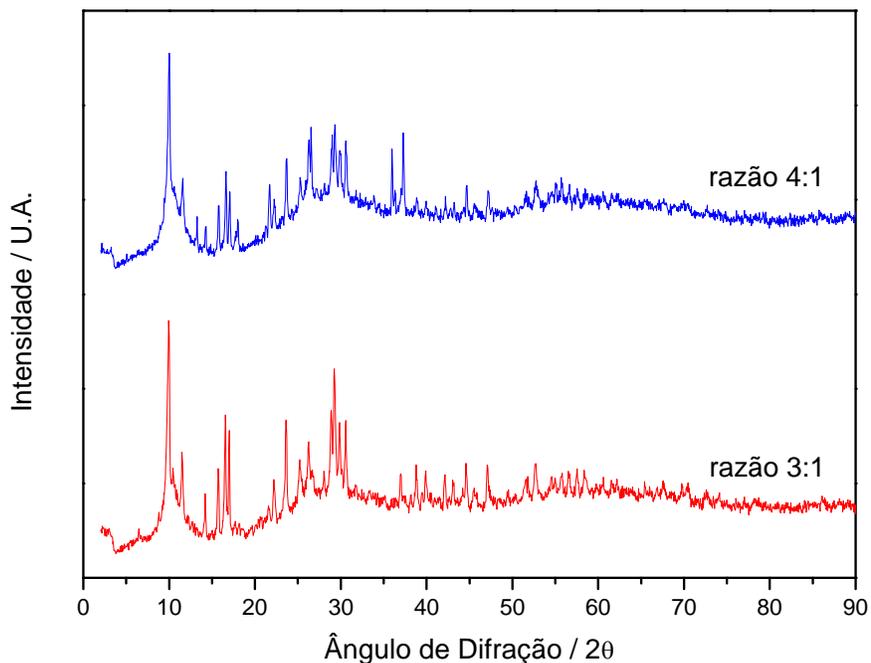


Figura 4.5 – Difratogramas dos precursores do W_2C sintetizados empregando o metatungstato de amônio como fonte de W (16 horas de reação a 150 °C em presença de ar).

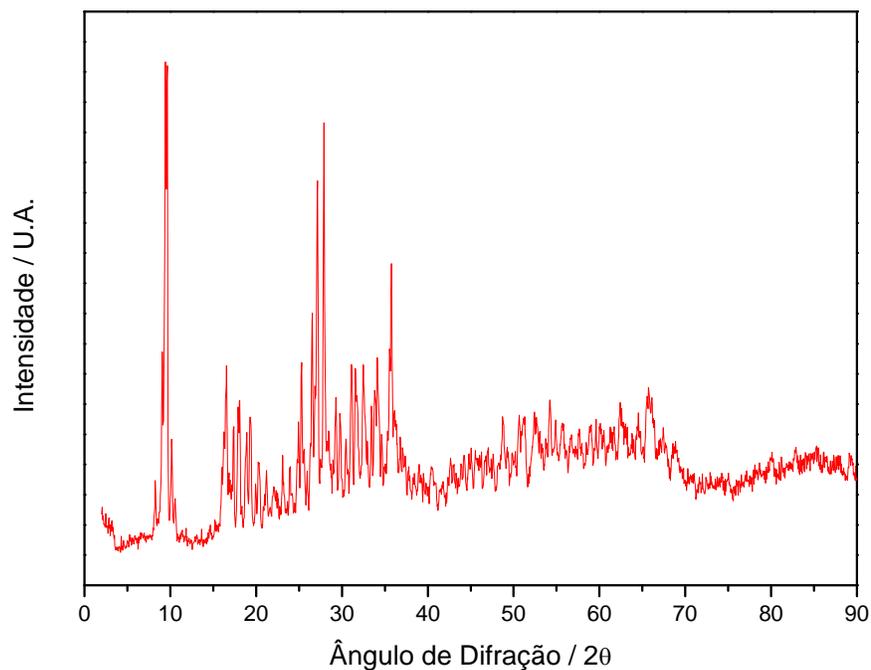


Figura 4.6 – Difratograma do metatungstato de amônio.

Para avaliar a influência da fonte de tungstênio sobre a natureza do precursor obtido ao final da reação em fase sólida, os precursores preparados empregando o metatungstato e paratungstato de amônio foram agrupados na Figura 4.7 de acordo com a razão C:W empregada.

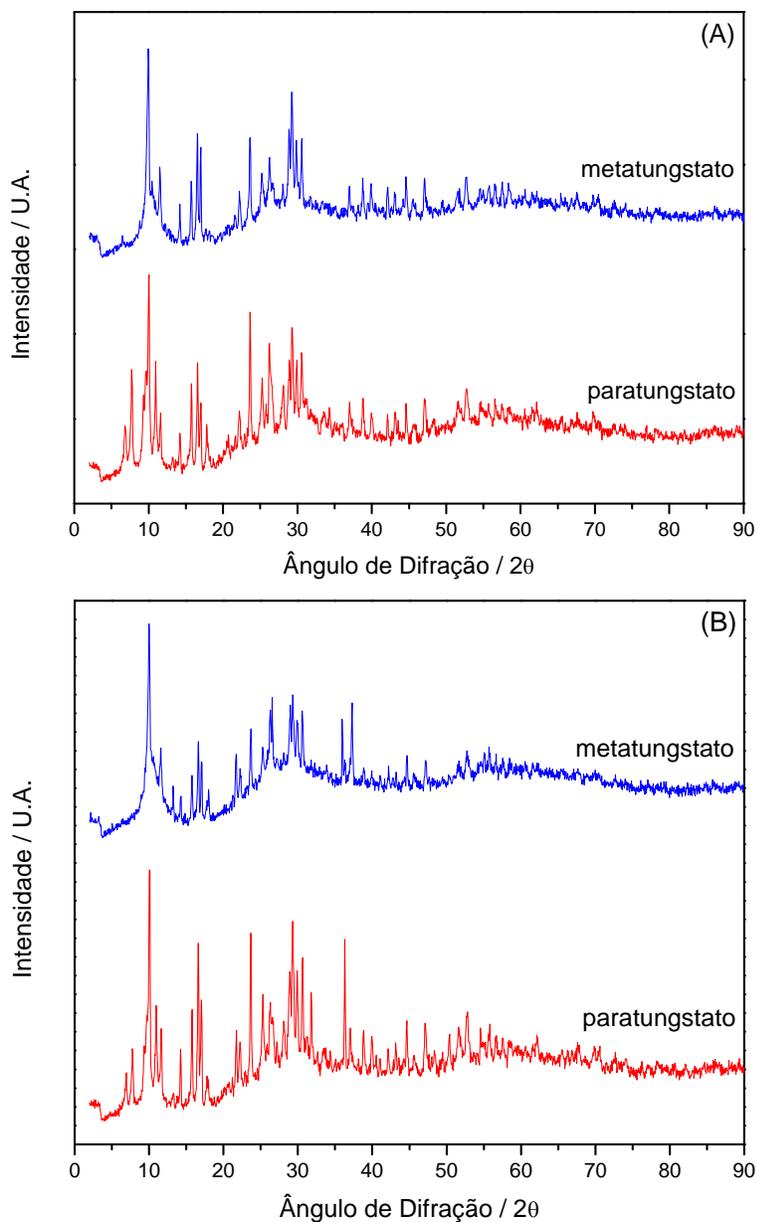


Figura 4.7 – Efeito da fonte de tungstênio sobre a natureza cristalográfica dos precursores preparados com razões C:W de 3:1 (A) e 4:1 (B).

Nota-se que, independentemente da razão C:W empregada, os precursores preparados com metatungstato de amônio e paratungstato de amônio apresentaram perfis de difração semelhantes. Esse resultado mostra que a fonte de tungstênio não afetou a natureza cristalina do precursor.

4.1.2. Efeito da Razão C:W sobre a Natureza do Produto Final

Os precursores obtidos empregando diferentes razões C:W e o paratungstato de amônio como fonte de W foram decompostos termicamente a 700 °C e 800 °C. Estas temperaturas foram escolhidas para esta primeira avaliação por serem próximas à temperatura empregada na patente de SHERIF (1995), uma 50 °C acima e a outra 50 °C abaixo. Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.8 e, como pode ser observado, a natureza do produto final variou de acordo tanto com a razão C:W empregada quanto com as temperaturas de decomposição.

Dependendo da razão C:W do precursor, diferentes fases cristalinas (W_2N , W_2C , W e WC e/ou WN) foram observadas nos produtos obtidos pela decomposição a 700 °C. Para a razão 3:1 foram observadas as fases W_2N , W_2C e W, sendo a última delas a fase principal. Quando a razão foi aumentada para 4:1, as fases W_2N e W desapareceram e apenas a fase W_2C permaneceu. Para razões mais elevadas, foi predominante a presença da fase referente ao WC ou WN, tendo sido observada também a presença da fase W_2C .

Nas decomposições a 800 °C, as mesmas fases foram observadas, à exceção da fase W_2N . Diferentemente do observado nas decomposições a 700 °C, nesse caso a fase W apareceu em todos os difratogramas. Com a razão 3:1 a fase W foi a principal e quando a razão foi aumentada para 4:1 o quadro se inverteu e a fase W_2C passou a ser predominante. Para as razões mais elevadas, assim como observado nas decomposições a 700 °C, surgiu a fase referente ao WC ou WN.

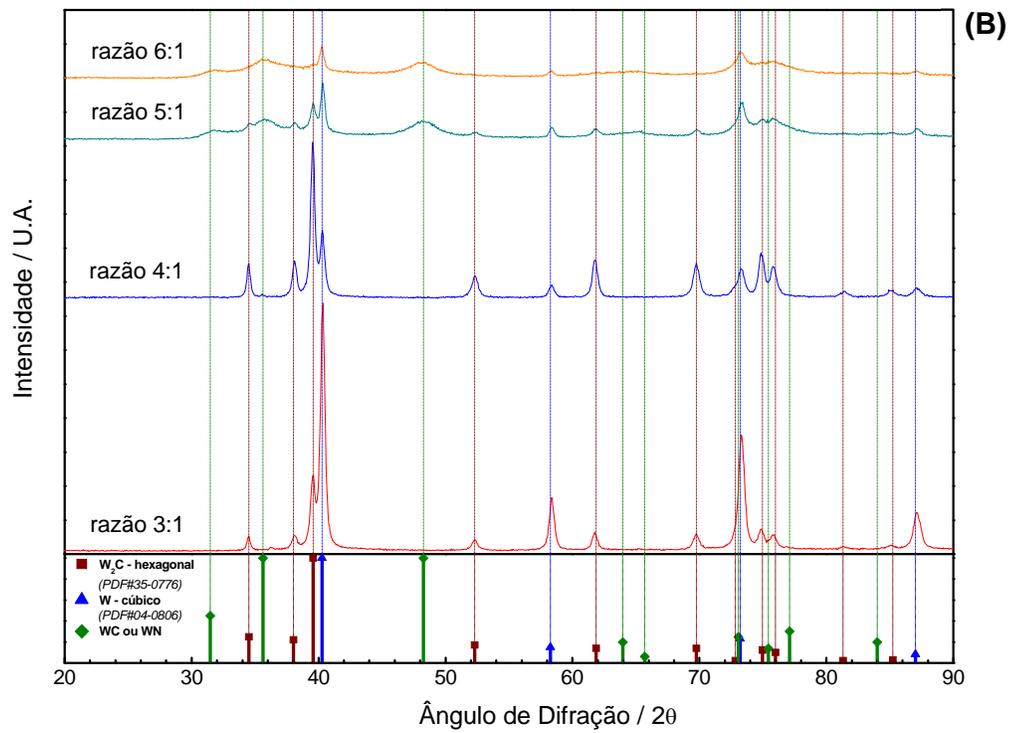
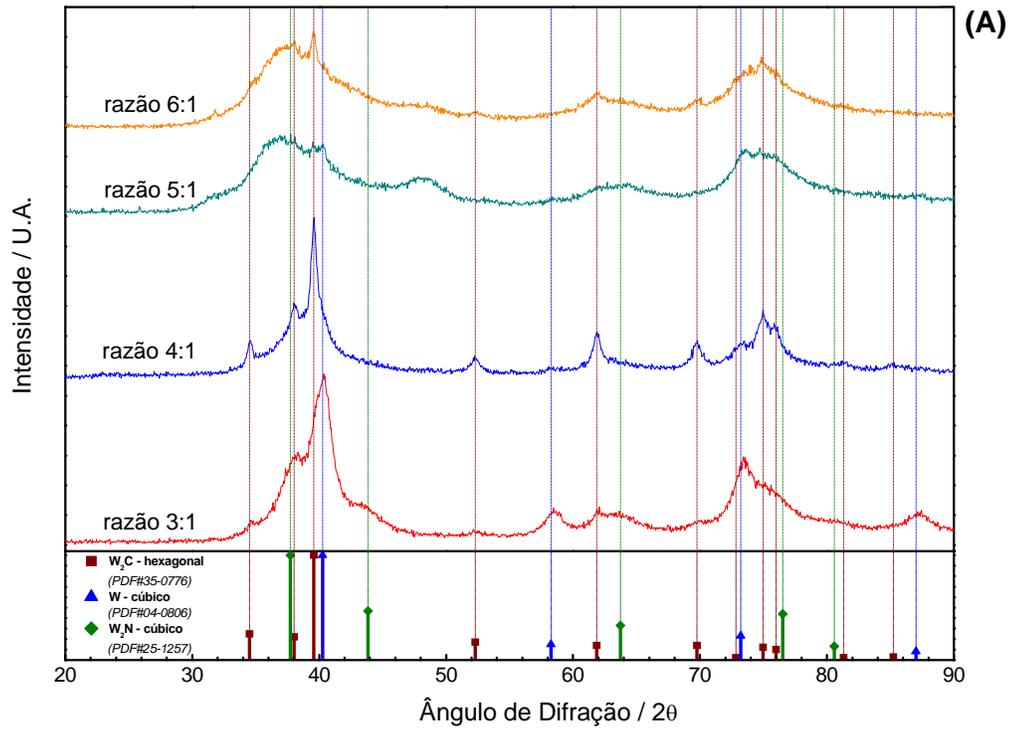


Figura 4.8 – Difractogramas dos produtos de decomposição térmica a 700 °C (A) e 800 °C (B) de precursores preparados com diferentes razões C:W.

Os precursores sintetizados empregando o metatungstato de amônio como fonte de W (razões C:W de 3:1 e 4:1) foram decompostos a 700 °C e 750 °C. Foram avaliadas apenas essas condições de temperatura e razão C:W porque o precursor preparado com razão C:W de 3:1 e decomposto a 750 °C leva à formação da fase W_2C de acordo com dados da literatura (SHERIF, 1995), e foi com a decomposição a 700 °C do precursor preparado com razão C:W de 4:1 (preparado a partir do paratungstato de amônio) que houve formação de W_2C . Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.9.

Assim como observado para os produtos obtidos pela decomposição do precursor sintetizado com o paratungstato de amônio, as fases W_2N , W_2C , W e a fase referente ao WC ou WN também apareceram no caso da decomposição dos precursores sintetizados com o metatungstato de amônio. Vale ressaltar que no caso das sínteses com o paratungstato, a presença da fase WC ou WN só foi observada para razões C:W superiores a 4:1, enquanto na síntese com o metatungstato essa fase já foi observada para a razão 4:1.

Para os precursores preparados com o metatungstato de amônio, a decomposição a 700 °C conduziu à formação de produtos que não apresentam tungstênio metálico nos difratogramas (Figura 4.8 A) independentemente da razão C:W empregada. Comparando esses resultados com os obtidos pela decomposição do precursor preparado com o paratungstato a 700 °C, a diferença mais relevante é vista no emprego da razão 4:1: enquanto a síntese com o paratungstato levou à formação apenas da fase W_2C , na síntese com o metatungstato foram observadas a fase WC ou WN juntamente à fase W_2C , semelhantemente ao que foi observado empregando a razão 5:1 com o paratungstato.

Nas decomposições a 750 °C, houve formação da fase W_2C para o precursor com razão 4:1 e uma mistura entre as fases W_2C e W para o precursor com razão 3:1. Este resultado indica uma diminuição da formação da fase W com o aumento da razão C:W, tal qual observado nas decomposições a 700 °C e 800 °C com o paratungstato de amônio.

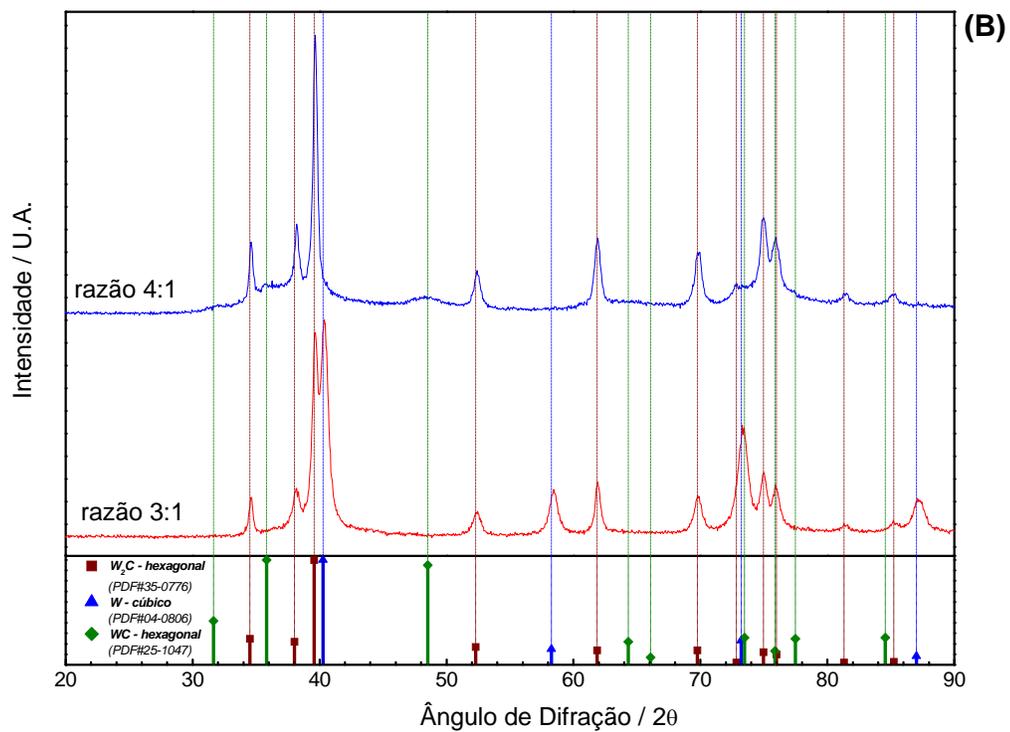
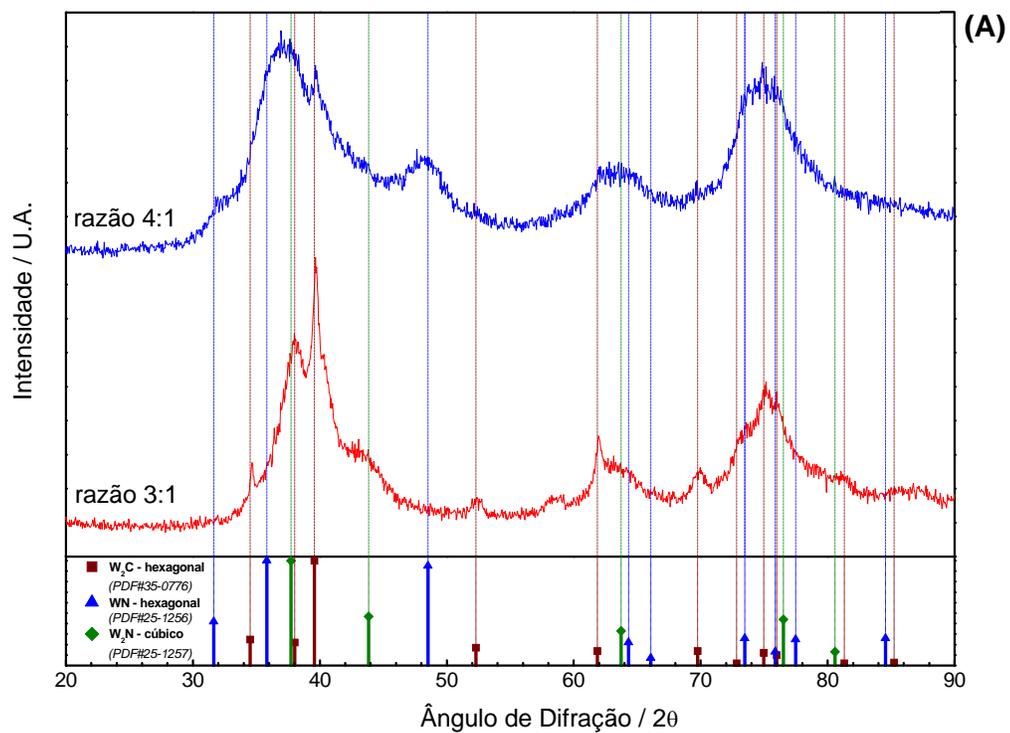


Figura 4.9 – Difratogramas dos produtos de decomposição térmica a 700 °C (A) e 750 °C (B) de precursores preparados com diferentes razões C:W empregando o metatungstato de amônio como fonte de W.

