



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

**INPE-15183-PUD/190**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE COMPOSTOS  
DE NIÓBIO COMO CATALISADOR ÁCIDO EM REAÇÃO  
MODELO**

Janiciara Botelho Silva  
José Augusto Jorge Rodrigues

INPE  
São José dos Campos  
2008

**Esta ficha será revisada pelo SID.**

00.000.00(000.0)

Silva, J. B. Rodrigues, J. A. J.  
Síntese, Caracterização e Avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo/ Janiciara Botelho Silva, José Augusto Jorge Rodrigues. – São José dos Campos: INPE, 2007.  
30p. ; (INPE-0000-TDI/00)

1. Hidratação de Olefinas. 2. Etileno. 3. Catalisador Ácido.  
4. Óxido de Nióbio. 5. Óxido de Alumina-Nióbia. I. Título.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	03
1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	04
2. PROPOSTA DO TEMA	04
3. OBJETIVOS	05
4. OLEFINAS	06
4.1. Eteno	07
4.2. Hidratação	09
5. RELEVÂNCIA DO ETANOL	11
6. CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS	13
6.1. Zeólitas	13
6.2. Alumina	16
6.3. Nióbio	20
7. METODOLOGIA	22
7.1. Experimentos de síntese dos catalisadores à base de nióbio (nióbia e alumina-nióbia)	22
7.2. Caracterização dos catalisadores	24
7.3. Avaliação catalítica	25
7.4. Principais equipamentos e materiais disponíveis para a pesquisa	26
8. RESULTADOS ESPERADOS	26
9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	27
10. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES DO PROJETO DE TESE	30

## LISTA DE FIGURAS

1 - Fluxograma da produção do eteno e do propeno a partir do gás de refinaria.....	06
2 – Relação dos produtos obtidos em função dos precursores gás natural, frações de petróleo e carvão minera.....	07
3 – Derivados petroquímicos do etileno.....	08
4 – Fluxograma da síntese do álcool etílico a partir do etileno, por hidratação direta.....	10
5 – Mecanismo simplificado da reação de hidratação de alcenos.....	11
6 – Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	15.
7 – Sítios ácidos em zeólitas.....	16
8 - Fases cristalográficas da alumina.....	17
9 – Classificação dos oxi-hidróxidos de alumínio.....	18
10 – Configurações possíveis do grupo OH na superfície da alumina e respectivas cargas residuais ( $\sigma_{OH}$ ).....	19
11 – Polimorfismo do $Nb_2O_5$ .....	21
12 – Unidade de avaliação catalítica – pressão atmosférica.....	25

## **1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

O Grupo de Catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) tem como objetivo principal o fornecimento do catalisador de decomposição de hidrazina, empregado em sistemas micropropulsivos de correção de órbita e atitudes de satélites. No entanto, indefinições e atrasos no programa nacional espacial brasileiro conduziram as pesquisas do grupo para outras áreas, além da aeroespacial.

Dentre as inúmeras parcerias estabelecidas pelo grupo de catálise do LCP, destacam-se a estabelecida com a Petrobrás, mais especificamente com o seu Centro de Pesquisas (CENPES), tendo como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores para a indústria do refino do petróleo, principalmente aqueles empregados nos processos de hidrotratamento e craqueamento catalítico.

Nos últimos anos, discussões mantidas pelos grupos de catálise do INPE e do CENPES têm procurado incluir o nióbio na formulação de catalisadores, buscando avaliar a acidez deste elemento em reações que sítios ácidos são importantes, como, por exemplo, no craqueamento catalítico (FCC).

## **2. PROPOSTA DO TEMA**

O aumento do consumo de energia e a busca de novas fontes alternativas para o futuro são preocupações do mundo atual e refletem a imensa dependência do ser humano por energia. Em todo o mundo, vários países, tanto desenvolvidos como em desenvolvimento, estão adotando programas para a utilização de uma matriz energética mais limpa.

A presente tese tem como finalidade sintetizar catalisadores a base de nióbio, avaliando a acidez destes novos materiais em reações que envolvam sítios de caráter ácido, tal como a reação de hidratação de olefinas (eteno).

A proposta envolve duas etapas:

i) síntese e caracterização dos novos catalisadores a base de nióbio, partindo de um precursor fornecido pela Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM); e

ii) avaliação catalítica dos novos materiais na reação de hidratação de eteno (etileno), nos laboratórios do grupo de catálise do LCP. A principal aplicação deste material será na produção de etanol a partir do etileno, pois, este é gerado em quantidades consideráveis durante o processo de refino do petróleo.

### **3. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como principais objetivos a síntese e avaliação de novos catalisadores empregados no refino de petróleo.

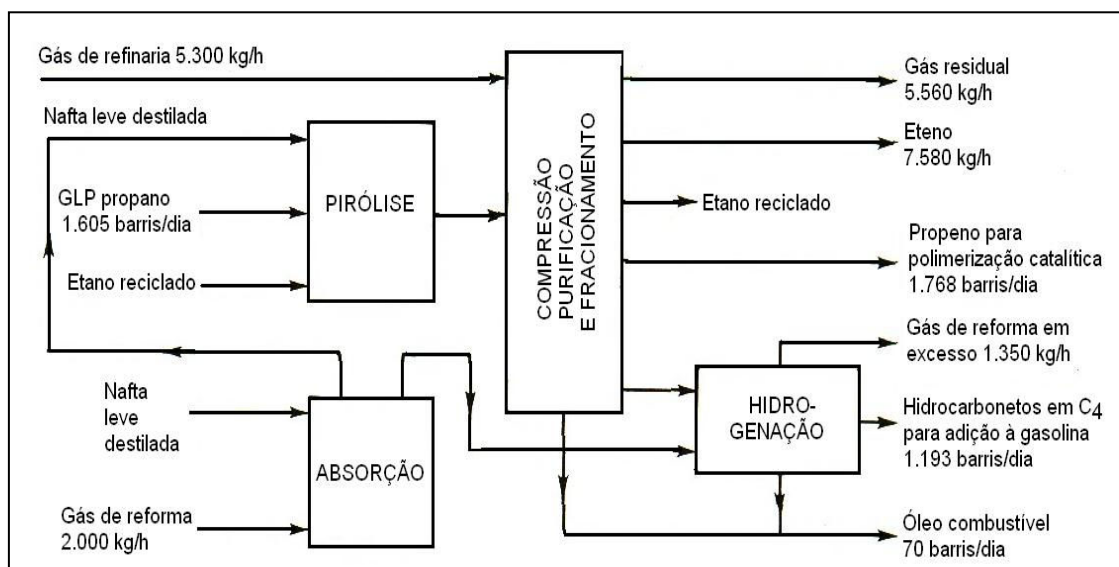
São objetivos específicos:

- Síntese de catalisadores de nióbio com elevada área específica;
- Caracterização morfológica e textural dos catalisadores de nióbio e alumina-nióbia;
- Avaliação do comportamento catalítico dos catalisadores na reação de hidratação de etileno, conduzida em fase gasosa e à pressão ambiente;
- Síntese de catalisadores alumina-nióbia, com diferentes razões atômicas Al/Nb;
- Caracterização morfológica e textural dos catalisadores alumina-nióbia;
- Avaliação dos catalisadores mistos alumina-nióbia na reação de hidratação de etileno, conduzida em fase gasosa e à pressão ambiente;
- Comparação do desempenho catalítico dos catalisadores de nióbio e alumina-nióbia, desenvolvidos neste trabalho, com os obtidos com catalisadores ácidos, tais como uma zeólita e uma alumina, ambas comerciais, em uma mesma reação.



#### 4. OLEFINAS

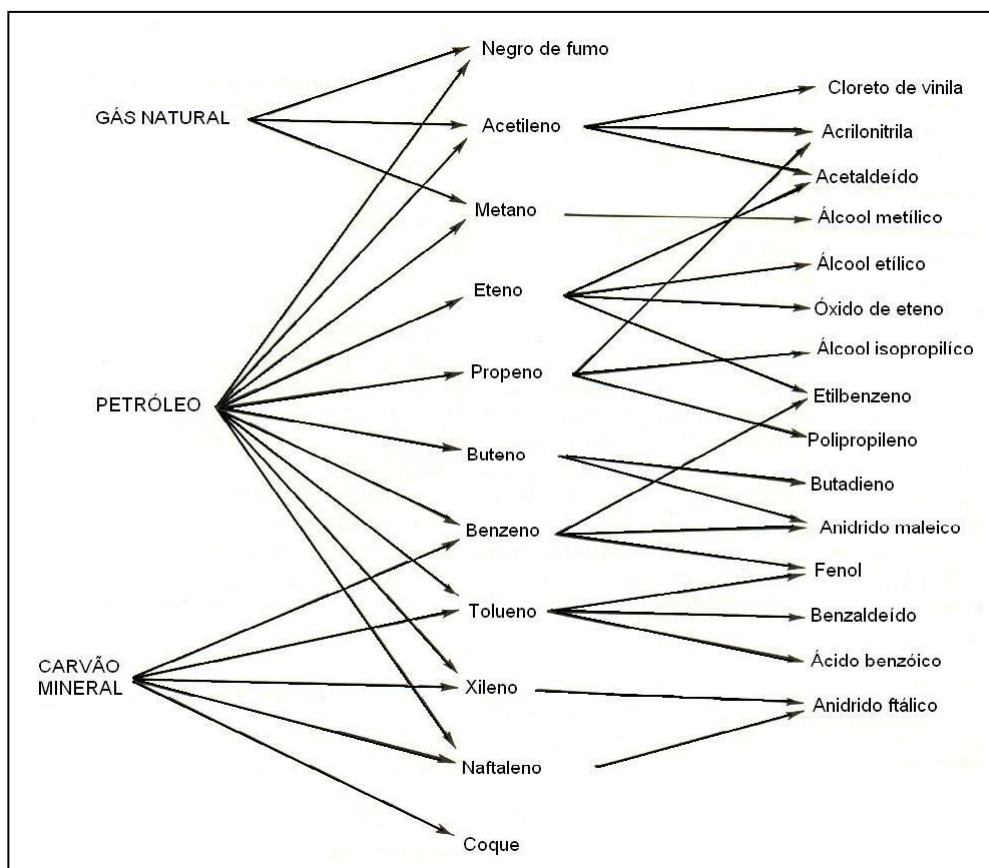
De maneira geral, as olefinas ou estão ausentes do óleo cru ou existem em quantidades muito pequenas. No entanto, esses compostos insaturados são gerados durante os processos de craqueamento. Estas olefinas têm utilidades reduzidas nas misturas em função da sua alta reatividade química, sofrendo reações de polimerização e/ou oxidação, quando estocadas. Por outro lado, as olefinas constituem uma classe importante de intermediários químicos, sendo, através de outros processos ou conversões químicas, empregadas no setor petroquímico. Como exemplos desses compostos, pode-se citar o etileno, propeno e buteno, “subprodutos” obtidos durante o refino e precursores de importantes produtos comercializados (1).