4.1.3. Estudo da Decomposição Térmica do Precursor

Considerando que foi na decomposição a 700 °C do precursor preparado com razão 4:1 (paratungstato de amônio) que a fase W_2C foi obtida sem a presença de fases adicionais, esta razão foi escolhida para a síntese dos precursores utilizados ao longo deste trabalho. A decomposição desse precursor em atmosfera inerte foi inicialmente analisada por termogravimetria, sendo o seu perfil de perda de massa apresentado na Figura 4.10.

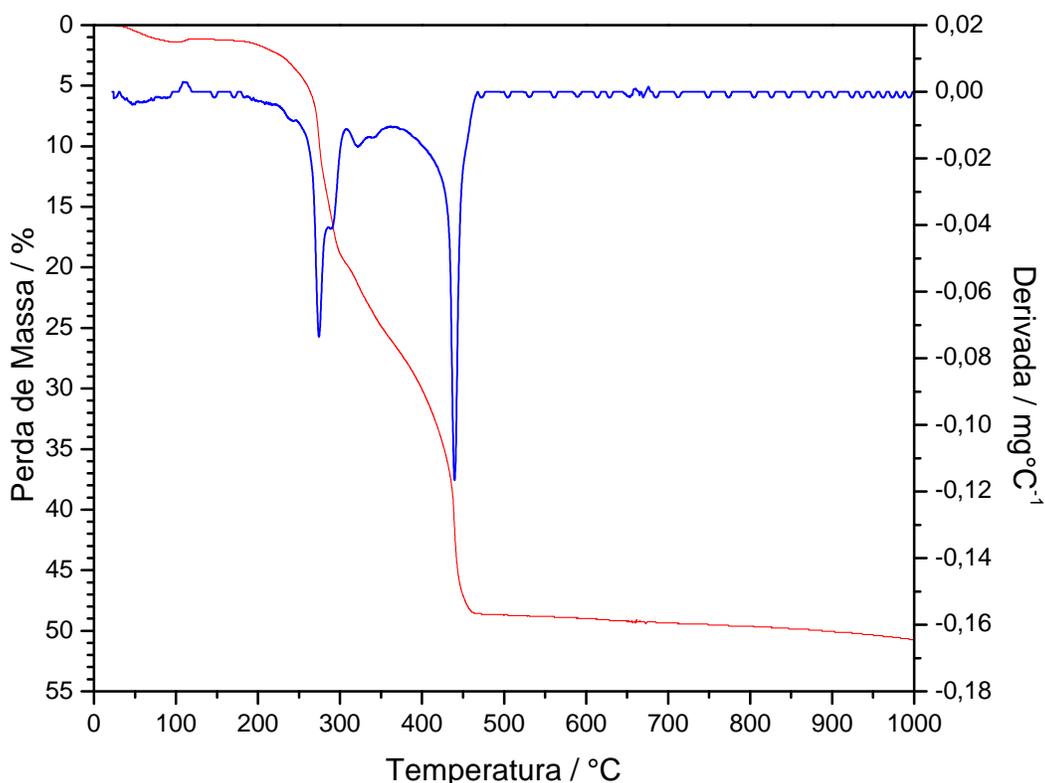


Figura 4.10 – Perfil de perda de massa e derivada de perda de massa em meio inerte do precursor sintetizado com razão 4:1.

A análise termogravimétrica do precursor indicou que o aquecimento até 1000 °C levou a uma perda de massa total de 51 %. A derivada do perfil de perda de massa apresentou dois pontos de mínimo: o primeiro a 275 °C com um “ombro” a 290 °C e o segundo a 440 °C. Nos trechos indicados por estes dois mínimos, eram observadas respectivamente liberação de amônia e a formação de fumaça (possivelmente liberação de CO_2) nos experimentos conduzidos na unidade de decomposição. Nesta segunda região também se observava a formação de um precipitado branco identificado por DRX como sendo $(NH_4)_2CO_3$.

Este resultado indica, conforme relatado na seção 3.2.2.3, a necessidade de se pré-decompor o precursor anteriormente às decomposições *in situ*. SHERIF (1995) relata que a decomposição do precursor libera predominantemente NH_3 , CO_2 e H_2O . Como esses compostos podem reagir e formar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, fato observado nas sínteses desse trabalho, e a perda de massa durante a decomposição é significativa, a pré-decomposição a 400 °C por 2 horas libera a maior parte da massa a ser decomposta e com isso elimina a formação de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, evitando assim o problema de entupimento das linhas ou válvulas.

Para entender melhor o que acontece durante a decomposição térmica do precursor pré-decomposto a 400 °C, algumas decomposições foram realizadas *in situ* analisando os gases de exaustão por espectrometria de massas. Nestas análises foram acompanhados os sinais dos íons m/z 2 (H_2), 4 (He), 12 (C), 14 (N), 16 (CH_4), 17 (NH_3), 18 (H_2O), 28 (CO e/ou N_2), 32 (O_2) e 44 (CO_2). Em todos os perfis apresentados ao longo deste trabalho, os valores entre parênteses na legenda de cada sinal indicam o número de vezes que a escala foi aumentada. Os perfis dos íons acompanhados durante a decomposição térmica do precursor pré-decomposto até 1000 °C são apresentados na Figura 4.11.

Nota-se que até 500 °C a decomposição do precursor libera basicamente CO_2 e NH_3 . O CO_2 apareceu sob a forma de um único pico largo e com máximo em 460 °C. A NH_3 apresentou dois picos, um mais largo com máximo em 310 °C e o outro a 480 °C. Duas regiões de perda de massa podem ser identificadas, tal qual observado na análise termogravimétrica do precursor. Apesar da pré-decomposição eliminar a maior parte da massa a ser eliminada, nota-se, na Figura 4.12, que ainda há massa a ser liberada e isso pode explicar o fato de ainda ter sido observada formação de CO_2 e NH_3 mesmo após a pré-decomposição. Como relatado anteriormente, estes resultados estão de acordo com o odor de amônia e formação de fumaça observados durante as decomposições. Além disso, o fato do pico de formação de CO_2 aparecer numa temperatura próxima à do segundo pico de formação de NH_3 explica a formação do precipitado branco.

A partir de 500 °C, os sinais de CO_2 e NH_3 começam a retornar às suas linhas de base e observa-se a formação de picos de N_2 , CO e H_2 . O sinal da massa 28 apresenta um pico largo com máximo em torno de 540 °C e outro em 605 °C. O segundo é referente apenas à liberação de N_2 , já que o perfil da massa 14 (fragmento da massa 28 quando essa se refere ao N_2) apresenta um pico na mesma temperatura. Já o primeiro é formado por uma mistura de N_2 e CO , uma vez que o sinal da massa 14 apresenta um pico largo com máximo em 550 °C e o perfil da massa 12 (fragmento da massa 28 quando essa é referente ao CO) apresenta um pico largo com máximo

em 520 °C. A liberação de H₂ é identificada por dois picos a 550 °C e 615 °C, acompanhando os dois picos de liberação de N₂. A liberação desses gases a partir de 500 °C explica a pequena perda de massa observada no perfil de perda de massa do precursor (em torno de 2 %).

A partir de 700 °C todos os sinais acompanhados já retornaram às suas linhas de base, sendo observada apenas uma liberação muito pequena de N₂ entre 800 - 900 °C.

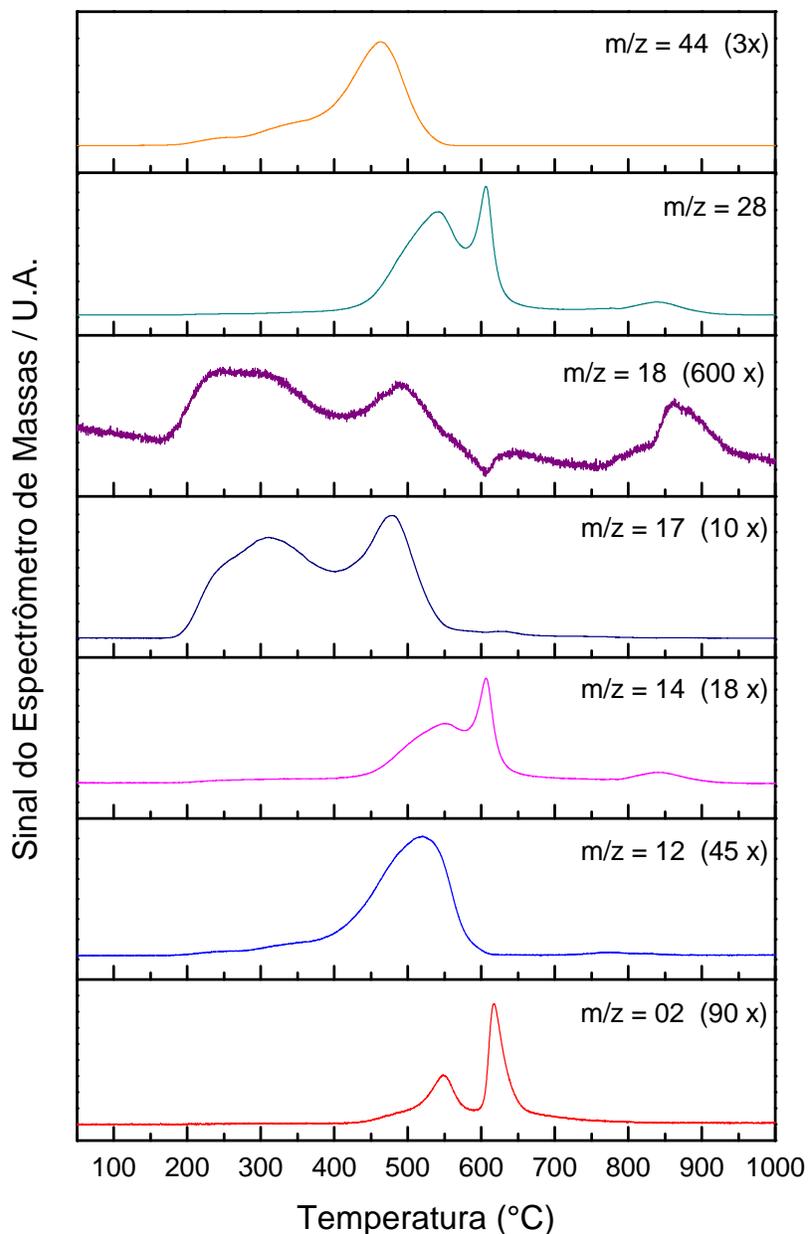


Figura 4.11 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante a decomposição térmica até 1000 °C do precursor pré-decomposto a 400 °C.

Foram realizadas também decomposições a 500 °C, 600 °C e 700 °C mantendo um patamar de 2 horas em cada decomposição. Os perfis dos sinais acompanhados durante as decomposições são apresentados na Figura 4.12.

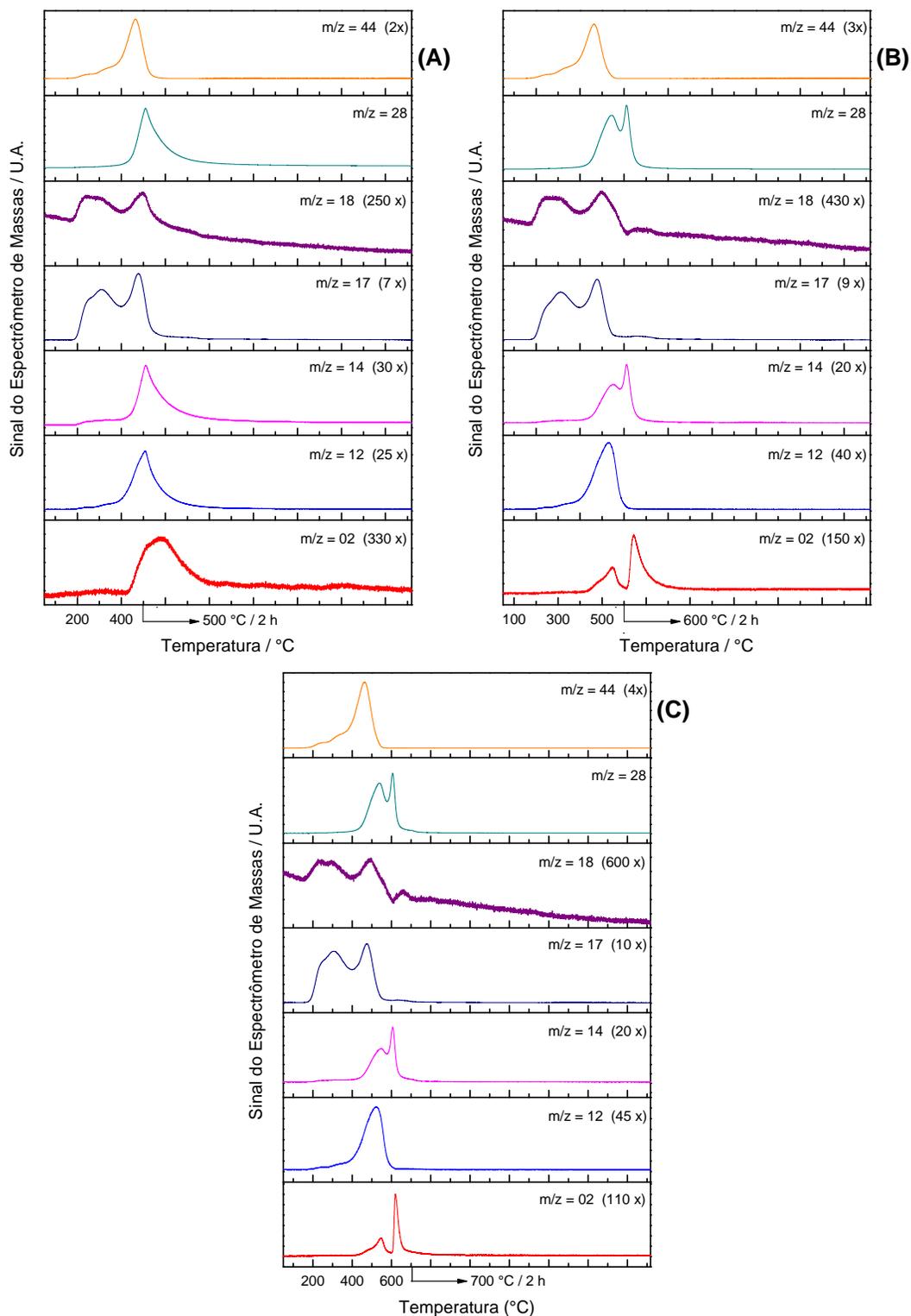


Figura 4.12 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposições a 500 °C (A), 600 °C (B) e 700 °C (C) por 2 horas.

É possível observar que os perfis a 600 °C e 700 °C não apresentam diferenças em relação aos perfis obtidos na decomposição até 1000 °C. Para a decomposição a 700 °C este resultado já era esperado uma vez que na decomposição até 1000 °C todos os sinais já haviam retornado às suas linhas de base nessa temperatura. No caso da decomposição a 600 °C, o máximo do segundo pico observado nos sinais referentes ao H₂ e N₂ se forma numa temperatura muito próxima a 600 °C e talvez por isso não tenham sido observadas mudanças nos perfis.

Na decomposição a 500 °C foram observadas diferenças nos perfis dos sinais dos íons m/z 2, 12, 14 e 28 (liberação de H₂, C, CO e N₂). Como foi anteriormente relatado, a 500 °C ocorre uma transição entre o término da liberação de NH₃ e CO₂ e o início da formação de N₂, CO e H₂. Foi observado que, ao atingir o patamar de temperatura a 500 °C, a formação desses gases cessou e os sinais referentes aos mesmos voltaram às suas linhas de base.

Além de se ter estudado o efeito a temperatura final de decomposição, estudou-se também o efeito da taxa de aquecimento empregada na decomposição. As decomposições cujos perfis foram apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12 foram realizadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ (valor tomado como padrão neste trabalho), então para fazer uma comparação foram realizadas decomposições a 700 °C empregando taxas de 0,5 e 1,5 °C·min⁻¹, que foram escolhidas com base em trabalhos da literatura (SHERIF, 1995 e VOLPE e BOUDART, 1985 a). Os perfis dos íons acompanhados nessas decomposições são apresentados na Figura 4.13.

Observando a Figura 4.12 C e as Figuras 4.13 A e B, nota-se que a mudança da taxa de aquecimento gera um deslocamento nas temperaturas de liberação dos gases oriundos da decomposição. Ao comparar as posições dos máximos gerados em casa sinal de massa, percebe-se que o deslocamento é mais significativo para o N₂, CO e H₂ do que para o NH₃ e o CO₂. Enquanto a diminuição da taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ para 1,5 °C·min⁻¹ deslocou a posição dos picos do CO₂ e NH₃ 45 °C para menores temperaturas, o deslocamento dos picos referentes aos demais gases foi de 60 °C. Ao diminuir a taxa de 1,5 °C·min⁻¹ para 0,5 °C·min⁻¹ o mesmo comportamento de deslocamento dos máximos para menores temperaturas também é observado: o deslocamento na posição dos picos do CO₂ e NH₃ foi de 10 °C em média, enquanto o deslocamento dos picos referentes aos demais gases foi de 16 °C em média.

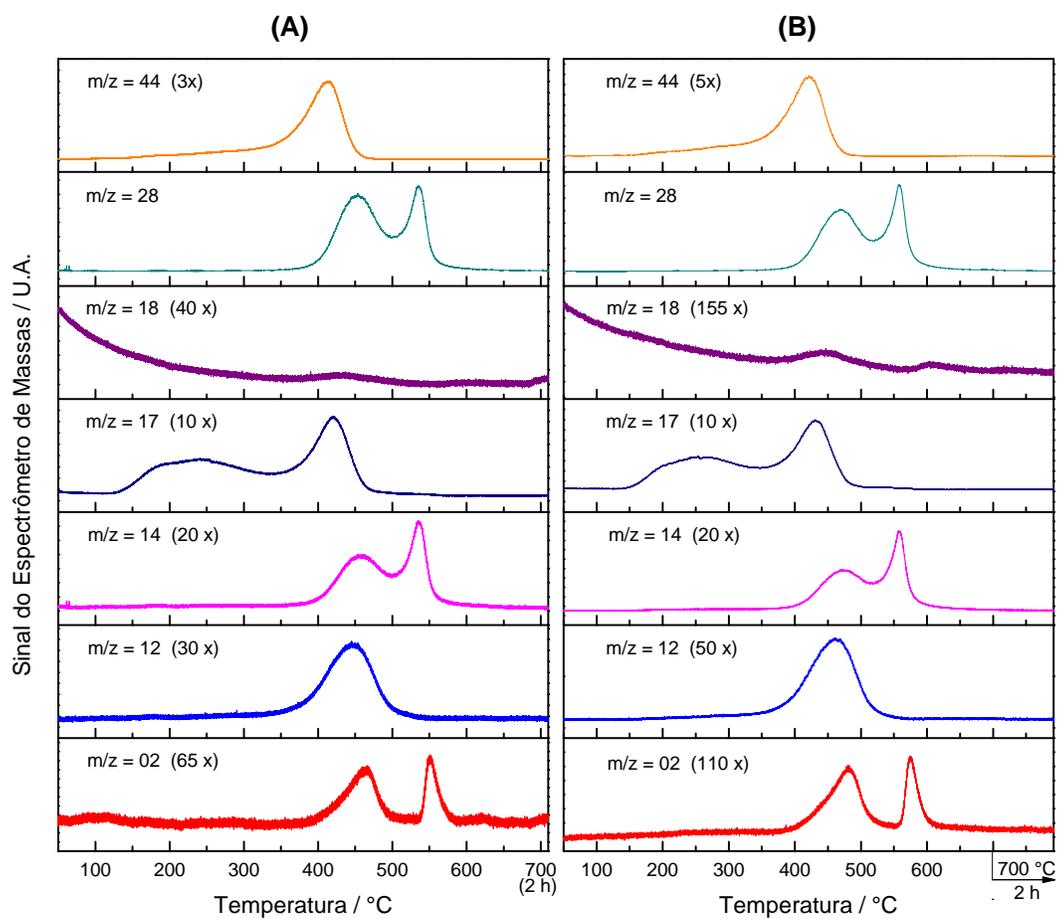


Figura 4.13 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposições do precursor a 700 °C empregando taxas de aquecimento de 0,5 °C·min⁻¹ (A) e 1,5 °C·min⁻¹ (B).

4.2. Avaliação dos Parâmetros de Síntese na Obtenção da Fase W₂C

O precursor preparado com razão 4:1 foi decomposto termicamente em diferentes condições a fim de se avaliar individualmente o efeito dos parâmetros de síntese sobre a natureza e propriedades dos produtos finais. Para isso, cada parâmetro foi variado individualmente enquanto os demais eram mantidos fixos num valor tomado como padrão (ver Tabela 3.1). Em algumas condições, para verificar o efeito da fonte de tungstênio, o precursor obtido com o metatungstato de amônio também foi avaliado.

Para este estudo, os produtos obtidos foram analisados por difração de raios-X e tiveram os seus teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio quantificados. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.2.1. Efeito da Temperatura de Decomposição

Para verificar o efeito da temperatura de decomposição sobre a natureza do produto final, o precursor foi decomposto em diferentes temperaturas na faixa 400 - 800 °C. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 4.14.

Como pode ser observado, houve uma modificação da fase cristalina obtida de acordo com a temperatura de decomposição empregada. A 400 °C o material obtido apresentou caráter amorfo. Entre 500 °C e 650 °C foi observada apenas a formação da fase W₂N. A 700 °C, a fase W₂N desaparece e apenas a fase W₂C foi observada. A partir desse ponto, as demais temperaturas avaliadas levaram à formação da fase W juntamente com a fase W₂C, havendo um aumento da primeira com a elevação da temperatura. Estes resultados sugerem que o precursor passa por uma série de transformações ao longo da decomposição térmica:



onde C* é um carbono presente em forma amorfa.

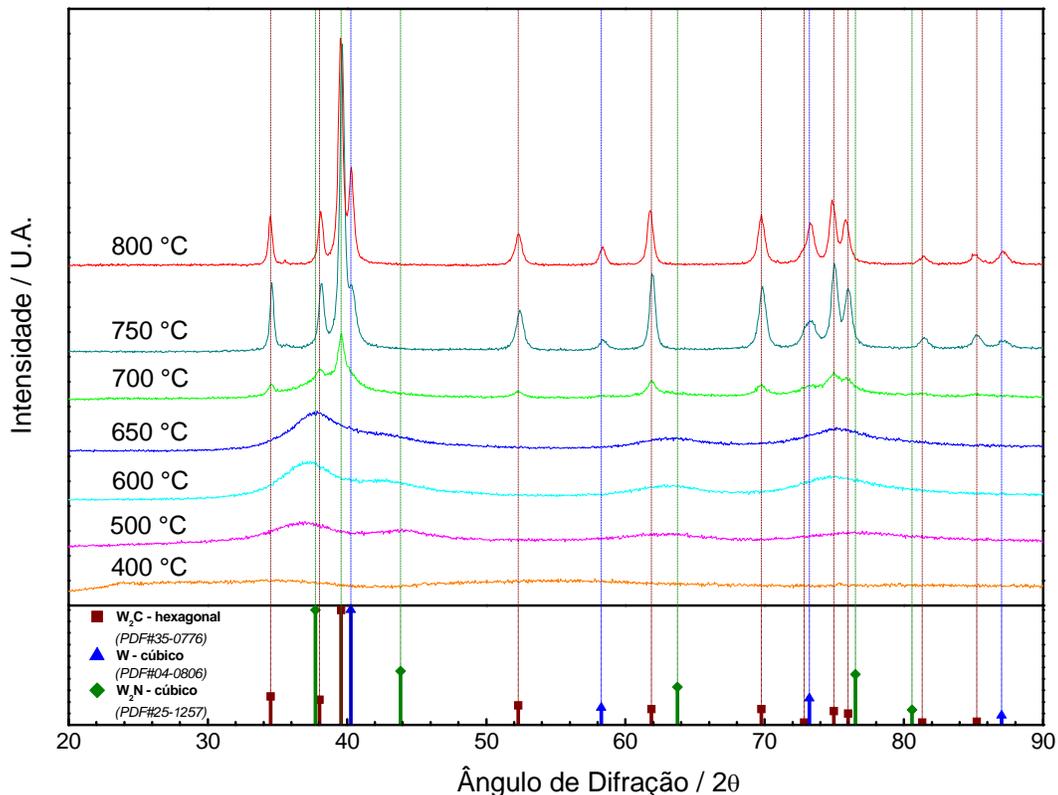


Figura 4.14 – Difratoogramas dos produtos de decomposição térmica do precursor a diferentes temperaturas.

A quantificação dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio é apresentada na Tabela 4.1. Nota-se que os teores destes três elementos diminuem com o aumento da temperatura de decomposição. Enquanto o hidrogênio já não é mais detectado em nenhuma amostra a partir de 600 °C, o nitrogênio desaparece apenas a partir de 750 °C. Os teores de carbono diminuem até 600 °C, ficando estáveis em torno de 1,8 % (m/m) a partir dessa temperatura.

Estes resultados estão de acordo com o que foi observado na decomposição do precursor acompanhada por espectrometria de massas (Figuras 4.10 e 4.11). Até 500 °C ainda é observada liberação de NH_3 e CO_2 , o que explica os teores mais altos a 400 °C e 500 °C. O pequeno pico de liberação de N_2 observado em temperaturas mais elevadas pode explicar porque mesmo com a presença apenas da fase W_2C a 700 °C, o teor de nitrogênio ainda é detectado nessa temperatura.

Vale ressaltar que o teor de carbono obtido a partir de 600 °C é inferior ao valor teórico para o W_2C (3,16 % m/m). Estes resultados indicam que o W_2C obtido a 700 °C ainda apresenta nitrogênio e possivelmente se trata de um carbonitreto ($\text{W}_2\text{C}_{1-x}\text{N}_x$) que apresenta a mesma estrutura cristalina que a do W_2C (*hcp*).

Tabela 4.1 – Teores de C, N e H dos produtos de decomposição térmica do precursor em diferentes temperaturas.

TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO (°C)	TEORES MÁSSICOS (%)		
	C	N	H
400	4,2	14,6	1,4
500	1,4	6,9	0,3
600	1,7	1,8	0
650	1,7	0,5	0
700	1,8	0,4	0
750	1,9	0	0
800	1,8	0	0

4.2.2. Efeito do Tempo de Decomposição

Como apresentado na seção 4.1.2, a decomposição a 700 °C por 2 horas do precursor preparado com razão 4:1 levou à formação da fase W_2C . Para verificar o efeito do tempo de decomposição sobre a natureza das fases, o precursor foi decomposto termicamente a 600 °C, 650 °C e 700 °C com diferentes tempos de decomposição. Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.15.

Os resultados mostram que o efeito do tempo de decomposição sobre a natureza do produto final é diferente dependendo da temperatura. Nas decomposições a 600 °C, os difratogramas indicaram apenas a presença da fase W_2N , independentemente do tempo de decomposição empregado. A 700 °C, todos os difratogramas apresentaram a fase W_2C e o aumento do tempo de decomposição foi acompanhado do surgimento da fase W , além de ter aumentado a cristalinidade do material obtido.

As maiores mudanças foram observadas nas decomposições a 650 °C. Com 2 e 4 horas de decomposição, apenas a fase W_2N foi identificada. Ao aumentar o tempo para 8 horas, o pico de difração mais intenso da fase W_2C apareceu juntamente com a fase W_2N . Com 16 horas, a fase W_2N desapareceu, a fase W_2C permaneceu e a fase W apareceu. A sequência com a qual estas apareceram foi a mesma observada nos testes com a variação da temperatura de decomposição, reforçando a hipótese de que a síntese do W_2C pela rota da guanidina segue a sequência:



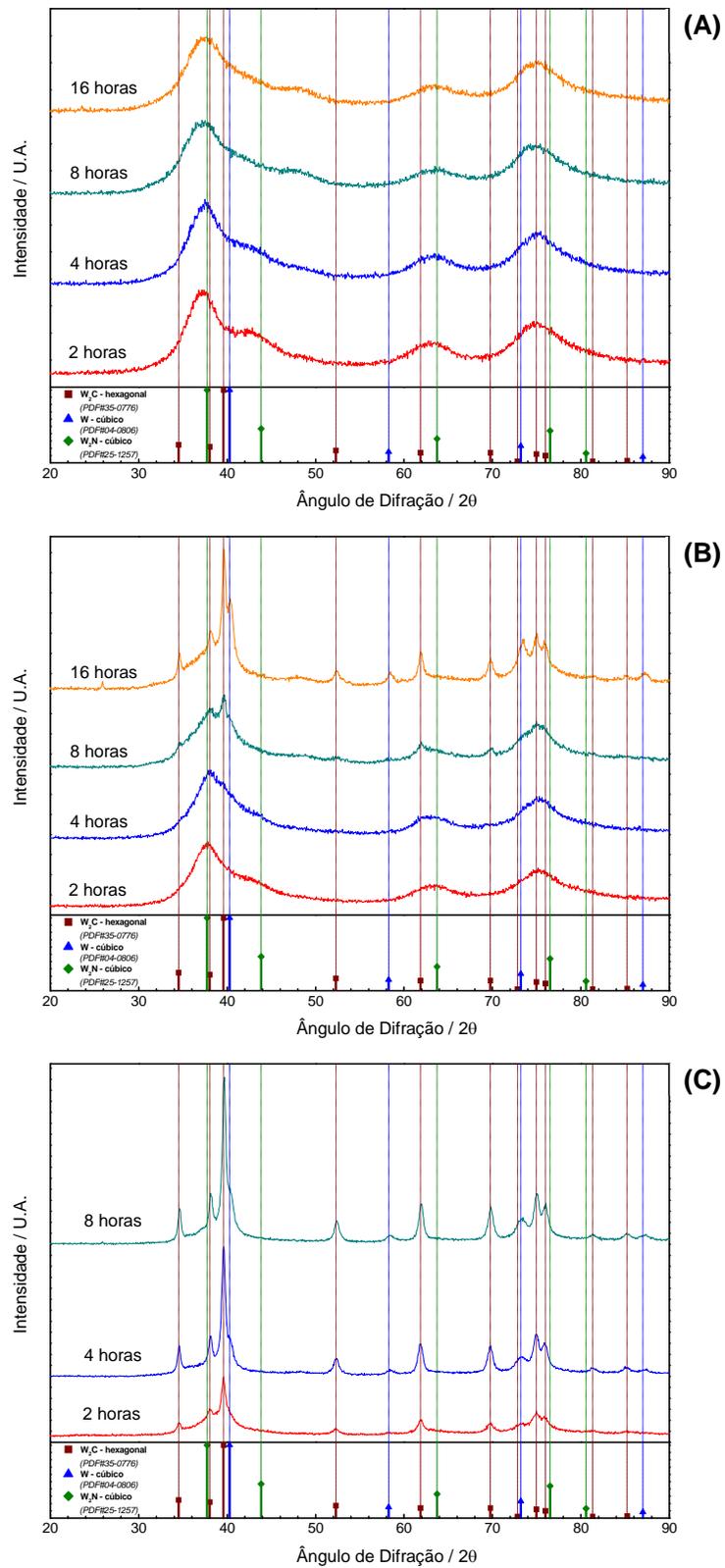


Figura 4.15 – Difratomogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 600 °C (A), 650 °C (B) e 700 °C (C), empregando diferentes tempos de decomposição.

Para as temperaturas nas quais a variação do tempo de decomposição levou a alterações nos difratogramas obtidos, os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram quantificados. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Teores de C, N e H dos produtos de decomposição do precursor a 650 °C e 700 °C em diferentes tempos de decomposição.

TEMPERATURA (°C) – TEMPO (h) DE DECOMPOSIÇÃO	TEORES MÁSSICOS (%)		
	C	N	H
650 – 2	1,7	0,5	0
650 – 4	1,8	0,5	0
650 – 8	2,0	0,2	0
650 – 16	1,8	0,1	0
700 – 2	1,8	0,4	0
700 – 4	1,9	0,3	0
700 – 8	1,7	0,1	0

Estes resultados mostram que o aumento do tempo de decomposição favorece a diminuição do teor de nitrogênio e não altera o teor de carbono dos produtos. Com a perda de nitrogênio, poderia ser esperado um aumento nos demais teores dos demais elementos que compõem a amostra. No entanto, como não se pôde quantificar os teores de tungstênio e oxigênio, não é possível afirmar que esse resultado trata-se de uma perda apenas de nitrogênio.

O efeito do tempo de decomposição também foi avaliado para o precursor preparado com o metatungstato de amônio. Neste caso, as decomposições foram avaliadas diretamente a 700 °C porque nessa temperatura ainda era observada presença do W_2N nas sínteses com o metatungstato de amônio. Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.16.

O comportamento observado com o aumento do tempo de decomposição foi semelhante ao observado nas decomposições a 650 °C empregando o paratungstato. A fase referente ao nitreto sumiu à medida que o tempo de decomposição aumentou, enquanto a fase W_2C foi-se tornando mais evidente. O aparecimento da fase W também foi observado, mas diferentemente das decomposições a 650 °C com o paratungstato, esta já apareceu com 4 horas de decomposição e a relação entre as fases W / W_2C para um mesmo tempo foi maior no caso do precursor preparado com o metatungstato.

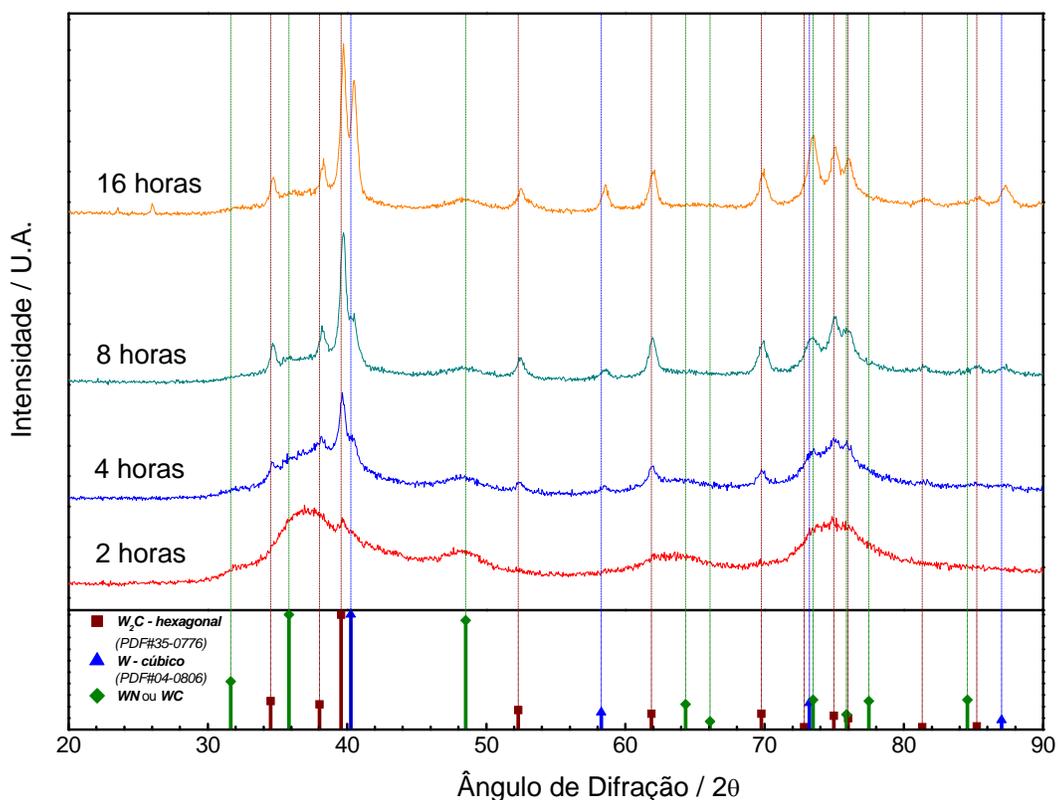


Figura 4.16 – Difratogramas dos produtos da decomposição térmica a 700 °C em diferentes tempos de decomposição do precursor (razão 4:1) sintetizado com o metatungstato de amônio.

4.2.3. Efeito da Velocidade Espacial

O efeito da variação da velocidade espacial sobre a natureza das fases formadas foi estudado a partir da alteração da vazão de He empregada nas decomposições, empregando em todos os casos a mesma massa de precursor e uma temperatura de decomposição de 700 °C. Os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.17 e as quantificações dos teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio são mostradas na Tabela 4.3.

Como pode ser visto na Figura 4.17, a variação da velocidade espacial só afetou a estrutura cristalina do material obtido com a vazão de 400 mL·min⁻¹. Para as duas vazões mais baixas avaliadas, apenas a fase W₂C foi observada, mas quando a vazão foi aumentada para 400 mL·min⁻¹ a fase W surgiu no difratograma.