**Figura 1** - Fluxograma da produção do eteno e do propeno a partir do gás de refinaria (1).

#### 4.1. Eteno

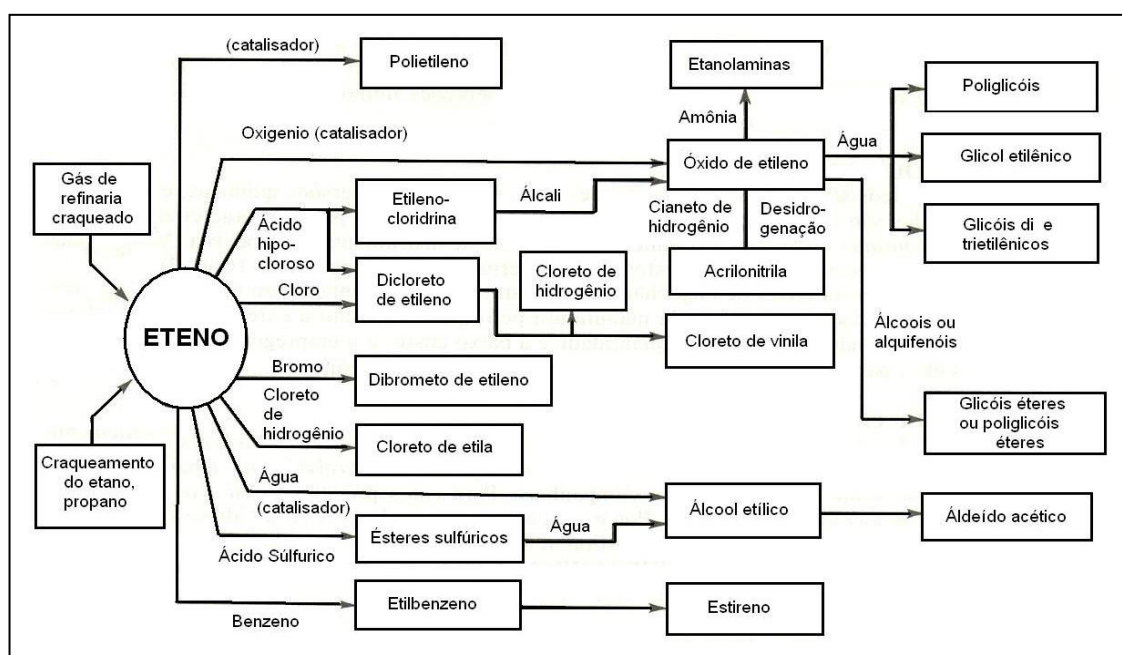
Durante o processo de refino, o etileno é, nas condições normais, o derivado químico gerado em maior quantidade, podendo ser obtido a partir do etano, do gasóleo pesado, ou mesmo do óleo cru, dependendo da necessidade econômica. As condições para sua produção estão entre a refinação e a produção química (Figura 2). Por exemplo: o craqueamento muito rápido da nafta gera 0,3% de propano, 1,2% de hidrogênio, 1,3% de acetileno, 2,2% de buteno, 2,8% de etano, 4,7% de butadieno, 11,6% de propeno, 15,2% de metano, 27,7% de hidrocarbonetos em C5 mais líquidos e 31,8% de *etileno* (1).



**Figura 2** – Relação dos produtos obtidos em função dos precusores gás natural, frações de petróleo e carvão mineral (1).



As misturas fornecidas pelas refinarias de petróleo ou pelas companhias de gás natural são separadas nos seus constituintes e convertidas quimicamente nos precursores reativos. Particularmente, no caso do etileno, abaixo está apresentado um fluxograma dos seus possíveis derivados petroquímicos (1).



**Figura 3 – Derivados petroquímicos do etileno (1).**

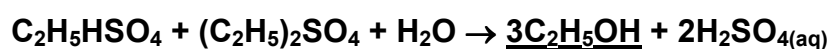
Muitos produtos presentes na indústria petroquímica (Figura 3) são formados durante o processo de refino de petróleo por conversões químicas complexas, envolvendo, muitas vezes, uma etapa da reação lenta, que pode, eventualmente, ser acelerada pela presença de um catalisador. São importantes conversões químicas presentes na indústria do petróleo: craqueamento, polimerização, alquilação, hidrogenação, isomerização, hidrocraqueamento e hidratação (1). Nesta proposta, o objetivo é o de avaliar novos catalisadores em reações de hidratação.

## 4.2. Hidratação

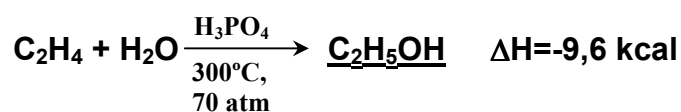
Hidratação geralmente inclui a transformação de alcenos em álcoois ou éteres, alcinos em compostos carbonílicos, epóxidos em glicóis e nitrilas em amidas. Os mais importantes produtos químicos industriais produzidos por hidratação catalítica são: etanol, 2-propanol, acetona e 2-butanol. A hidratação de alcenos é uma reação reversível catalisada por ácido, na qual se observa a formação de álcool (primário, secundário ou terciário) com o envolvimento de uma molécula de água (1, 2).

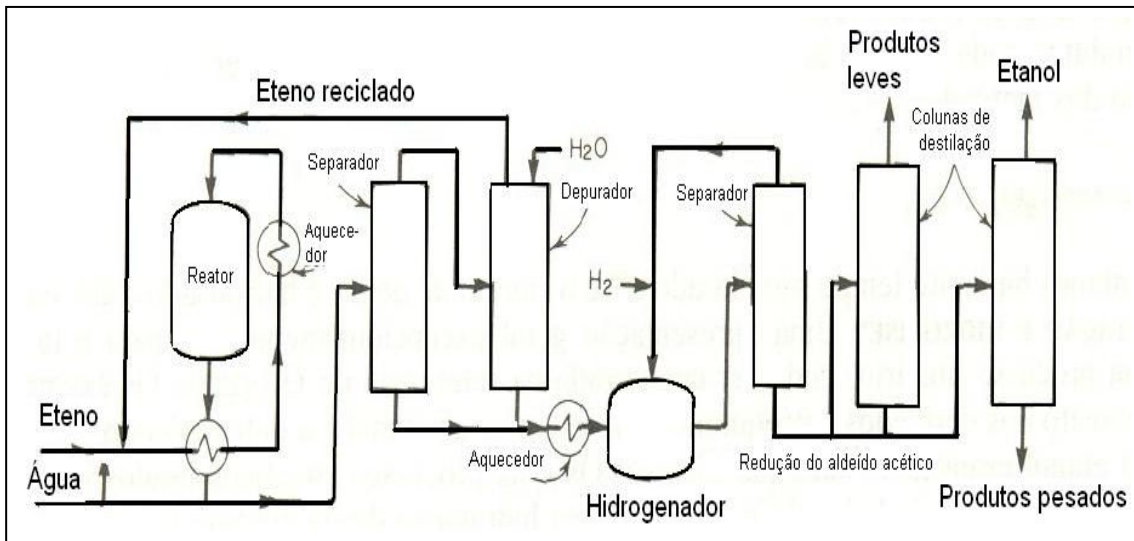
Dois processos sintéticos importantes de produção do etanol são:

- 1) *Hidratação na forma indireta* – Rendimento de 90%, com a formação de 5 a 10% de éter:



- 2) *Hidratação direta em fase vapor* (Figura 4) - Rendimento de 92% de álcool, conversão por passagem de 4 a 25%:





**Figura 4** – Fluxograma da síntese do álcool etílico a partir do etileno, por hidratação direta (1).

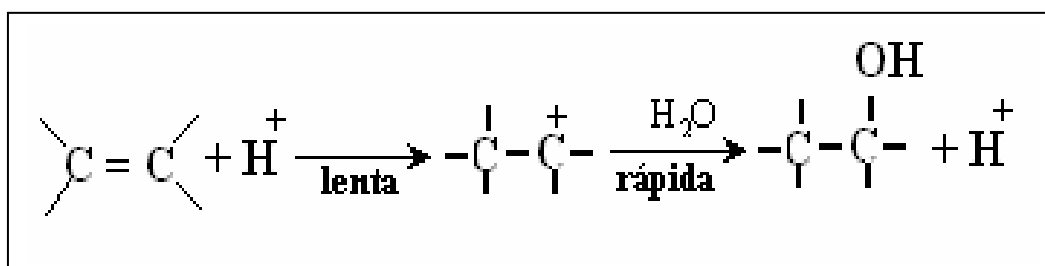
Neste processo, o etileno e a água passam por um leito fixo de catalisador, por exemplo, de gel de hidróxido de alumínio ou de ácido fosfórico sobre terra diatomácea. Já no processo utilizado pela companhia Shell, etileno e vapor de água são introduzidos em um reator cíclico, mantido a 300°C e 70 atm de pressão, empregando como catalisador o ácido sílico-fosfórico. Pressões superiores a 70 atm, ocasionam a polimerização do etileno. A conversão em cada ciclo é de 4 a 25%, mas a conversão global alcança o valor de 92% (1, 3).

Como a hidratação indireta do etileno requer agente ácido, tal como ácido sulfúrico altamente concentrado (95-98%), este processo apresenta vários inconvenientes, entre eles, a forte corrosão dos reatores, acidentes de intoxicação e queimaduras, alto custo de recuperação do catalisador etc.

O emprego de catalisadores ácidos como o ácido fosfórico suportado também apresenta limitações, entre elas a instabilidade térmica, o que provoca

declínio na atividade catalítica e problemas de corrosão no equipamento pela volatilização de produtos corrosivos.

O mecanismo reacional homogêneo para hidratação de alcenos em meio aquoso ácido é apresentado, de forma simplificada, na Figura 5, onde a protonação do alceno produz um carbocátion, intermediário que determina da velocidade da reação global (2).



**Figura 5** – Mecanismo simplificado da reação de hidratação de alcenos (2).

O desenvolvimento de novos catalisadores ácidos que sejam insolúveis, estáveis e facilmente recuperáveis tem sido aguardado pela indústria química com ansiedade. (2). O principal objetivo da reação de hidratação, neste caso, é a geração de etanol, logo, é importante compreender a posição desse produto no mercado mundial.

## 5. RELEVÂNCIA DO ETANOL

A crise internacional de energia desencadeada pelos países produtores de petróleo fez com que todos os importadores reagissem, acelerando projetos de prospecção e perfuração de novos poços e acionando a comunidade científica para a busca de formas alternativas de energia.

No caso do Brasil, a alternativa foi à criação do Plano Nacional do Álcool (Proálcool), em 1975, visando produzir etanol, através do processo de fermentação da cana de açúcar, com o intuito de reduzir a importação do petróleo. Os EUA também adotaram política semelhante, apenas diferenciando a matéria-prima, no caso o milho, visando estabilizar o seu preço além da geração de uma fonte alternativa de energia (4).

No fim dos anos 90 e início de 2000, outros países passaram a analisar a possibilidade de implementação de programas de biocombustíveis, isto motivado pela política ambiental que o mundo vem tentando adotar, com intuito de reduzir a emissão de gases que causam o efeito estufa. O Japão adotou uma política ambiental de reduzir os gases causadores do efeito estufa, através de uma mistura de álcool na gasolina da ordem de 10% até 2008. Atualmente a legislação japonesa permite, porém não obriga a mistura de 3% de álcool na gasolina (4).

A preocupação de outros países em buscar formas alternativas de energia, mesmo não sendo tão dependentes da importação do Petróleo, como o Brasil, tem sido maiores e o volume de recursos destinados a pesquisa também. O etanol possui inúmeras utilizações, além de combustível, tais como: solvente na manufatura de cosméticos, detergentes, desinfetantes, fármacos, tratamento de superfícies (1, 4).

Geralmente, o processo catalítico da produção de etanol envolve catalisadores ácidos, os quais podem atuar em processos homogêneo ou heterogêneo. No entanto, em se tratando da catálise heterogênea, o interesse se restringe a catalisadores sólidos.