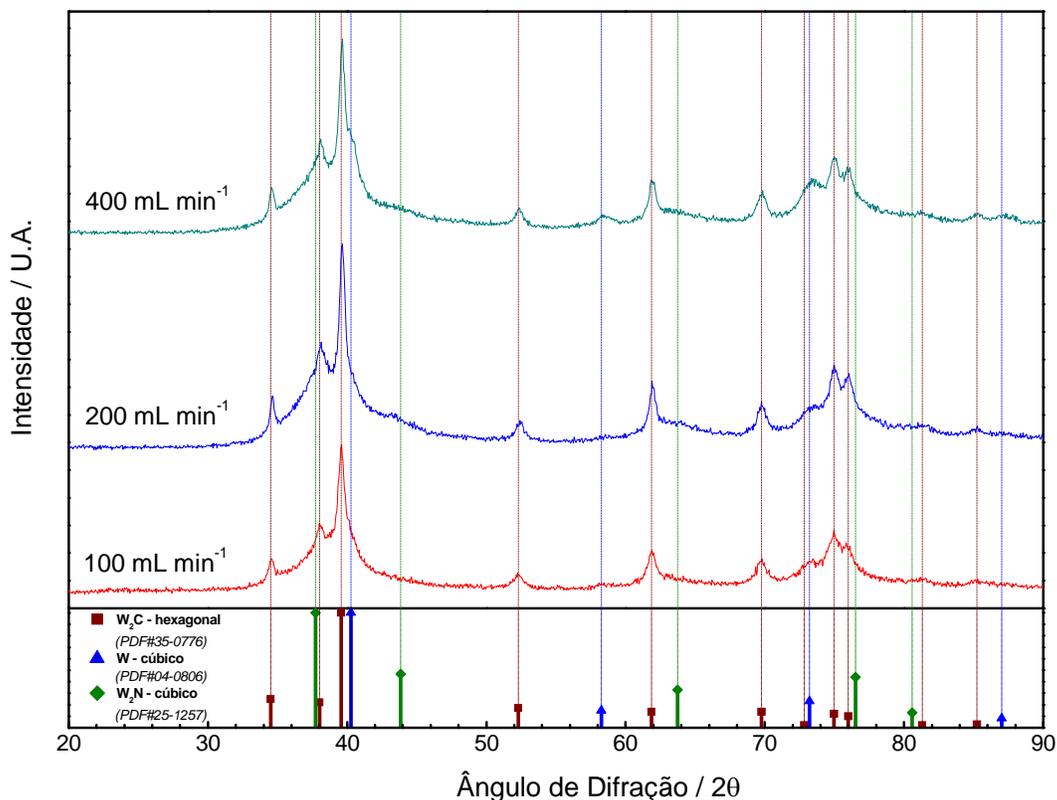


Figura 4.17 – Difratoogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C empregando diferentes vazões de He.

Em relação aos teores de carbono e nitrogênio, nota-se na Tabela 4.3 que o aumento da velocidade espacial promoveu uma queda nos teores do primeiro e um aumento nos teores do segundo. Essa queda no teor de carbono está de acordo com o aparecimento da fase W ao aumentar a velocidade espacial.

Tabela 4.3 – Teores de C, N e H dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C empregando diferentes vazões de He.

VAZÃO DE He (mL.min ⁻¹)	TEORES MÁSSICOS (%)		
	C	N	H
100	1,8	0,4	0
200	1,4	0,7	0
400	1,3	0,6	0

O precursor preparado com o metatungstato de amônio também foi decomposto nas mesmas condições empregadas para o paratungstato de amônio e os difratogramas dos produtos obtidos são apresentados na Figura 4.18.

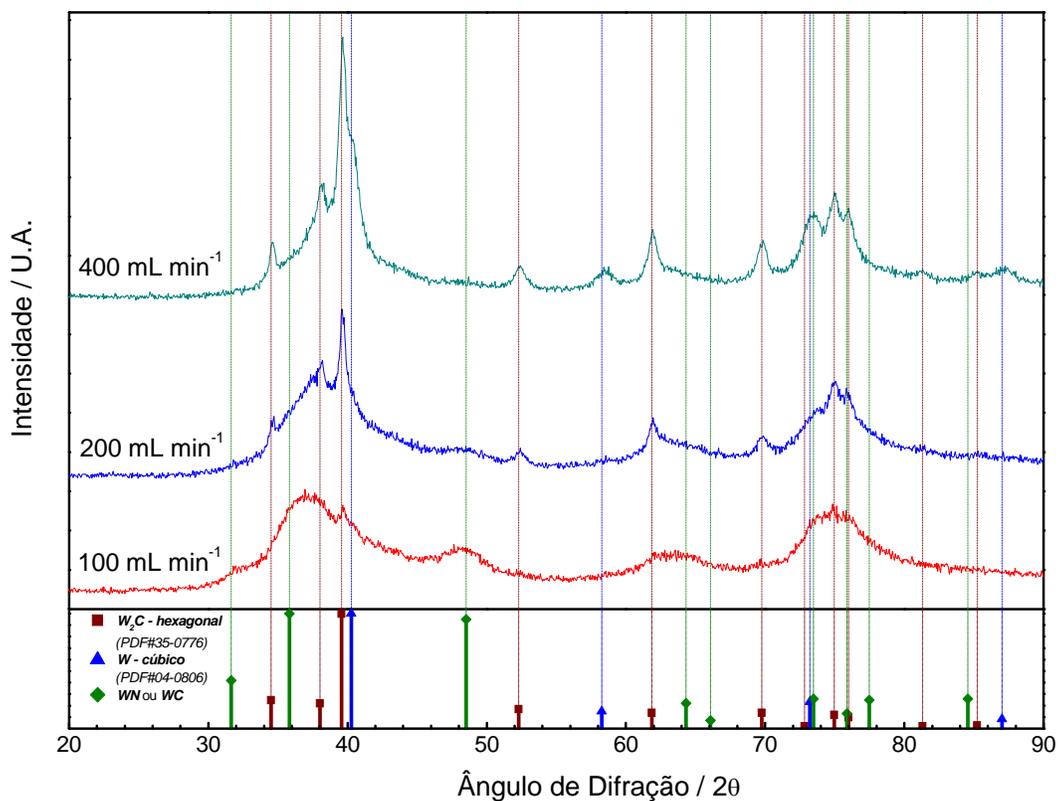


Figura 4.18 – Difratogramas dos produtos da decomposição térmica a 700 °C com diferentes vazões de He do precursor sintetizado com o metatungstato de amônio (razão 4:1).

No caso do precursor preparado com o metatungstato de amônio, o efeito da variação da velocidade espacial foi semelhante ao observado na nos testes com o tempo de decomposição. O aumento da velocidade espacial levou inicialmente à formação da fase W_2C (200 mL.min⁻¹) e depois (400 mL.min⁻¹) ao aparecimento da fase W juntamente com a fase W_2C .

4.2.4. Efeito da Taxa de Aquecimento

Por último apresenta-se o efeito da variação da taxa de aquecimento sobre a natureza e tipo das fases cristalinas formadas após decomposição a 700 °C. Os difratogramas dos produtos obtidos a partir da decomposição térmica do precursor a 700 °C empregando diferentes taxas de aquecimento são apresentados na Figura 4.19.

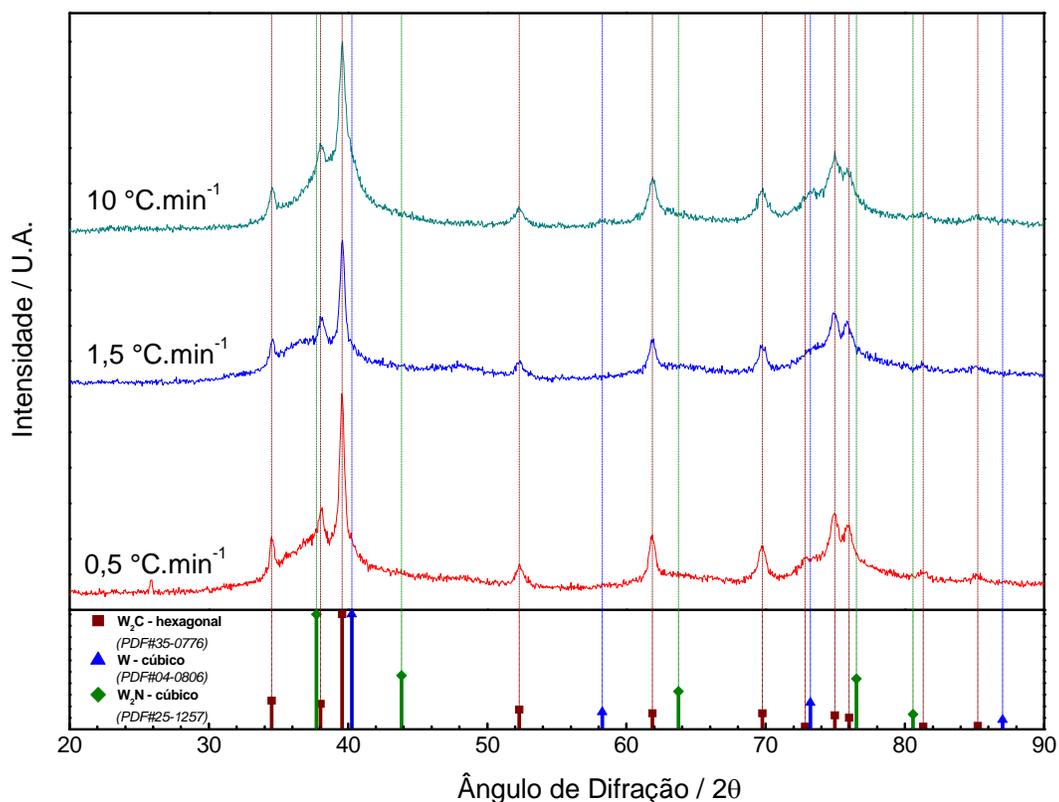


Figura 4.19 – Difratogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C com diferentes taxas de aquecimento.

Não houve diferença na fase cristalina obtida com a variação da taxa de aquecimento, indicando que, nas condições avaliadas, esse parâmetro não interfere na natureza da fase cristalina obtida ao final da síntese.

As amostras decompostas a 700 °C também tiveram seus teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio quantificados, e os resultados são apresentados na Tabela 4.4. Como pode ser visto, os teores das amostras decompostas a 0,5 e 10 °C.min⁻¹ foram praticamente iguais, enquanto a amostra decomposta a 1,5 °C.min⁻¹ apresentou um

maior teor de carbono em relação às demais. Esse resultado é um indício de que a taxa de aquecimento empregada pode afetar a composição do produto final de maneira não linear.

Tabela 4.4 – Teores de C, N e H dos produtos da decomposição térmica do precursor a 700 °C com diferentes taxas de aquecimento.

TAXA DE AQUECIMENTO (°C·min ⁻¹)	TEORES MÁSSICOS (%)		
	C	N	H
0,5	1,9	0,5	0
1,5	2,3	0,3	0
10	1,8	0,4	0

Na seção 4.1.3 mostrou-se que a variação da taxa de aquecimento altera as temperaturas nas quais são liberados cada um dos gases observados durante a decomposição. Ao comparar esse resultado com os apresentados na Figura 4.19 e na Tabela 4.4, nota-se que esse efeito observado nas análises de espectrometria de massas não interferiu na estrutura cristalina do produto final, mas afetou a sua composição.

4.3. Tratamentos com H₂

Para verificar o efeito do tratamento com H₂ sobre a natureza das fases cristalinas das amostras obtidas por decomposição do precursor preparado via rota da guanidina, dois testes foram efetuados utilizando como base a decomposição a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. No primeiro, o catalisador obtido ao final da síntese foi submetido a um pós-tratamento *in situ* com H₂ conforme condições empregadas por SHERIF (1995); no segundo, uma decomposição foi realizada nas mesmas condições, mas substituindo o He por H₂. Os resultados são apresentados a seguir.

4.3.1. Tratamento com H₂ Após Decomposição

Para o tratamento pós-síntese, o precursor foi decomposto nas condições citadas e, depois disso, a amostra obtida foi resfriada até a temperatura ambiente. Em seguida, o gás foi mudado de He para H₂ puro (100 mL·min⁻¹) e a temperatura foi elevada até 500 °C empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Ao atingir a temperatura final, a mesma foi mantida constante por 16 horas. Os gases de exaustão do reator foram acompanhados via espectrometria de massas e o catalisador obtido foi caracterizado por difração de raios-X e teve os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio determinados.

Pela espectrometria de massas, foi observada uma pequena oscilação no sinal do íon $m/z = 16$, indicando que houve formação de CH₄ durante o tratamento. Este resultado sugere que houve metanação do carbono presente na amostra, o que está de acordo com a queda observada no seu teor de carbono de 1,8 % (m/m) para 0,9 % (m/m). Em relação aos teores de nitrogênio e hidrogênio, não foram observadas alterações em comparação com o catalisador sem tratamento.

Os difratogramas do catalisador com e sem tratamento são apresentados na Figura 4.20, podendo ser observado o aparecimento da fase W no catalisador após o tratamento com H₂. Esse resultado, aliado à perda de carbono detectada por análise elementar e a formação de metano observada via espectrometria de massas, indica que houve perda de carbono carbídico durante o tratamento.

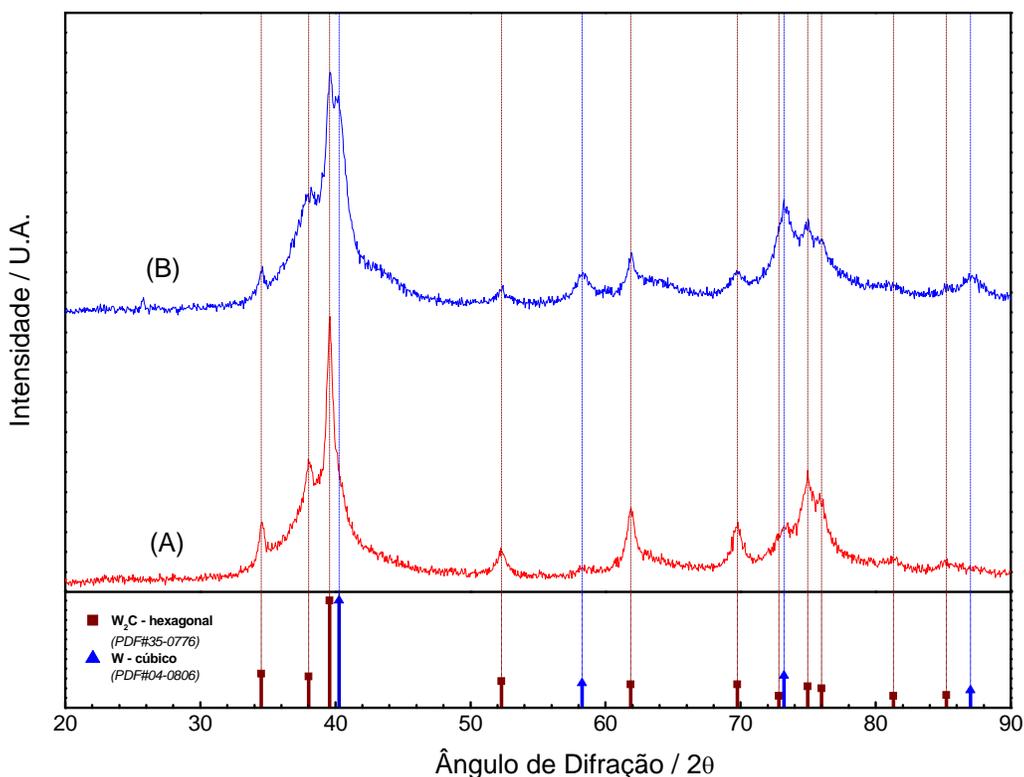


Figura 4.20 – Difractogramas do catalisador sintetizado a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ antes (A) e depois (B) de ser tratado em fluxo de H₂.

4.3.2. Decomposição em H₂

Os perfis dos íons monitorados durante a decomposição com H₂ são apresentados na Figura 4.21. Nota-se que os perfis gerados diferem bastante da decomposição realizada com He (ver Figura 4.12 C). O que se vê, no caso da síntese em H₂, é que quase todos os sinais apresentam um único pico com máximo em torno de 470 °C, que coincide com o mínimo de um pico negativo formado no sinal do H₂. Após os sinais voltarem às suas linhas de base, nota-se a formação de um pico no sinal da massa 18 (H₂O) enquanto o sinal do H₂ volta lentamente a sua linha de base.

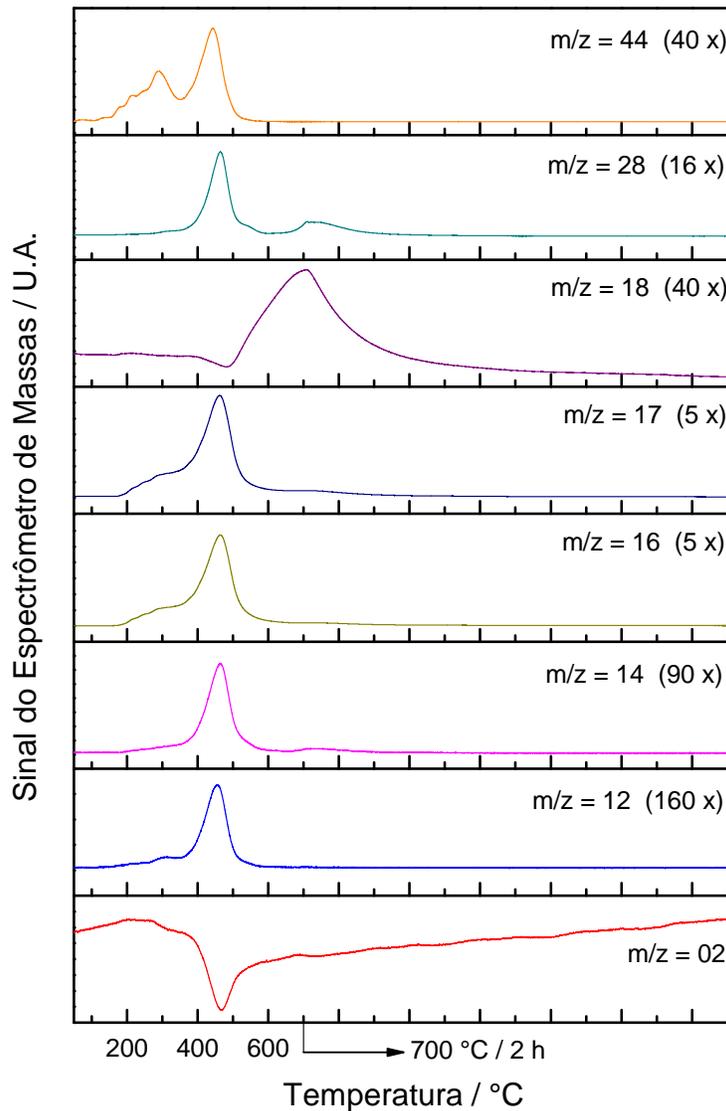


Figura 4.21 – Perfis dos sinais das massas acompanhadas durante decomposição em H_2 do precursor a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

SHERIF (1995) propôs que o precursor formado a partir da reação em fase sólida contém o tungstênio na forma de um óxido complexo $((CN_3H_5)_3WO_4 \cdot 0,5CO_3)$, portanto essa formação de água acompanhada do consumo de hidrogênio pode indicar que o óxido de tungstênio residual está sendo reduzido nessa faixa de temperatura. O difratograma do produto da decomposição em H_2 é apresentado na Figura 4.22 e mostra que o material obtido trata-se apenas de tungstênio metálico.

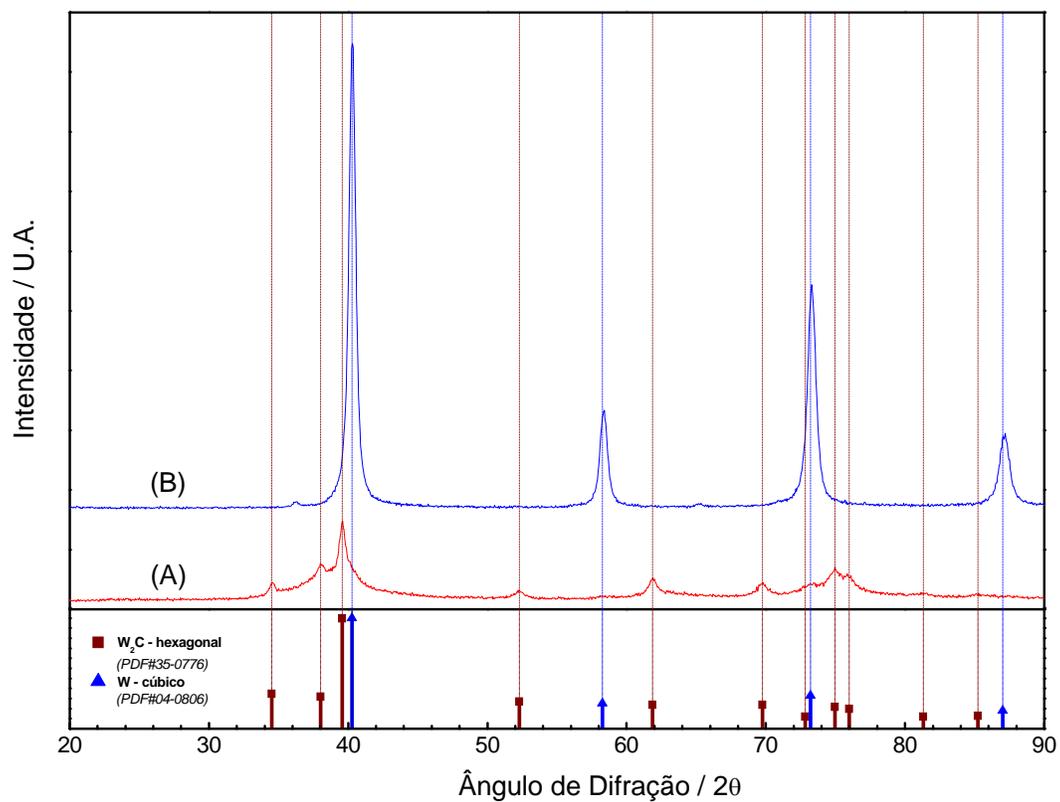


Figura 4.22 – Difratogramas dos produtos da decomposição térmica do precursor em He (A) e H₂ (B) a 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

4.4. Caracterização dos Materiais

A partir dos resultados apresentados na seção 4.2, algumas amostras foram selecionadas para caracterização. Como a temperatura de decomposição mostrou ser uma variável que determina a natureza cristalográfica do produto obtido, amostras sintetizadas em diferentes temperaturas foram selecionadas para caracterizações adicionais. Além disso, amostras preparadas em diferentes taxas de aquecimento também foram avaliadas, uma vez que todas essas amostras apresentaram fase cristalina desejada e que em alguns trabalhos da literatura, dentre eles o desenvolvido por VOLPE E BOUDART (1985 a e 1985 b), essa variável é dita muito importante na determinação das propriedades texturais de nitretos e carbetos.

Como os únicos parâmetros de síntese cujos valores diferem de uma amostra para outra são a temperatura de síntese e a taxa de aquecimento, o código **TTT-XX** foi utilizado para identificá-las, onde **TTT** representa a temperatura de decomposição e **XX** a taxa de aquecimento empregada. A amostra preparada com o metatungstato de amônio cuja decomposição levou à formação da fase W_2C isoladamente também foi avaliada, e neste caso foi acrescentado um **M** ao final do código. Na Tabela 4.5 é apresentada uma listagem das amostras caracterizadas.

Tabela 4.5 – Códigos e condições de síntese das amostras caracterizadas.

CÓDIGO DA AMOSTRA	TAXA DE AQUECIMENTO ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO ($^{\circ}C$)	FONTE DE TUNGSTÊNIO
400-10	10,0	400	Paratungstato
500-10	10,0	500	Paratungstato
600-10	10,0	600	Paratungstato
700-10	10,0	700	Paratungstato
700-0,5	0,5	700	Paratungstato
700-1,5	1,5	700	Paratungstato
750-1,5	1,5	750	Paratungstato
750-1,5M	1,5	750	Metatungstato

4.4.1. Área Específica e Quimissorção de CO

Além dos resultados de difração de raios-X e quantificação dos teores de C, N, e H apresentados na seção 4.2, as amostras listadas na Tabela 4.5 foram analisadas *in situ* para determinação de área específica e quimissorção de CO. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Caracterização física, química e textural das amostras selecionadas.

CÓDIGO DA AMOSTRA	S _g (m ² ·g ⁻¹)	CO (μmol·g ⁻¹)	FASE CRISTALINA
400-10	25	0	Amorfo
500-10	66	0	W ₂ N
600-10	10	0	W ₂ N
700-10	16	0	W ₂ C
700-0,5	7	0	W ₂ C
700-1,5	7	0	W ₂ C
750-1,5	5	0	W ₂ C + W
750-1,5M	7	0	W ₂ C

Nota-se que a temperatura de síntese exerce forte influência sobre a área específica obtida ao final da decomposição. É possível observar que há um aumento no valor obtido de 400 °C para 500 °C e que o mesmo diminui quando temperaturas de decomposição mais elevadas são empregadas. Comparando esse resultado com as análises de espectrometria de massas e termogravimetria, percebe-se que o aumento da área específica ocorre na região em que a perda de massa é mais acentuada (liberação de CO₂ e NH₃), o que indica que esse aumento deve ser gerado pela formação de poros no material devido à liberação de gases. Quando a temperatura de síntese passa da região de perda de massa acentuada, a tendência observada é de perda de área com o aumento da temperatura provavelmente devido à sinterização do material.

Para as amostras decompostas a 700 °C, observou-se que as taxas de aquecimento mais baixas levaram a uma diminuição na área específica. Isso possivelmente ocorreu devido ao aumento do tempo em que a amostra fica exposta a altas temperaturas durante a síntese, promovendo uma sinterização mais extensa.

Comparando as amostras 750-1,5 e 750-1,5M, nota-se que a mudança da fonte de tungstênio alterou a fase cristalina obtida ao final da síntese, mas não o valor de área específica do produto final.

Um fato que chama atenção é que todas as amostras sintetizadas não quimissorveram CO, mostrando que os catalisadores obtidos imediatamente após a síntese nas condições estudadas não possuem sítios ativos presentes em sua superfície. Sabe-se de diversos trabalhos da literatura que tanto o W_2C como o W_2N possuem capacidade de quimissorver CO, então esse resultado indica que o W_2C obtido pela rota da guanidina precisa de algum procedimento de limpeza ou ativação da superfície.

4.4.2. Análise da Superfície

As amostras 400-10, 500-10, 600-10, 700-10 e 800-10 foram analisadas por XPS para avaliar como a temperatura de decomposição altera a superfície do produto final. Os espectros de XPS nas regiões do W 4f, C 1s, N 1s e O 1s são apresentados respectivamente nas Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 (em cada uma das figuras, a escala de intensidade dos 5 espectros foi a mesma). Na Tabela 4.7 é apresentado um quadro geral dos resultados obtidos.

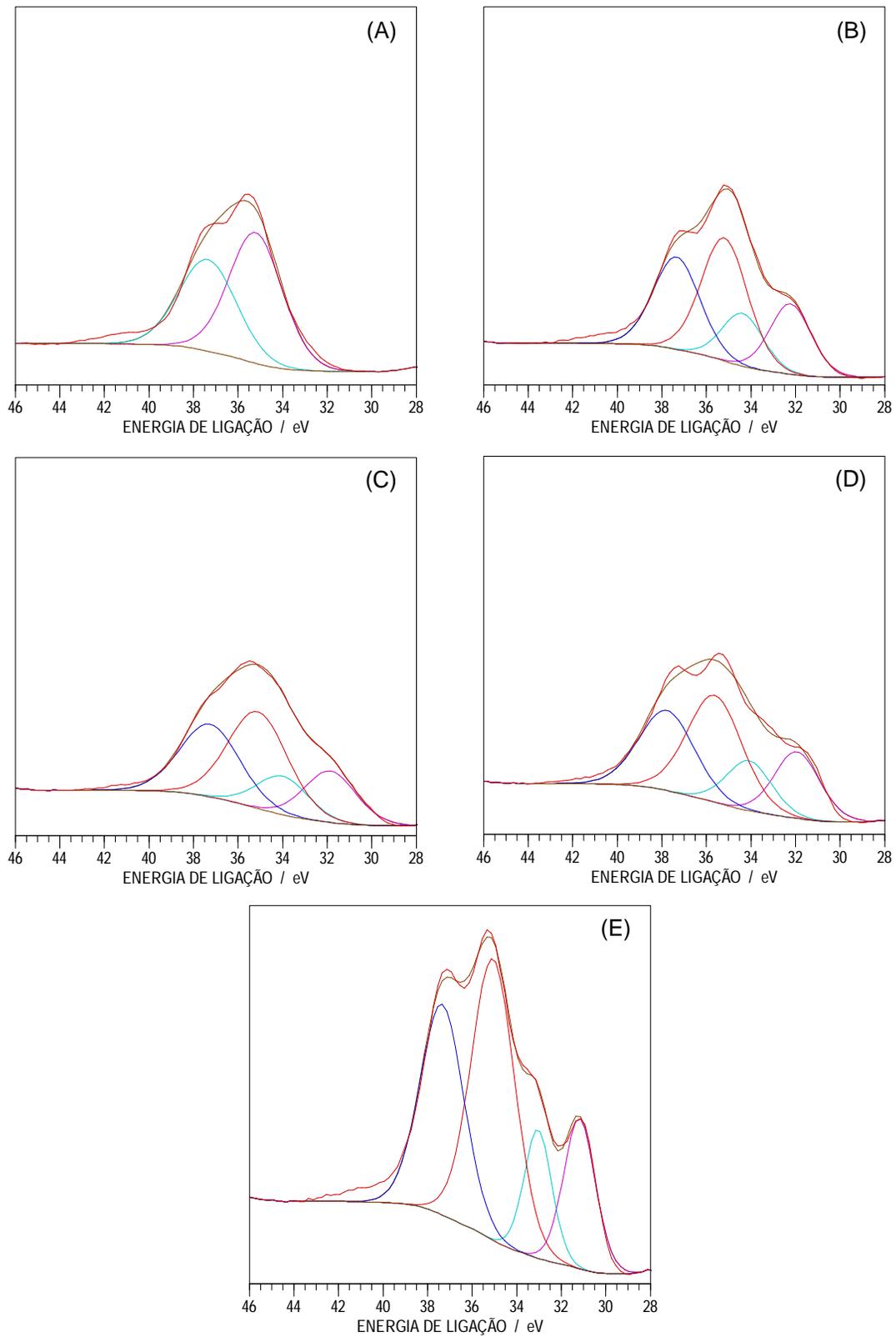


Figura 4.23 – Espectros de XPS na região do W 4f para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E).

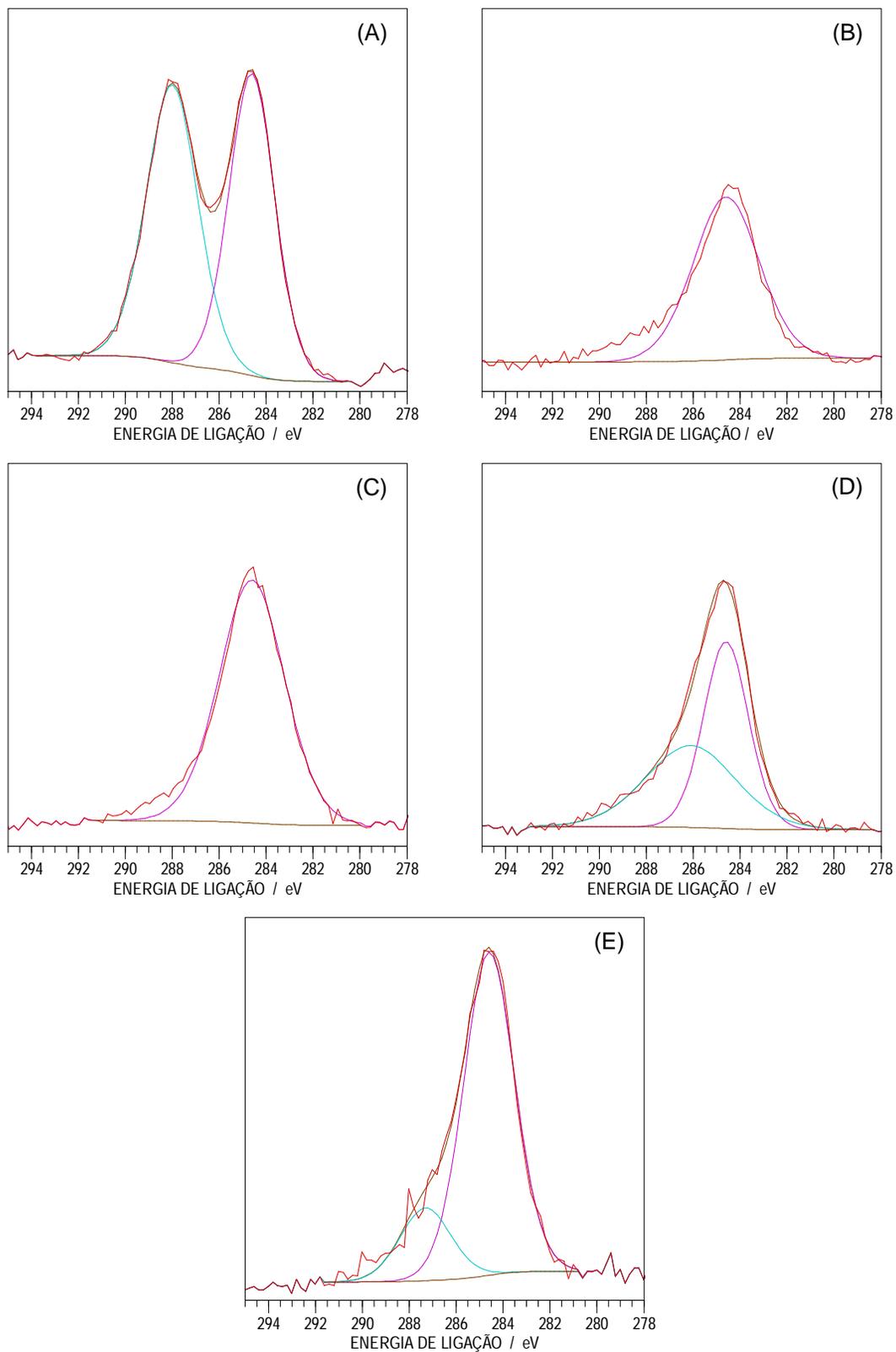


Figura 4.24 – Espectros de XPS na região do C 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E).

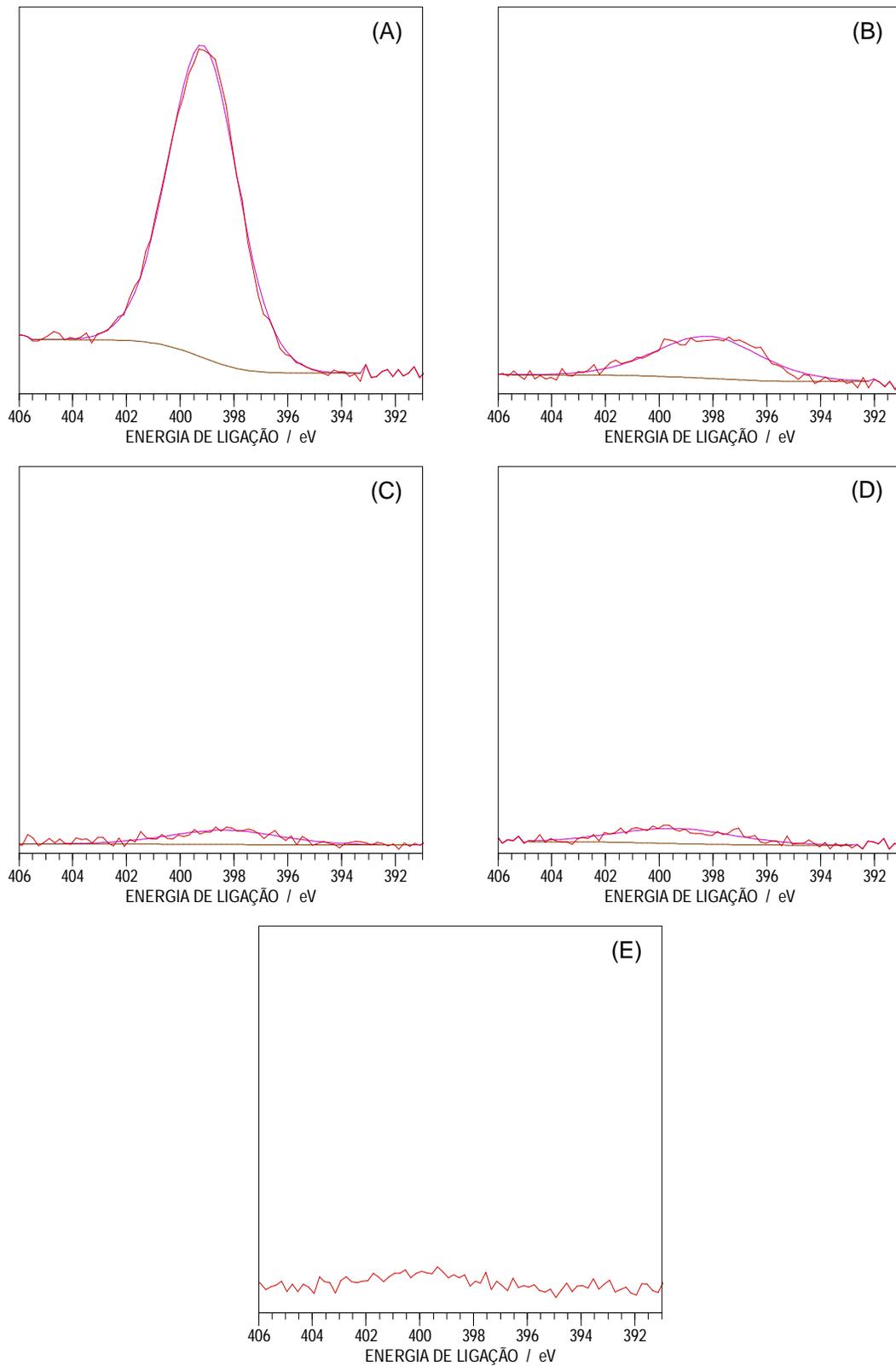


Figura 4.25 – Espectros de XPS na região do N 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E).