## 6. CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS

A habilidade de sólidos ácidos poderem ser utilizados como catalisadores está relacionada à natureza de sua superfície, mais especificamente ao caráter ácido de seus sítios ácidos. Esses sítios podem exibir natureza ácida de Bronsted e de Lewis, os quais influenciam de forma particular as transformações (5, 6).

Vários estudos disponíveis na literatura buscam estabelecer uma relação entre as propriedades ácidas dos sólidos usados como catalisadores e os mecanismos e seletividades das reações. No entanto, em função de uma caracterização incompleta dos catalisadores, existem diferentes pontos de vistas sobre a influência da força e da natureza dos sítios ácidos na catálise. Talvez a complexidade no estudo de catalisadores sólidos ácidos, quando comparados aos líquidos ácidos, seja que nos primeiros a quantidade de sítios, a natureza e a força ácida diferem em cada região do sólido (6).

Um grande número de catalisadores, dos quais incluem uma grande variedade de substâncias ácidas, tem sido apresentado na literatura para a reação de hidratação de alquenos simples como etileno, propeno e isobuteno. Entre os catalisadores heterogêneos, podem-se citar: o ácido fosfórico suportado em sílica, alumina, carvão ativado, óxidos de tungstênio, sílica-alumina e zeólitas (1).

Considerando o objetivo da presente proposta, além dos novos materiais à base de nióbio e alumina-nióbia, catalisadores ácidos tradicionais, tais como zeólitas e aluminas, serão empregados como referência.

### 6.1. Zeólitas

Muito antes de Berzelius estabelecer os primeiros princípios da catálise, os árabes já utilizavam catalisadores para produção de éter. A etimologia da



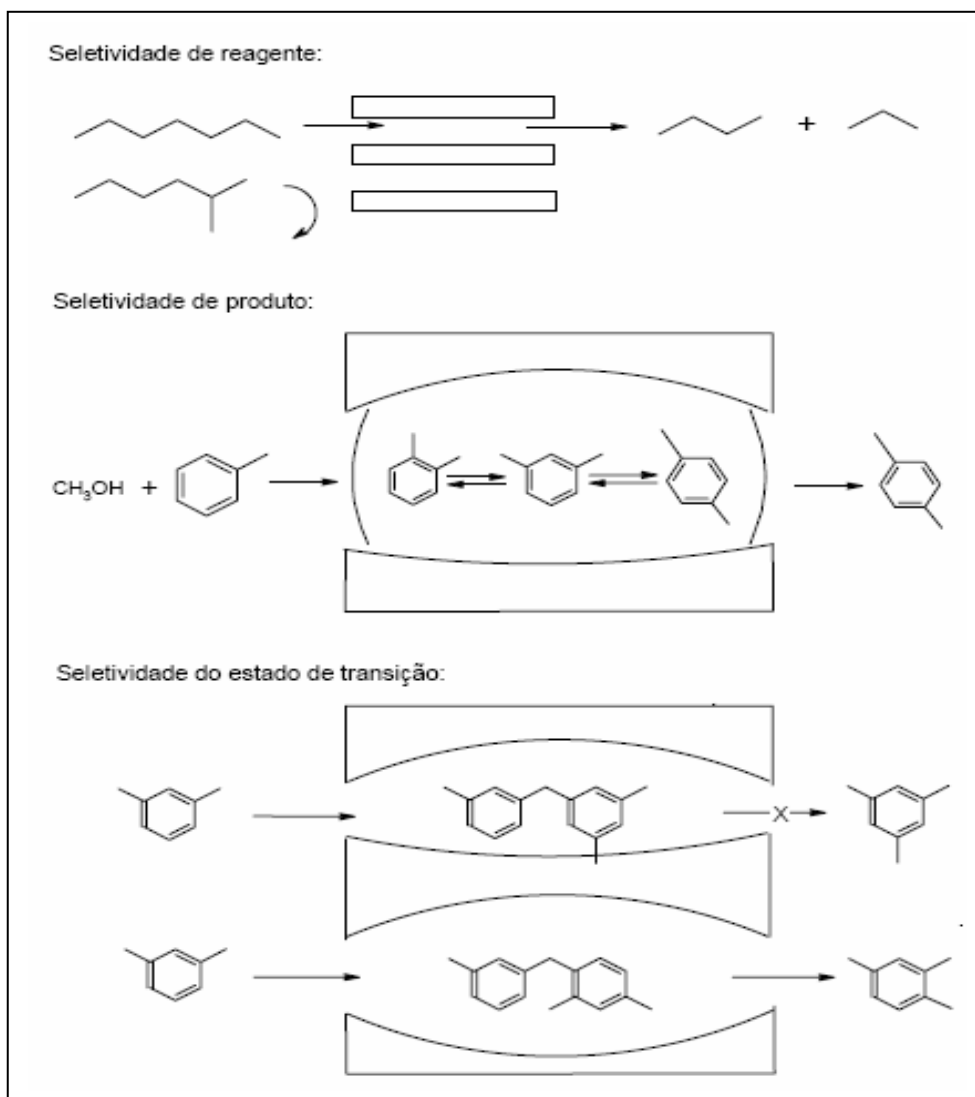
palavra zeólita explica que *zeo-* significa que “ferve” e *-lita* significa “pedra”, e isto graças a sua porosidade que armazenam água em seu interior, provocando a saída de ar, fenômeno que apresenta a falsa impressão de fervura. (7).

Apenas em 1932, depois de muitos trabalhos científicos, McBrain criou o conceito *peneira molecular* para sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais. Porém, somente há três décadas a zeólita começou a ser utilizada como catalisador nas mais variadas reações químicas. A partir de 1962, foi empregada no processo de craqueamento do petróleo, despontando desde então, como um dos catalisadores mais importantes na indústria química, sendo considerada a pedra filosofal do químico contemporâneo (7).

As zeólitas são definidas como estruturas de alumino-silicatos e cristalitos baseados no entrelaçamento tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$ , ligados um ao outro por compartilhamento dos átomos de oxigênio. Com os conhecimentos atuais, as zeólitas também abrangem estruturas análogas contendo tetraedros de outros elementos ( $PO_4$ ,  $GaO_4$  etc). A estrutura contém vários canais interconectados, que podem ser ocupados por cátions e moléculas de água. A troca iônica desses cátions e/ou a desidratação da molécula podem causar mudanças em sua estrutura cristalina (3, 7).

Características singulares das zeólitas fazem com que este material apresente grande potencial de aplicação na catálise heterogênea. Dentre estas características, podem-se citar: alta área superficial e poros de dimensão definida. A capacidade de adsorção das zeólitas varia num amplo espectro, apresentando características desde altamente hidrofóbicas até altamente hidrofílicas. Além disso, esses materiais apresentam uma estrutura que permite a geração de sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada, e de uma complexa rede de canais que

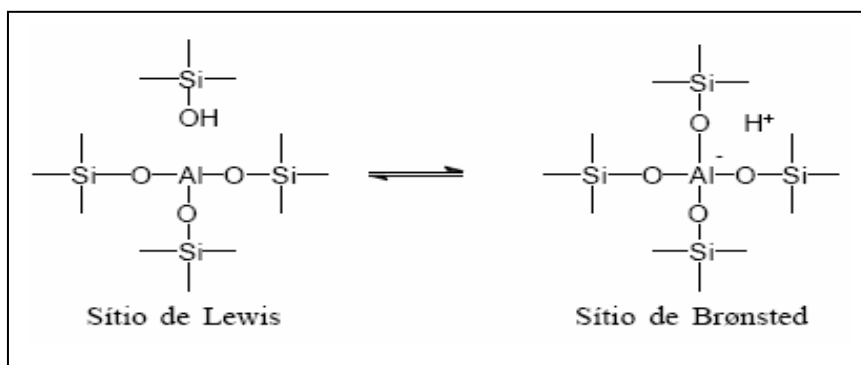
Ihes confere diferentes seletividades em função da geometria dos reagentes, dos produtos e do estado de transição (Figura 6) (7).



**Figura 6** – Tipos de seletividade com peneiras moleculares (7).

Utilizar zeólitas como catalisadores ácidos é investir no futuro, sendo que, já existem processos industriais e plantas pilotos, utilizando esses materiais por suas vantagens quando comparados aos catalisadores ácidos

homogêneos tradicionais. Sendo materiais sólidos, as zeólitas podem ser manuseadas muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico. É importante ressaltar que alguns tipos de zeólitas podem possuir acidez 10 milhões de vezes superiores a do ácido sulfúrico concentrado (Figura 7) (7).