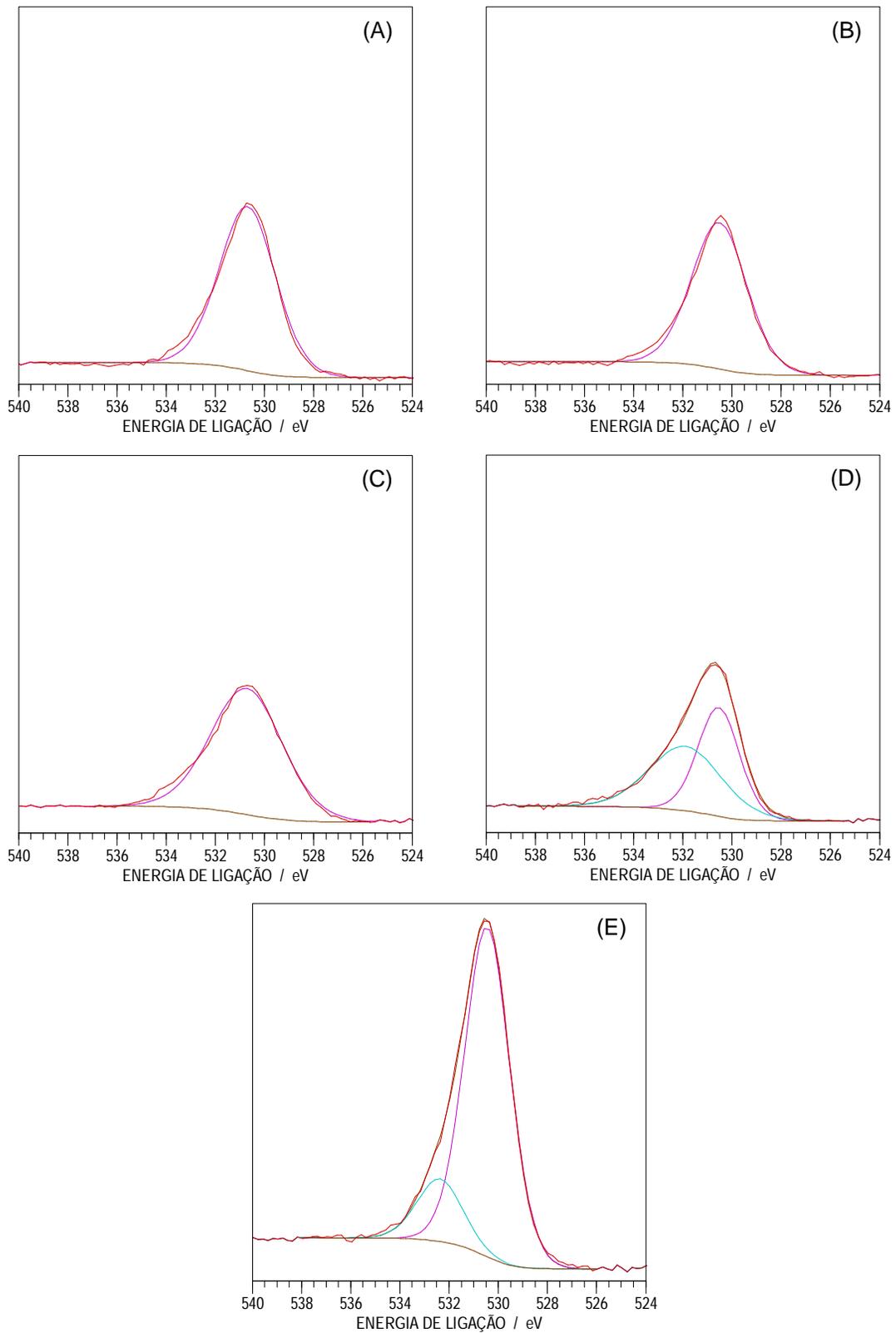


Figura 4.26 – Espectros de XPS na região do O 1s para as amostras decompostas a 400 °C (A), 500 °C (B), 600 °C (C), 700 °C (D) e 800 °C (E).

Tabela 4.7 – Composição superficial dos produtos de decomposição em função da temperatura de síntese.

ELEMENTO	E.L. (eV)	ATRIBUIÇÃO	TEOR POR AMOSTRA (%)				
			400-10	500-10	600-10	700-10	800-10
W 4f	31,2 (7/2)	W ^{a,b}	-	-	-	-	3,7
	33,0 (5/2)						
	32,0 (7/2)	W ₂ C ^a / W ₂ N ^b	-	3,4	2,9	3,2	-
	34,2 (5/2)						
	35,2 (7/2)	WO ₃ ^c	4,0	6,6	6,2	6,2	9,4
	37,4 (5/2)						
C 1s	284,6	C-C ^d	22,9	43,5	56,1	28,7	37,6
	286,1	C-O	-	-	-	25,2	-
	287,3	C-O	-	-	-	-	8,5
	288,0	Carbonato ^d	23,6	-	-	-	-
N 1s	398 - 400	CN _x ^{e,f}	33,4	15,6	3,2	4,2	-
O 1s	530,6	WO _x ^c	16,0	31,0	32,5	16,0	34,3
	532,2	C-O	-	-	-	16,5	6,5

^a: LUTHIN e LINSMEIER (2000)

^b: SOTO *et al.* (2003)

^c: KHYZHUN (2000)

^d: WAGNER *et al.* (1979)

^e: DENG e SOUDA (2002 a)

^f: DENG e SOUDA (2002 b)

Para a amostra a 400 °C, são observados dois picos distintos no espectro do C 1s: um devido à contaminação superficial por carbono (284,6 eV) e outro devido à presença de carbonato (288,0 eV). O carbonato é proveniente do uso do carbonato de guanidina, e o fato do pico de liberação de CO₂ observado durante a decomposição só aparecer após 400 °C explica a presença dessa espécie. Observou-se também que pico referente ao N 1s é intenso e bem definido nessa amostra, o que está de acordo com o teor mais elevado de nitrogênio obtido por análise elementar (Tabela 4.1). A energia de ligação deste pico (399,1 eV) é atribuída à presença de nitrogênio ligado a

carbono, o que pode ser explicado pela forma na qual o nitrogênio se encontra no tungstato de guanidina. Na região do W 4f, o tungstênio aparece apenas na forma oxidada. Considerando que nessa temperatura o material é amorfo (sem formação de fases referentes ao carbeto ou nitreto) e que o tungstato de guanidina contém o tungstênio na forma de um óxido complexo, esse óxido observado pode ser atribuído à própria natureza do precursor.

Para a amostra decomposta a 500 °C, três mudanças chamam à atenção em relação à amostra decomposta a 400 °C. Primeiramente, nota-se que o pico referente ao carbonato desaparece. Esse resultado está de acordo com os resultados observados por termogravimetria (Figura 4.9) e espectrometria de massas (Figura 4.10), já que o pico de perda de massa atribuído à liberação de CO₂ na derivada do perfil de perda de massa e o pico de formação de CO₂ observado no sinal do íon m/z = 44 ocorrem ambos antes de 500 °C. Outra mudança relevante é a queda de aproximadamente 50 % no teor de nitrogênio e o deslocamento do pico do N 1s para 398,2 eV. Entre 400-500 °C nota-se, por espectrometria de massas, liberação de NH₃ e o início de liberação de N₂, o que pode explicar essa variação de massa observada. Além disso, o percentual de perda de massa de nitrogênio foi o mesmo observado nos resultados de análise elementar para essas amostras (Tabela 4.1). A energia de ligação do N 1s para a amostra decomposta a 500 °C ficou próxima à atribuída ao W₂N (397,9 eV), e possivelmente o baixo teor de tungstênio e alto teor de carbono na superfície expliquem porque mesmo sendo observada formação apenas de W₂N por difração de raios-X, na superfície o nitrogênio indica a possível formação de um carbonitreto. Na região do W 4f, houve um aumento no teor total de tungstênio e passou a ser observado o duplete referente ao W₂N. Apesar disso, na superfície, a maior parte do tungstênio ainda está na forma oxidada.

Comparando as análises das amostras decompostas a 500 °C e 600 °C, poucas diferenças são observadas. Nota-se a continuidade da queda do teor de nitrogênio, fato que está de acordo com os resultados de análise elementar (Tabela 4.1) e com a liberação de N₂ que ainda era observada nessa temperatura nas análises por espectrometria de massas (Figura 4.12). Além disso, foi observado um aumento no teor de carbono na superfície. Nas análises elementares, o teor de carbono diminuiu de 500 °C para 600 °C, sendo assim, o aumento observado é um indício de que pode ter ocorrido segregação de parte do carbono para a superfície. Foi observado ainda um deslocamento na posição do pico do N 1s de 398,2 eV para 398,7 eV. Este resultado mostra que apesar dos resultados de difração de raios-X indicarem apenas a formação da fase W₂N, na superfície o que existe é um material mais próximo a um carbonitreto.

Os teores globais de cada elemento identificado na amostra decomposta a 700 °C foram praticamente os mesmos que os observados para a amostra decomposta a 600 °C. Deve-se ressaltar que a composição da superfície dessa amostra é bem diferente da composição mássica. Primeiramente, enquanto o teor mássico de carbono (1,8 %, m/m) foi inferior ao teórico (3,16 %, m/m), na composição superficial há muito mais carbono do que seria esperado (21,9 %, m/m). Além disso, o tungstênio não apenas apresentou um teor muito abaixo do teórico (58,5 % frente a um teor teórico de 96,84 %, m/m) como também aparece predominantemente na forma oxidada. Como as amostras não foram decompostas *in situ*, é possível que o tungstênio oxidado observado nessa amostra seja fruto da oxidação das primeiras camadas do W_2C ao entrar em contato com o ar. No entanto, isso não pode ser afirmado sem que uma decomposição *in situ* seja efetuada, pois o duplete característico do tungstênio oxidado no espectro do W 4f aparece mesmo nas amostras em que a presença da fase W_2C não foi identificada por difração de raios-X. Outro fato relevante é que ainda foi observada presença de nitrogênio na superfície e a posição do pico do N 1s (399,4 eV) indicou que o mesmo se encontra ligado ao carbono. Isso sugere a formação de um carbonitreto superficial, ao invés de carbetos.

Com o aumento da temperatura de decomposição para 800 °C, foram observados o desaparecimento do nitrogênio e um aumento no teor de tungstênio. A ausência do nitrogênio apenas a essa temperatura está de acordo com os resultados de análise elementar, uma vez que o nitrogênio só deixa de ser observado a partir de 750 °C. Sobre o tungstênio, o aumento no teor global foi acompanhado de um aumento no teor de tungstênio oxidado, o desaparecimento do duplete em 32,0-34,2 eV (W_2C) e o aparecimento de um duplete em 31,2-33,0 eV (W metálico). Essa formação de W metálico está de acordo com os resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 4.14. Mais uma vez, o desaparecimento do tungstênio carbídico e o aumento do teor de tungstênio oxidado podem ser oriundos da oxidação superficial da amostra ao ser exposta ao ar, mas não é possível afirmar isso sem realizar uma decomposição *in situ*.

Na Figura 4.23 são apresentados os teores globais de cada elemento observado nas análises de XPS em função da temperatura de decomposição. O resultado mais relevante está relacionado aos altos teores de carbono superficial observados, independentemente da temperatura de síntese empregada. Isto indica uma contaminação expressiva da superfície com carbono, o que pode explicar o fato das amostras sintetizadas não terem quimissorvido CO. Nota-se também que os teores de tungstênio em todas as amostras foram baixos frente ao esperado para uma superfície limpa, fato que reforça a hipótese de contaminação da superfície com

carbono. Em relação ao nitrogênio, nota-se na superfície a mesma tendência de queda de teor com o aumento de temperatura observada a partir das análises elementares. Sobre o oxigênio, o mesmo está presente em todas as amostras analisadas e apresenta a mesma tendência observada para tungstênio. Esse fato, ligado à energia de ligação observada para o pico do O 1s, indica que o oxigênio aparece na superfície devido à presença de óxido de tungstênio.

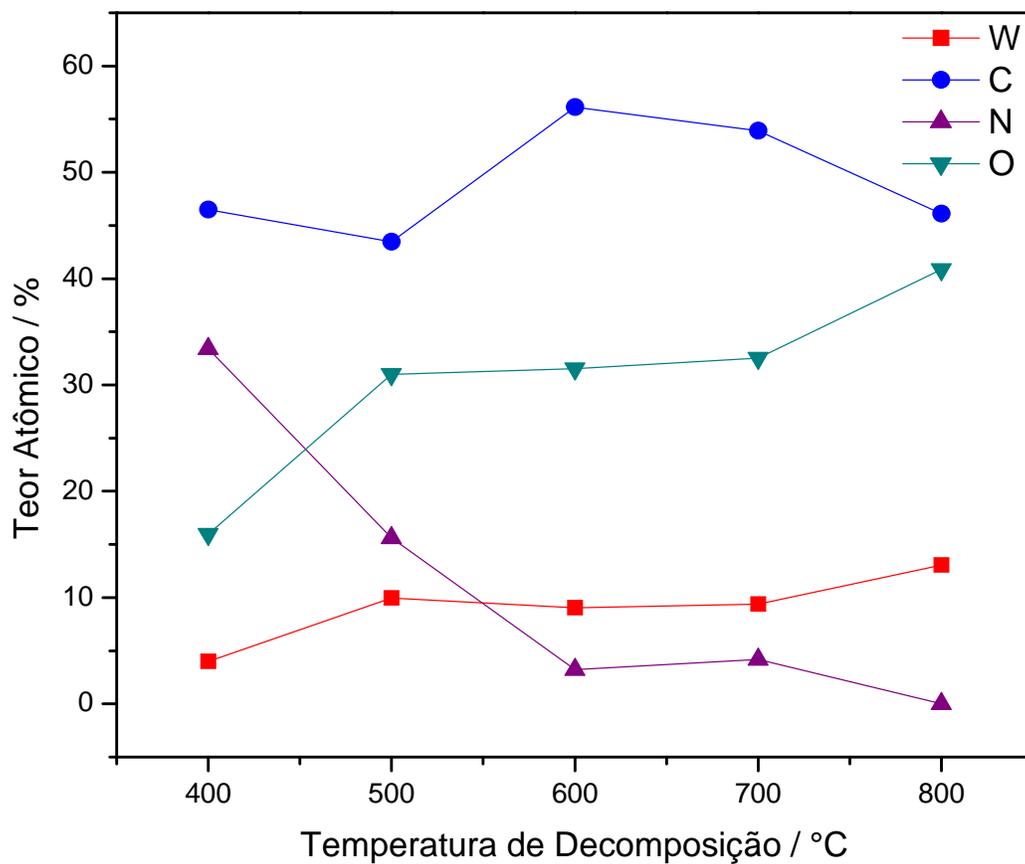


Figura 4.27 – Composição superficial das amostras analisadas por XPS em função da temperatura de decomposição.

4.5. Avaliação Catalítica

Para os testes catalíticos, o catalisador 700-10 foi sintetizado *in situ* para aplicação da reação de HDS do tiofeno. Foram feitas duas baterias de testes com este catalisador: com e sem pré-tratamento e H₂. Para fins comparativos, uma amostra de W₂C preparada por TPC (ver seção 3.2.3) foi sintetizada *in situ* e submetida à mesma bateria de testes que o catalisador 700-10. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Conversão dos catalisadores testados na reação de HDS do tiofeno.

CATALISADOR	CONVERSÃO (%)	
	20 bar	30 bar
700-10	— ^(*)	0
700-10 (trat. H ₂)	0	0
W ₂ C (TPC)	52,2	58,4

^(*): o W₂C sem tratamento só foi testado a 30 bar.

Enquanto o W₂C preparado por carburação apresentou atividade para a reação de HDS do tiofeno em todas as condições avaliadas, o W₂C obtido pela rota da guanidina não foi ativo. Esse resultado mostra que a inatividade não é devida à incapacidade do W₂C de atuar como catalisador para a reação avaliada, mas sim à metodologia de síntese empregada. No caso do catalisador sem pré-tratamento, o resultado obtido está de acordo com o resultado de quimissorção de CO. Ambos podem ser explicados pelo alto teor de carbono presente na superfície do mesmo, conforme resultados apresentados na seção 4.4.2.

4.6. Avaliação Geral dos Resultados

4.6.1. Sobre o Precursor

O fato mais importante observado na síntese do precursor foi o efeito da variação da razão C:W sobre a natureza das fases cristalinas formadas ao final da decomposição térmica. Na literatura (SHERIF, 1995), é relatado que deve ser usada uma razão maior ou igual a 3:1, sendo esta a ideal. Não é explicado o porquê da preferência pela razão 3:1 em detrimento a razões superiores, mas é dito que o uso de razões inferiores leva à formação de fases secundárias. O que foi observado neste trabalho, no entanto, foi que a razão 3:1 também leva à formação de uma outra fase: W metálico (Figuras 4.8 e 4.9).

Como a formação de W metálico ao empregar a razão 3:1 ocorreu tanto ao utilizar o paratungstato quanto o metatungstato de amônio como fonte de tungstênio, ficou claro que este resultado não foi devido à mudança da fonte de neste trabalho (paratungstato de amônio) em relação à que foi empregada na literatura (metatungstato de amônio; SHERIF, 1995). Uma possível explicação para essa semelhança de resultados é que ambas as fontes utilizadas atendem o requisito relatado na literatura como necessário para um material ser usado como fonte de metal (presença de átomos de oxigênio ligado ao metal).

Comparando os trabalhos de SHERIF (1995) e SHERIF e VREUGDENHIL (1996), nota-se que a mudança das fontes de tungstênio e carbono levou a uma mudança nas fases cristalinas formadas após a decomposição, nas mesmas condições, do precursor preparado com mesma razão C:W (apenas no segundo a fase W_2C foi a única obtida ao empregar a razão 3:1). Cabe salientar que o metatungstato de amônio e o hexacloreto de tungstênio são compostos muito diferentes, ao contrário do que acontece com o paratungstato e metatungstato de amônio. O fato da utilização do hexacloreto de tungstênio levar à formação apenas da fase W_2C pode ser explicado com base nos subprodutos formados durante a decomposição. O tungstênio está presente numa forma oxidada nas três fontes de metal, mas os ânions presentes são diferentes (Cl^- para o hexacloreto e O^{2-} para o metatungstato e paratungstato). Comparando a reação global apresentada por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) para a formação do W_2C (seção 2.2.3, pp. 29) com os resultados apresentados na seção 4.1.3, nota-se que a redução do tungstênio no primeiro caso ocorre basicamente pela formação de HCl e, no segundo, pela formação de CO e CO_2 . Em outras palavras, nas sínteses com o metatungstato e paratungstato, a redução do tungstênio é

acompanhada de uma perda de parte do carbono presente no precursor. Como isso não acontece na síntese com o hexacloreto, seria lógico esperar que a quantidade necessária de carbono a ser empregada neste caso seja menor. Seguindo esta hipótese, a formação de W metálico seria devida à utilização de uma quantidade de carbono insuficiente para formar apenas a fase W_2C .

Com o aumento da razão C:W para 4:1, foi observado o desaparecimento da fase W. Este resultado reforça a hipótese apresentada de que a presença desta fase nas sínteses com razão 3:1 é devida a uma insuficiência de carbono empregada na síntese do precursor. Como isto foi observado tanto para a paratungstato como para o metatungstato, a afirmação feita por SHERIF (1995) de que a razão 3:1 seria a ideal para a síntese do precursor mostra-se falha no que diz respeito às fases cristalinas formadas, já que neste caso ocorre a formação de uma fase secundária, tal qual o autor relatou acontecer ao serem empregadas razões inferiores.

Com o aumento da razão C:W a valores superiores (5:1 e 6:1), foi observada formação de fases adicionais. Este resultado confirma que as fases cristalinas obtidas ao final da decomposição são fortemente afetadas não apenas pelas condições de decomposição, como será mostrado a seguir, mas também pela razão C:W.