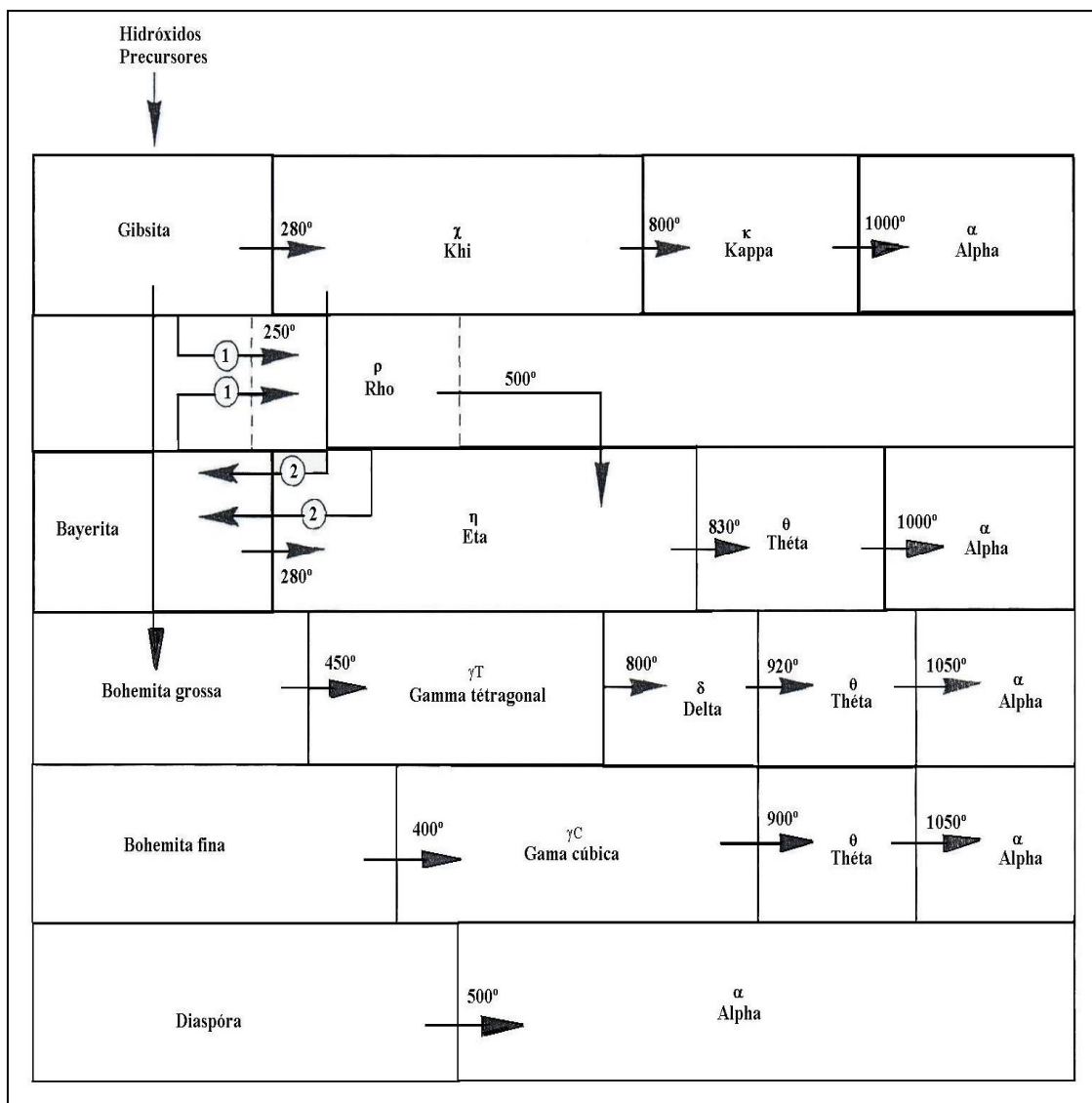


**Figura 7 – Sítios ácidos em zeólitas (7).**

## 6.2. Alumina

As civilizações gregas e romanas já utilizavam na química e na medicina materiais, contendo alumínio, mas, o desenvolvimento de processos industriais em que são usadas as aluminas data do final do século XIX. Karls Joseph Bayer desenvolveu um processo de refino da bauxita, de grande importância até os dias atuais, denominado “Processo Bayer”, que se tornou uma fonte de hidróxido de alumínio puro do baixo custo para indústria química (8, 9).

Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a alumina tem sua textura consideravelmente dependente de uma série de fatores como a forma cristalina, impurezas e microestruturas. Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais: alfa, gama, delta, eta, théta, kappa e chi (Figura 8). A fase alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é a mais comum e termodinamicamente estável, destacando-se também pela elevada resistência ao calor, à corrosão e a esforços mecânicos (10-12).

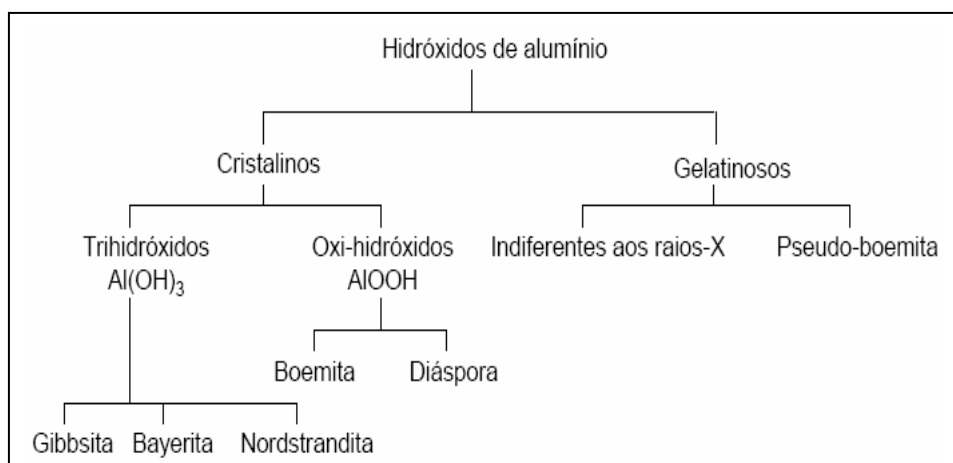


**Figura 8** - Fases cristalográficas da alumina (10).

A pesquisa em materiais cerâmicos a base de óxido de alumínio intensificou-se nos últimos anos, principalmente, pelo baixo custo da matéria-prima e por suas interessantes propriedades físicas e químicas. A primeira aplicação prática da alumina ocorreu no início do século XX, como isolantes em

velas de ignição e equipamentos industriais. Posteriormente, seguiram-se as aplicações nos campos da eletrônica e da engenharia mecânica (9).

O termo alumina é normalmente utilizado para designar o conjunto de sólidos iônicos obtidos pelo aquecimento das formas amorfas e cristalinas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{AlO}(\text{OH})$ . A estrutura de uma determinada alumina depende do seu grau de hidroxilação. A existência de um grande número de oxi-hidróxidos de alumínio, diferentes entre si química e fisicamente, foi um fator determinante no desenvolvimento dos vários tipos de alumina, que estão atualmente no mercado (Figura 9) (10, 12).

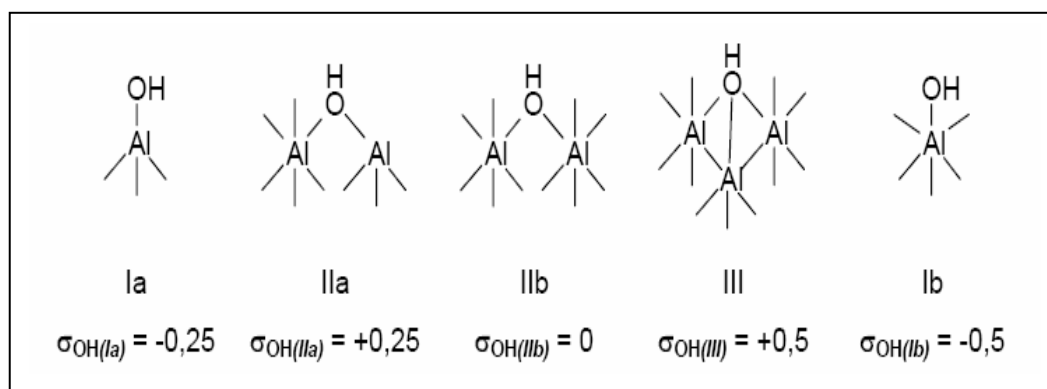


**Figura 9** – Classificação dos oxi-hidróxidos de alumínio (12).

A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparado com uma grande variedade de volume e distribuição porosa (11, 12).

Nas aplicações catalíticas, é importante discutir as questões energéticas dos grupos iônicos presentes na superfície da alumina, onde, a terminação do cristalito é realizada pelos grupos OH. Segundo a literatura, podem-se esperar

cinco configurações de grupos OH diferentes na superfície das aluminas (Figura 10), e, como esses grupos possuem cargas diferentes devem ter propriedades catalíticas distintas também (10).