Apesar das mudanças observadas com a alteração da razão C:W, a análise destes materiais por difração de raios-X mostrou que não é possível distinguir um precursor dos demais por essa técnica de caracterização. Este resultado sugere que em todos os casos o precursor formado foi o mesmo (tungstato de guanidina), havendo apenas um excesso de guanidina para as razões mais elevadas. Comparando os difratogramas apresentados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.5 e 4.6, fica evidente que, independentemente da fonte de tungstênio ou razão C:W empregadas, a natureza dos precursores (cristalinidade elevada) é diferente da natureza dos precursores (predominantemente amorfos). É possível observar, além disso, que todos os precursores apresentaram o pico de difração mais intenso em $10,0^\circ$ e que nenhum dos precursores empregados apresentam picos de difração nesta posição: para o paratungstato, o pico mais intenso aparece a $8,8^\circ$ e depois dele apenas um pouco intenso a $10,5^\circ$; para o carbonato de guanidina, o primeiro pico (mais intenso) aparece apenas a $15,7^\circ$; para o metatungstato, o pico mais intenso ocorre $9,6^\circ$. Estes resultados mostraram que, apesar da difração de raios-X não permitir diferenciar os precursores preparados com diferentes razões C:W, ele mostra que o material obtido após a reação em fase sólida a 150°C (precursor) se trata de um novo composto e não apenas de uma mistura física dos reagentes.

5.2. Sobre a Decomposição do Precursor

Antes de avaliar o efeito dos parâmetros de síntese na decomposição do precursor, é importante entender como esta ocorre. A análise conjunta dos resultados de termogravimetria, espectrometria de massas e difração de raios-X mostra que o processo de decomposição do precursor pode ser dividido basicamente em duas etapas:

- **Etapa Inicial:** esta etapa, que ocorre até aproximadamente 500 °C para uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, é caracterizada por uma acentuada perda de massa (\cong 50 % em relação à massa inicial), pela ausência da formação de estruturas cristalinas (o precursor e o material analisado a 400 °C são predominantemente amorfos) e pela liberação basicamente de NH₃ e CO₂.
- **Etapa Final:** em temperaturas superiores a 500 °C, a perda de massa é mínima (\cong 1 % em relação à massa inicial) e o aumento da temperatura de decomposição é acompanhado de uma série de transformações em diferentes estruturas cristalinas e da liberação de CO, N₂ e H₂.

Este é um resultado importante, pois mostra que a decomposição do precursor não é “homogênea” ao longo de toda a programação de temperatura, indicando que cada etapa pode reagir de maneira diferente aos parâmetros de síntese. Um indício de que isto ocorre no método de síntese empregado neste trabalho foi o efeito observado da taxa de aquecimento sobre as temperaturas de formação dos gases liberados na decomposição (Figuras 4.12 C e 4.13). Como relatado na seção 4.1.3, o deslocamento gerado nas temperaturas de formação de cada gás foi maior para a formação de CO, N₂ e H₂ do que para a formação de CO₂ e NH₃. Essa divisão entre as magnitudes dos deslocamentos observados foi a mesma em que o processo de decomposição foi dividido, mostrando que uma mesma variável afetou de maneira diferenciada cada uma das etapas identificadas.

A formação de carbonato de amônio (precipitado branco) durante a decomposição foi um problema observado nessa rota de síntese que não foi relatado na literatura (SHERIF, 1995). No entanto, apesar da formação desse material não poder ser evitada, a identificação das duas etapas anteriormente relatadas permitiu dividir o processo de decomposição. Assim sendo, a pré-decomposição do precursor foi empregada para eliminar o problema do entupimento de linhas pela formação deste material. Foi observado ainda que, nas condições de pré-decomposição empregadas (2 horas a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ e uso de 100 mL·min⁻¹ de

He por grama de precursor) a decomposição direta do precursor e a pré-decomposição seguida de decomposição levaram à formação das mesmas fases cristalinas no produto final, indicando que a etapa inicial provavelmente está relacionada à decomposição do excesso de sal de guanidina ($\text{GUA} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$), sem a ocorrência de transformação de fases.

Apesar de não terem sido observadas diferenças nas fases cristalinas, é importante salientar que não foi possível avaliar neste trabalho se as condições de pré-decomposição afetam outras características importantes, tais como área específica e quimissorção de CO. Para não misturar efeitos devidos à variação dos parâmetros de síntese com possíveis efeitos devidos à pré-decomposição, foram empregadas as mesmas condições em todas as pré-decomposições realizadas. Além disso, para simplificar a escolha das condições a serem utilizadas, foram adotados como critérios a formação de um produto amorfo e uma perda de massa grande o suficiente para impossibilitar o entupimento das tubulações.

Avaliando a influência da variação dos parâmetros de decomposição sobre a natureza dos produtos finais, foi observado que, de todos eles, o mais importante é a temperatura final de decomposição. A variação deste parâmetro alterou todas as características avaliadas (fase cristalina formada, área específica e composição mássica e superficial), ao contrário dos demais parâmetros avaliados. A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que o precursor passa por uma série de transformações até ser formada a fase W_2C .

A primeira etapa de decomposição é uniforme com o aumento de temperatura: a perda de massa é contínua e leva a um aumento da área específica (Tabela 4.6), possivelmente devido à formação de poros à medida que ocorre a liberação de CO_2 e NH_3 ocorre. Apesar de não contribuir com nenhuma formação de fase cristalina, fica claro que a liberação de CO_2 e NH_3 é responsável pelo aumento do valor de área específica do material, uma vez que o valor máximo de área específica foi obtido a 500 °C.

Comparando os resultados obtidos por análise elementar, espectrometria de massas e difração de raios-X, nota-se que o elemento chave para as transformações que o material sofre ao início da segunda etapa de decomposição é o nitrogênio. O conteúdo de hidrogênio é tão baixo que, apesar de ser observada formação de H_2 depois de 500 °C, os resultados de análise elementar não o detectaram mais a partir dessa temperatura. O teor de carbono permaneceu estável a partir de 600 °C, já tendo um valor muito próximo ao obtido após decomposição a 500 °C. Apenas o nitrogênio ainda sofreu variações significativas de teor além desse ponto, e de todos os gases formados na segunda etapa de decomposição, o N_2 foi aquele que apresentou o sinal

mais intenso nas análises por espectrometria de massas. Além disso, os resultados de difração de raios-X mostraram que ocorre a formação da fase W_2N antes da formação da fase W_2C , sendo o primeiro um intermediário de reação. Este resultado explica porque SHERIF (1995) relata em seu trabalho que a fonte de carbono a ser empregada deve ter uma alta razão N:C.

Em relação ao oxigênio, apesar de não ter sido possível avaliar os teores no precursor por análise elementar, os resultados de espectrometria de massas apresentados na seção 4.1.3 mostraram que a redução do tungstênio oxidado ocorre até aproximadamente 600 °C pela liberação de CO e CO₂, tal qual observado nos perfis dos íons $m/z = 12, 28$ e 44. Este resultado mostra que o carbono empregado na síntese do precursor não é utilizado apenas para compor a rede cristalina do W_2C , mas também age como agente redutor do tungstênio ao longo da decomposição. SHERIF (1995) relata que a decomposição a 750 °C de um precursor preparado com razão 2:1 levou à formação de um material caracterizado por DRX como sendo uma mistura de $W_{0,62}NO$ e W_2CO , mostrando que a utilização de uma baixa razão C:W favoreceu a formação de fases cristalinas que contêm oxigênio. Ao aumentar a razão para 3:1, as fases cristalinas contendo oxigênio desapareceram, mas foi observada formação de W metálico, mostrando que apesar da quantidade de carbono ter sido suficiente para a remoção de oxigênio, foi insuficiente para formar unicamente a fase W_2C após a redução.

Os resultados de difração de raios-X (Figura 4.14) mostraram que o precursor perde seu caráter amorfo a partir de 500 °C, formando inicialmente a fase cristalina W_2N . Apesar dessa fase se manter presente até 700 °C, os resultados de espectrometria de massas mostram que, neste intervalo, o material sofre duas transformações. A primeira delas, até aproximadamente 600 °C, não altera a estrutura cristalina do material e é caracterizada pela redução do tungstênio que ainda está na forma oxidada (liberação de CO) e uma diminuição do valor da área específica, além da perda contínua de nitrogênio. Já a segunda transformação consiste na mudança da fase cristalina pela perda de praticamente todo o nitrogênio residual que ainda estava presente na amostra, obtendo-se então a fase W_2C . Cabe ressaltar que o material ainda continha uma pequena quantidade de nitrogênio quando a fase W_2C foi formada, mostrando que o material obtido provavelmente se tratava de um carbonitreto ($W_2C_{1-x}N_x$) que apresenta a mesma estrutura cristalina do W_2C (*hcp*).

Apesar dos resultados de espectrometria de massas indicarem que o processo de decomposição termina em torno de 700 °C, os resultados de difração de raios-X e análise elementar mostram que ainda ocorrem transformações a temperaturas mais altas. Mesmo sem a alteração do teor de carbono mássico, foi observado o início da

formação da fase W ao aumentar a temperatura. Este resultado sugere que o aumento da temperatura pode favorecer a segregação do carbono e, com isso, a formação de W metálico. Como apresentado na seção 4.2.1, todos estes resultados mostram que a decomposição do precursor pela rota da guanidina provavelmente segue o seguinte esquema de transformações:



onde * indica um material amorfo.

WANG *et al.* (2007) obtiveram um resultado semelhante na síntese de β -Mo₂C por um método chamado de “carburação térmica”. Semelhantemente à rota da guanidina, este método consiste na reação entre uma fonte de carbono e uma fonte de metal para a formação de um precursor que, ao ser termicamente decomposto em meio inerte, leva à formação do carbeto. A diferença em relação a este trabalho é que a fonte de carbono usada foi a hexametilenotetramina (HTM), um composto orgânico de fórmula (CH₂)₆N₄, e a fonte de metal foi o heptamolibdato de amônio (AHM). Apesar da relação N:C na HTM ser menor que a observada no carbonato de guanidina, a decomposição do precursor obtido neste trabalho em diferentes temperaturas também levou à formação inicialmente do nitreto (γ -Mo₂N) e, com o aumento da temperatura de decomposição, do carbeto (β -Mo₂C).

Os demais parâmetros de síntese não apresentaram, dentro das condições avaliadas, alterações significativas nos resultados de difração de raios-X e análise elementar dos materiais obtidos. Dentre eles, apenas uma combinação de um maior tempo de decomposição com uma temperatura de síntese mais baixa (650 °C) permitiu a obtenção da fase W₂C numa temperatura mais baixa. No entanto, a formação da fase W₂C foi acompanhada da formação de W metálico, não sendo, portanto, uma rota mais atrativa em relação à decomposição a 700 °C.

Com base nos resultados apresentados nesta seção, é possível propor uma rota de decomposição mais detalhada que a proposta por SHERIF (1995). As análises de DRX do precursor indicam que ocorre, na reação em fase sólida, a formação do precursor (tungstato de guanidina) com um excesso de guanidina. Pelas características observadas para esta primeira etapa de decomposição, e levando em conta ainda que o ânion do precursor é composto de átomos de tungstênio ligados a átomos de carbono, pode-se sugerir que nela ocorre a decomposição da guanidina em excesso e do tungstato de guanidina (liberação de NH₃ e CO₂), onde o segundo torna-se um material amorfo contendo tungstênio oxidado (WO_x) e átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio (C_xN_yH_z).

Quando esta “massa reacional” entra na segunda etapa de decomposição (aproximadamente 500 °C), inicia-se a redução do tungstênio oxidado (formação de CO) seguidamente a formação da estrutura cristalina do W_2N . Como não é identificada a formação da fase W nesta etapa, possivelmente o tungstênio é reduzido e imediatamente nitretado, semelhantemente ao que foi reportado por GIRAUDON *et al.* (2000) para a carburação do WO_3 (como mostrado na seção 2.2.2., pp. 24, os autores propõem que o tungstênio é reduzido e imediatamente carburado). Pelas análises de fisissorção de N_2 , nota-se que nesta etapa ocorre uma diminuição muito drástica no valor da área específica (de $66 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a 500 °C para $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a 600 °C). Considerando o que foi relatado por OYAMA (1992) sobre o efeito da formação de fase metálica na área específica, é possível que a redução que ocorre nesta etapa seja a responsável pelo decréscimo observado.

Quando a redução do tungstênio é concluída (fim da formação de CO, aproximadamente 600 °C), a continuidade da perda de nitrogênio pela amostra (segundo pico de formação de N_2 observado nas análises de espectrometria de massas) promove a mudança da estrutura cristalina do material, fazendo com que o W_2N transforme-se no W_2C . O esquema geral da rota de síntese proposta é apresentado na Figura 2.28.

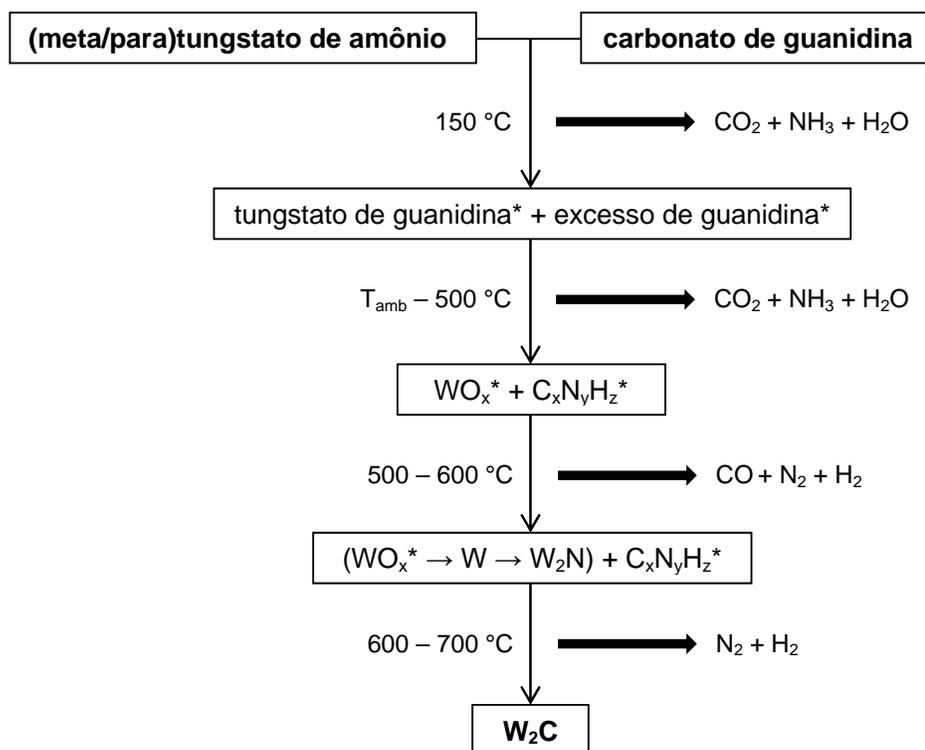


Figura 4.28 – Esquema geral da proposta de rota de síntese do W_2C pela rota da guanidina (* - material amorfo).

4.6.3. Sobre os Produtos de Decomposição e Testes de Atividade Catalítica

Como foi mostrado na seção 4.5., o W_2C obtido pela decomposição a 700 °C do precursor preparado com razão 4:1 não mostrou atividade catalítica na reação de HDS do tiofeno. Além de trabalhos na literatura mostrarem que o W_2C é ativo para essa reação (SHERIF e VREUGDENHIL, 1996; SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007 b), foi observado que o W_2C preparado pela carburação do WO_3 foi ativo mesmo sem a utilização de pré-tratamento com H_2 . Isto mostra que a inatividade observada não é devida à fase W_2C , mas sim às características do material obtido pela rota da guanidina. Os resultados de caracterização apresentados na seção 4.4 explicam a inatividade observada.

Apesar da área específica obtida para o W_2C neste trabalho ter sido relativamente baixa ($16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), ela não justifica a inatividade observada. SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.* (2007 b) obtiveram o W_2C com área específica de $13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, e mesmo com essa área o catalisador mostrou ativo para a reação de HDS do DBT, que é uma molécula mais refratária que o tiofeno.

Sobre a baixa área específica obtida, vale ressaltar que este valor é muito inferior ao relatado por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) para a síntese pela rota da guanidina empregando hexacloro de tungstênio e cloreto de guanidina ($122 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Esta diferença mostra que a mudança das fontes de carbono e tungstênio alteraram muito a área específica do material obtido e, além disso, justifica o questionamento feito na seção 2.2.3 sobre SHERIF (1995) relatar que é possível obter materiais com alta área específica e não reportar a área dos materiais sintetizados nos exemplos apresentados em seu trabalho.

Foi observado que nenhum dos materiais obtidos quimissorve CO, resultado que está de acordo com as análises de XPS. Como pode ser visto na seção 4.4.2, os materiais obtidos pela rota da guanidina apresentaram todos altos teores de carbono na superfície, indicando uma severa deposição de carbono. Este resultado mostra que o teor mássico de carbono não pode ser usado como único fator de análise para indicar se um material tem ou não depósitos de carbono na sua superfície, pois a composição mássica de carbono do W_2C sintetizado neste trabalho (1,8 % m/m) ficou abaixo do valor teórico para o W_2C (3,16 % m/m) e mesmo assim foi observada formação de carbono pirolítico.

Uma vez que o grande diferencial desse método de síntese em relação a outros como, por exemplo, a temperatura programada de carburação, era a proposta

de obter um material com a superfície livre de carbono polimérico, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que este método não é, pelo menos nas condições de síntese avaliadas, melhor do que outros apresentados na literatura.

CAPÍTULO 5

– *Conclusões e Sugestões* –

5.1. Conclusões Gerais

Em função dos resultados obtidos durante a elaboração dessa dissertação, as principais conclusões foram:

Sobre a síntese e caracterização do precursor:

- A razão C:W não altera o perfil de difração do precursor obtido. Nas quatro razões avaliadas neste trabalho, o perfil de difração do precursor difere dos perfis dos reagentes empregados, apresentando o segundo um caráter predominantemente amorfo, ao contrário dos primeiros que se tratam de compostos cristalinos, independentemente da fonte de tungstênio empregada.
- Apesar de não alterar o perfil de difração do precursor obtido, a mudança da razão C:W interfere fortemente na natureza das fases cristalinas obtidas após a decomposição, o que mostra que essa variável é muito importante na síntese do precursor. A mudança da fonte de tungstênio também altera a natureza das fases cristalinas do produto obtido por decomposição do precursor.
- Ao contrário do que foi reportado por SHERIF (1995), a razão C:W igual a 4:1 foi a que se mostrou mais adequada para a síntese do precursor, levando em conta as fases cristalinas presentes após a decomposição. A formação de W metálico foi observada na decomposição dos precursores preparados com razão 3:1, independentemente da temperatura de decomposição empregada. Como a fase W_2C foi obtida isoladamente com o

aumento da razão C:W para 4:1, concluiu-se que a formação de W metálico ocorre porque a quantidade de carbono empregada na síntese do precursor é insuficiente.

- A mudança da fonte de tungstênio altera as condições de obtenção da fase W_2C . Para o precursor preparado com razão 4:1, a fase W_2C foi obtida isoladamente a 700 °C (paratungstato de amônio), enquanto para a síntese com o metatungstato a mesma fase somente se formou a 750 °C.

Sobre o estudo da decomposição do precursor:

- A decomposição do precursor pode ser dividida em duas grandes etapas. A primeira delas ocorre até aproximadamente 500 °C e é caracterizada por uma acentuada perda de massa ($\cong 50$ % em relação à massa inicial) sem a formação de estruturas cristalinas, consistindo basicamente na liberação de NH_3 e CO_2 e H_2O . A segunda delas ocorre a partir 500 °C e é caracterizada por uma pequena perda de massa ($\cong 1$ % em relação à massa inicial) e pela formação de estruturas cristalinas com o aumento da temperatura, sendo acompanhada de formação de CO , N_2 e H_2 .
- A variação da velocidade espacial altera as temperaturas nas quais são observadas as formações dos diferentes gases oriundos da decomposição, sendo essa influência mais marcante para os gases formados na segunda etapa de decomposição.

Sobre o efeito das variáveis de síntese e caracterização adicional dos materiais selecionados por fisissorção de N_2 , quimissorção de CO e XPS:

- Dentre as variáveis de síntese da etapa de decomposição, a temperatura é a mais importante na formação das fases cristalinas do produto obtido. Ao decompor o precursor em diferentes temperaturas, foi observado que o mesmo passa por uma série de transformações na sua estrutura cristalina, seguindo a sequência



onde * indica que o material é amorfo.

- O aumento do tempo de decomposição permite a obtenção da fase W_2C em temperaturas mais baixas, mas para isso é necessário empregar longos tempos de decomposição e também é observada formação de W metálico.
- Dentro das condições avaliadas, nem a taxa de aquecimento nem a velocidade espacial alteram na natureza das fases cristalinas obtidas do precursor proveniente do paratungstato de amônio, sendo observadas apenas pequenas alterações nos teores de C e N. Entretanto, as propriedades texturais foram afetadas por estas variáveis.
- As análises elementares mostraram que o material obtido na verdade se trata de um carbonitreto ($\text{W}_2\text{C}_{1-x}\text{N}_x$) com a mesma estrutura cristalina do W_2C (*hcp*).
- A mudança das fontes de carbono e tungstênio alteram as propriedades do carbeto obtido. Enquanto a síntese com carbonato de guanidina e paratungstato/metatungstato de amônio levou à formação de materiais com valores de área específica entre 7-18 m^2g^{-1} , valor muito inferior ao obtido pela síntese empregando cloreto de guanidina e hexacloreto de tungstênio.
- Ao contrário da proposição de SHERIF (1995), foi observado que os materiais obtidos pela rota da guanidina apresentam deposição de carbono na superfície. Resultados de XPS mostraram que a superfície do material contém altos teores de carbono. Além disso, os materiais obtidos não apresentaram capacidade de quimissorver CO.

Sobre os tratamentos com H_2 :

- Nem o pós-tratamento com H_2 e nem a síntese em H_2 puro se mostraram eficazes na obtenção da fase W_2C pura. Enquanto o primeiro promoveu perda de parte do carbono carbídico (formação de W metálico), o segundo levou à formação de W metálico em baixas temperaturas.

Sobre os testes de atividade catalítica:

- Apenas o W_2C sintetizado por TPC se mostrou ativo para a reação de HDS do tiofeno, mostrando que a inatividade do W_2C obtido pela rota da guanidina se deve ao método de síntese empregado, e não à atividade catalítica do W_2C para essa reação.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar se as condições de pré-decomposição do precursor (temperatura, taxa de aquecimento, velocidade espacial e patamar de aquecimento) alteram as características do produto de decomposição, visando com isso otimizar, dentre outras coisas, a área específica dos materiais obtidos.
- Avaliar por XPS *in situ* os catalisadores analisados a fim de identificar se o tungstênio oxidado observado nas amostras analisadas neste trabalho são fruto da exposição do material ao ar ou se já estão presentes na amostra imediatamente após a decomposição.
- Estudar a síntese do precursor por via líquida e verificar como a mudança do método empregado altera as características dos materiais obtidos.
- Estudar outras condições de pré-tratamento do W_2C em H_2 afim de tentar identificar uma condição na qual ocorra a limpeza da superfície sem perda parcial da fase W_2C .
- Estudar a decomposição do precursor em uma mistura de hidrogênio diluído em gás inerte, em substituição ao H_2 puro usado no experimento cujos resultados são apresentados na sessão 4.3.2, para verificar se desse modo é possível obter a W_2C com uma superfície limpa.
- Avaliar o efeito dos tratamentos com H_2 na síntese do W_2C obtido a partir do metatungstato de amônio com razão 4:1.
- Avaliar o efeito dos tratamentos com H_2 na síntese do W_2C obtido pela decomposição térmica a $750\text{ }^\circ\text{C}$ do precursor preparado com o metatungstato de amônio e razão 4:1 e avaliar o seu na reação de HDS do tiofeno com e sem pré-tratamento em H_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BENNETT, L. H., CUTHILL, J. R., MCALISTER, A. J., ERICKSON, N. E., WATSON, R. E., 1974, "Electronic Structure and Catalytic Behavior of Tungsten Carbide", *Science*, vol. 184, pp. 563-565.

BENNETT, L. H., CUTHILL, J. R., MCALISTER, A. J., ERICKSON, N. E., WATSON, R. E., 1975, "Electronic and Catalytic Properties of Tungsten Carbide", *Science*, vol. 187, pp. 858-859.

BREWER, L., 1968, "Bonding and Structures of Transition Metals", *Science*, vol 161, pp. 115-161.

CAHEN, S., FURDIN, G., MARÊCHE, J. F., ALBINIAK, A., 2008, "Synthesis and characterization of carbon-supported nanoparticles for catalytic applications", *Carbon*, vol. 46, pp. 511-517.

CHOI, J. S., BUGLI, G., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2000, "Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides", *Journal of Catalysis*, vol. 193, pp. 238-247.

DA COSTA, P., MANOLI, J.-M., POTVIN, C, DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2005, "Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks", *Catalysis Today*, vol. 107-108, pp. 520-530.

DA COSTA, P., POTVIN, C., MANOLI, J.-M., BREYSSE, M., DJEGA-MARIADASSOU, G., 2003, "Supported molybdenum carbides lie between metallic and sulfide catalysts for deep HDS", *Catalysis Letters*, vol. 86, pp. 133-138.

DENG, Z.W., SOUDA, R., 2002 a, "Synthesis and Thermal Decomposition of Carbon Nitride Films Prepared by Nitrogen Ion Implantation into Graphite", *Thin Solid Films*, vol. 406, pp. 46-53.

- DENG, Z.W., SOUDA, R., 2002 b, "XPS Studies on Silicon Carbonitride Films Prepared by Sequential Implantation of Nitrogen and Carbon into Silicon", *Diamond and Related Materials*, vol. 11, pp. 1676-1682.
- DHANDAPANI, B., ST. CLAIR, T., OYAMA, S. T., 1998, "Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide", *Applied Catalysis A: General*, vol. 168, pp. 219-228.
- FERNANDES C. M., SENOS, A. M. R., 2011, "Cemented carbide phase diagrams: A review", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, article in press.
- GANESAN, R., LEE, J. S., 2005, "Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 6557-6560.
- GIRAUDON, J. M., DEVASSINE, P., LAMONIER, J. F., DELANNOY, L., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., 2000, "Synthesis of Tungsten Carbides by Temperature-Programmed Reaction with CH₄-H₂ Mixtures. Influence of the CH₄ and Hydrogen Content in the Carburizing Mixture", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 154, pp. 412-426.
- HAM, D. J., GANESAN, R., LEE, J. S., 2008, "Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 6865-6872.
- HARA, Y., MINAMI, N., ITAGAKI, H., 2007, "Synthesis and characterization of high-surface area tungsten carbides and application to electrocatalytic hydrogen oxidation", *Applied Catalysis A: General*, vol. 323, pp. 86-93.
- HEMMING, F., WEHRER, P., KATRIB, A., MAIRE, G., 1997, "Reactivity of hexanes (2MP, MCP and CH) on W, W₂C and WC powders. Part II. Approach to the reaction mechanisms using concepts of organometallic chemistry", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 124, pp. 39-56.
- HOUSTON, J. E., LARAMORE, G. E., PARK, R. L., 1974, "Surface Electronic Properties of Tungsten, Tungsten Carbide, and Platinum", *Science*, vol. 185, pp. 258-260.

- HYEON, T., FANG, M., SUSLICK, K. S., 1996, "Nanostructured Molybdenum Carbide: Sonochemical Synthesis and Catalytic Properties", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, pp. 5492-5493.
- IGLESIA, E., BAUMGARTNER, J., RIBEIRO, F. H., BOUDART, M., 1991, "Bifunctional Reactions of Alkanes on Tungsten Carbides Modified by Chemisorbed Oxygen", *Journal of Catalysis*, vol. 131, pp. 523-544.
- IGLESIA, E., RIBEIRO, F. H., BOUDART, M., BAUMGARTNER, J. E., 1992, "Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen modified tungsten carbides", *Catalysis Today*, vol. 15, pp. 307-337.
- JOO, J. B., KIM, J. S., KIM, P., YI, J., 2008, "Simple preparation of tungsten carbide supported on carbon for use as a catalyst support in a methanol electro-oxidation", *Materials Letters*, vol. 62, pp. 3497-3499.
- KELLER, N., PIETRUSZKA, B., KELLER, V., 2006, "A new one-dimensional tungsten carbide nanostructured material", *Materials Letters*, vol. 60, pp. 1774-1777.
- KHYZHUN, O. Y., 2000, "XPS, XES and XAS Studies of the Electronic Structure of Tungsten Oxides", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 305, pp. 1-6.
- KOJIMA, I., MIYAZAKI, E., INOUE, Y., YASUMORI, I., 1985, "Catalysis by Transition Metal Carbides. VI. Hydrogenation of Carbon Monoxide over WC, W₂C and W Powder Catalysts", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 58, pp. 611-617.
- KURLOV, A. S., GUSEV, A. I., "Tungsten Carbides and W-C Phase Diagram", *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, pp. 121-127.
- LEDOUX, M. J., PHAM-HUU, C., YORK, A.P.E., BLEKKAN, P., DELPORTE, P., DEL GALLO, P., 1996, "Study of the Isomerization of C₆ and C₆₊ alkanes over molybdenum oxycarbide catalysts". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 20, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.

- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, "Molybdenum Carbide Catalysts: I. Synthesis of Unsupported Powders", *Journal of Catalysis*, vol. 106, pp. 125-133.
- LEE, J. S., VOLPE, L., RIBEIRO, F., BOUDART, M., 1988, "Molybdenum Carbide Catalysts: II. Topotactic Synthesis of Unsupported Powders", *Journal of Catalysis*, vol. 112, pp. 44-53.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, "Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis", *Science*, vol 181, pp 547-549.
- LIANG, C., TIAN, F., LI, Z., FENG, Z., WEI, Z., LI, C., 2003, "Preparation and Adsorption Properties for Thiophene of Nanostructured W_2C on Ultrahigh-Surface-Area Carbon Materials", *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 4846-4853.
- LUTHIN, J., LINSMEIER, Ch., 2000, "Carbon Films and Carbide Formation on Tungsten", *Surface Science*, vol. 454-456, pp. 78-82.
- NAGAI, M., YOSHIDA, M., TOMINAGA, H., 2007, "Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 5430-5436.
- OCHOA, R., BI, X. X., RAO, A. M., EKLUND, P. C., 1996, "Transition metal nitride and carbide nanoparticles". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 27, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- ORITA, M., KOJIMA, I., MIYAZAKI, E., 1986, "Catalysis by Transition-Metal Carbides. VII. Kinetics and XPS Studies of the Decomposition of Methanol on TiC , TaC , Mo_2C , WC , and W_2C ", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 59, pp. 689-695.
- OYAMA, S. T., 1992, "Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides", *Catalysis Today*, vol. 15, pp. 179-200.

- OYAMA, S. T., 1996, "Introduction to the chemistry of transition metal carbides and nitrides". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 1, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- PANSARE, S. S., TORRES, W., GOODWIN JR, J. G., 2007, "Ammonia decomposition on tungsten carbide", *Catalysis Communications*, vol. 8, pp. 649-654.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, "New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 16365-16372.
- RIBEIRO, F. H., BOUDART, M., DALLA BETTA, R. A., IGLESIA, E., 1991 a, "Catalytic Reactions of n-Alkanes β -W₂C and WC: The Effect of Surface Oxygen on Reaction Pathways", *Journal of Catalysis*, vol. 130, pp. 498-513.
- RIBEIRO, F. H., DALLA BETTA, R. A., BOUDART, M., BAUMGARTNER, J., IGLESIA, E., 1991 b, "Reactions of Neopentane, Methylcyclohexane, and 3,3-Dimethylpentane on Tungsten Carbides: The Effect of Surface Oxygen on Reaction Pathways", *Journal of Catalysis*, vol. 130, pp. 86-105.
- RODRIGUES, J. A. J., CRUZ, G. M., BUGLI, G., BOUDART, M., J., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 1997, "Nitride and Carbide of Molybdenum and Tungsten as Substitutes of Iridium for the Catalyst Used for Space Communication", *Catalysis Letters*, vol. 45, pp. 1-3.
- SANTHANAM, A. T., 1996, "Application of transition metal carbides and nitrides in industrial tools". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 2, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- SANTOS, J. B. O., VALENÇA, G. P., RODRIGUES, J. A. J., 2002, "Catalytic Decomposition of Hydrazine on Tungsten Carbide: The Influence of Adsorbed Oxygen", *Journal of Catalysis*, vol. 210, 1-6.
- SHERIF, F. G., 1995, *Novel Precursor For Forming Metal Carbides Catalysts*. US Patent, N°: 5451557.

- SHERIF, F., VREUGDENHIL., W., 1996, "Synthesis and catalytic properties of tungsten carbide for isomerization, reforming and hydrogenation". In: OYAMA, S. T. (ed), *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1 ed, Chapter 22, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- SOUSA, L. A., 2009, *Hidrotratamento de Óleo de Girassol Utilizando Carbetto de Molibdênio Suportado*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – Brasil.
- SOTO, G., DE LA CRUZ, W., CASTILLÓN, F. F., DÍAZ, J. A., MACHORRO, R., FARÍAS, M.H., 2003, "Tungsten Nitride Films Grown Via Pulsed Laser Deposition Studied In Situ by Electron Spectroscopies", *Applied Surface Science*, vol. 214, pp. 58-67.
- SUETIN, D. V., SHEIN, I. R., KURLOV, A. S., GUSEV, A. I., IVANOVSKIĬ, A. L., 2008, "Band Structure and Properties of Polymorphic Modifications of Lower Tungsten Carbide W_2C ", *Physics of the Solid State*, vol. 50, pp. 1420-1426.
- SZYMAŃSKA-KOLASA, A., LEWANDOWSKI, M., SAYAG, C., BRODZKI, D., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2007 a, "Comparison between tungsten carbide and molybdenum carbide for the hydrodenitrogenation of carbazole", *Catalysis Today*, vol. 119, pp. 35-38.
- SZYMAŃSKA-KOLASA, A., LEWANDOWSKI, M., SAYAG, C., DJÉGA-MARIADASSOU, G., 2007 b, "Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene", *Catalysis Today*, vol. 119, pp. 7-12.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., 1994, *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – Brasil.
- TOSSI, M. H., PEYROVI, M. H., MONDGARIAN, R., 2009, "Conversion of n-heptane to LPG and aromatics over Mo_2C and W_2C catalysts supported on ZSM-5", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 98, pp. 133-138.
- TOTH, L. E., 1971, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, New York and London, Academic Press.

- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985 a, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Area: I. Nitrides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, pp. 332-347.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985 b, "Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Area: II. Carbides", *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 59, pp. 348-356.
- WAGNER, C. D., RIGGS, W. M., DAVIS, L. E., MOULDER, J., MUILENBERG, G. E. (ed), 1979, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1 ed, Perkin Elmer Corporation (Physical Electronics).
- WANG, H.-M., WANG, X.-H., ZHANG, M.-H., DU, X.-Y., LI, W., TAO, K.-Y., 2007, "Synthesis of Bulk and Supported Molybdenum Carbide by a Single-Step Thermal Carburization Method", *Chemistry of Materials*, vol. 19, pp. 1801-1807.
- WANG, Y., SONG, S., MARAGOU, V., SHEN, P. K., TSIAKARAS, P., 2009, "High surface area tungsten carbide microspheres as effective Pt catalyst support for oxygen reduction reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 89, pp. 223-228.
- WANNER, S., HILAIRE, L., WEHRER, P., HINDERMANN, J. P., MAIRE, G., 2000, "Obtaining tungsten carbides from tungsten bipyridine complexes via low temperature thermal treatment", *Applied Catalysis A: General*, vol. 203, pp. 55-70.
- XIAO, T., YORK, A. P. E., WILLIAMS, V. C., AL-MEGREN, H., HANIF, A., ZHOU, X., GREEN, M. L. H., 2000, "Preparation of Molybdenum Carbides Using Butane and Their Catalytic Performance", *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 3896-3905.
- YORK, A. P. E., CLARIDGE, J. B., WILLIAMS, V. C., BRUNGS, A. J., SLOAN, J., HANIF, A., AL-MEGREN, H., GREEN, M. L. H., 2000, "Synthesis of high surface area transition metal carbide catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 130, pp. 989-994.

ZELLNERA, M. B., CHEN, J. G., 2005, "Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts", *Catalysis Today*, vol. 99, pp. 299-307.

ZENG, D., HAMPDEN-SMITH, M. J., 1992, "Room-Temperature Synthesis of Molybdenum and Tungsten Carbides, Mo₂C and W₂C, via Chemical Reduction Methods", *Chemistry of Materials*, vol. 4, pp. 968-970.

APÊNDICE

Modelo de Cálculo Estequiométrico Usado na Síntese do Precursor do W₂C

Os cálculos estequiométricos empregados na síntese do precursor tinham por objetivo determinar a massa de carbonato de guanidina a ser empregada de modo a manter a C:W desejada, empregando como base de cálculo a massa de paratungstato ou metatungstato de amônio.

EXEMPLO: *calcular a massa de carbonato de guanidina a ser empregada para preparar o precursor com uma razão C:W igual a 4:1 a partir de 2 g de paratungstato de amônio.*

Base de Cálculo: **2 g de paratungstato de amônio**

➤ Considerando a pureza do paratungstato de amônio, determina-se a quantidade real de sal na massa pesada:

$$99,99 \% \text{ de pureza} \rightarrow \underline{1,9998 \text{ g}}$$

➤ A partir da massa de paratungstato, determina-se o número de mols de W na massa pesada:

$$\begin{array}{l} 3058,439 \text{ g de paratungstato} \rightarrow 12 \text{ mols de W} \\ 1,9998 \text{ g de paratungstato} \rightarrow X \end{array}$$

➤ Conhecendo o número de mols de W e a razão C:W a ser empregada, determina-se o número de mols de C que deve ser utilizado:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de W} \rightarrow 4 \text{ mols de C} \\ 7,8463 \cdot 10^{-3} \text{ mols de W} \rightarrow Y \end{array}$$

➤ Pelo número de mols de C, determina-se a massa de carbonato de guanidina (conforme apresentado nos cálculos apresentados na patente, o C do carbonato não é considerado nos cálculos, sendo levados em conta apenas os dois C da guanidina):

$$\begin{array}{l} 2 \text{ mols de C} \quad \rightarrow \quad 180,165 \text{ g guanidina} \\ 3,1385 \cdot 10^{-2} \text{ mols de C} \quad \rightarrow \quad Z \end{array}$$

➤ Como o carbonato de guanidina não é 100 % puro, é necessário levar em conta a pureza do composto para determinar a massa real a ser empregada:

$$99 \% \text{ de pureza} \rightarrow \underline{\underline{2,8556 \text{ g de carbonato de guanidina}}}$$