**Figura 10** – Configurações possíveis do grupo OH na superfície da alumina e respectivas cargas residuais ( $\sigma_{OH}$ ) (10).

A literatura diverge muito quanto ao mecanismo de ação das aluminas como catalisador da reação de desidratação de álcoois, cujo desempenho é excelente. Em estudos já realizados com adsorção de algumas bases, como piridina e quinolina, ela revelou propriedades ácidas acentuadas. Alguns pesquisadores afirmam que somente sítios de Bronsted participam do processo reacional, porém, outros acham que os sítios de Lewis que são os ativos, e ainda há outra linha de pesquisadores que defende que a responsável pela atividade catalítica é a acidez total (3).

Diante dessas controvérsias, a presente proposta apresenta materiais à base de nióbio (nióbia e alumina-nióbia) como possíveis catalisadores ácidos para a reação de hidratação do etileno, explorando a acidez intrínseca deste elemento. Sendo o Brasil o país que possui as maiores reservas do minério



que contém o nióbio, tornando-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias que permitam agregar valor ao mesmo.

### **6.3. Nióbio**

O nióbio foi descoberto, em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett, que o chamou de Colúmbio. No início, este elemento não apresentou potencial de aplicação. Cinquenta anos depois, o químico alemão Henrich Rose o redescobriu e lhe deu o nome atual. As informações relatam o uso do nióbio em 1925, com o intuito de substituir o tungstênio na produção de ferramentas de aço (13). O óxido de nióbio pode ser obtido a partir de dois processos distintos: um deles, partindo do pirocloro, é utilizado exclusivamente pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e o outro, mais difundido, advém do processamento da columbita-tantalita, onde o óxido de nióbio é obtido como subproduto do tântalo (14, 15).

O nióbio apresenta propriedades químicas semelhantes ao tântalo, tais como:

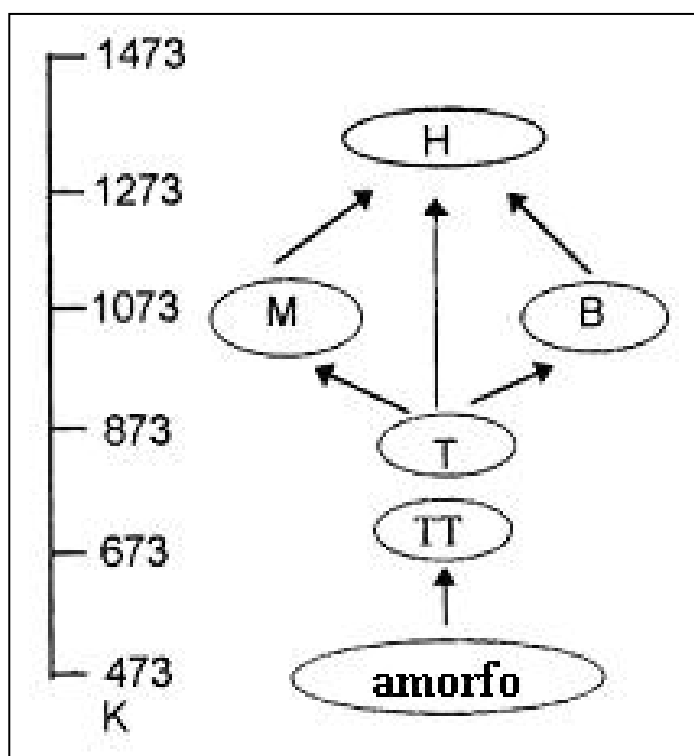
- alta resistência ao ataque pela maior parte das substâncias orgânicas;
- alta resistência à corrosão por ácidos minerais, com exceção do ácido fluorídrico.

A partir da descoberta dos depósitos de pirocloro no Canadá e no Brasil, na década de cinquenta, iniciou-se uma nova era para o nióbio, devido à descoberta de seu grande potencial de aplicação em materiais utilizados na engenharia. Do grande leque de aplicação desse elemento, pode-se destacar seu emprego em: superligas, aços, materiais intermetálicos e ligas especiais, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores (13-16).

A estrutura da nióbia é complicada e apresenta um considerável polimorfismo. O pentóxido de nióbio apresenta uma estrutura que envolve um

octaedro  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Submetido a um fluxo  $\text{H}_2$  a temperaturas de redução elevadas (800-1300°C), o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  transforma-se em um dióxido  $\text{NbO}_2$ , com uma estrutura rutilo distorcida e diamagnética, sendo esta redução reversível (17).

O óxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em baixa temperatura e apresenta a 500°C, a chamada forma **T**. A cristalização ainda pode ocorrer em alta temperatura, a 830°C onde a forma apresentada é a forma **M** e por último a forma **H**, quando aquecido a temperaturas superiores. Essas transições polimórficas acontecem irreversivelmente e em temperaturas que ainda não são bem definidas. Embora estas três modificações cristalinas aconteçam (as quais tem sido chamada como  $\gamma=\text{T}$ ,  $\beta=\text{M}$  e  $\alpha=\text{H}$ ), as forma  $\beta$  e  $\alpha$  são essencialmente as mesmas, portanto as transições ocorrem a partir da  $\gamma$  para a  $\alpha$  (Figura 11) (17).



**Figura 11** – Polimorfismo do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (17).

Além da temperatura, o processo de cristalização do pentóxido de nióbio depende do material de partida usado e de seus processos de obtenção. Também, impurezas presentes e algumas interações com outros componentes podem afetar as propriedades físicas (mobilidade) e químicas (redutibilidade e acidez) do sistema catalítico contendo o elemento nióbio (16, 17).

O ácido nióbico ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) tem demonstrado uma grande eficiência para catalisar várias reações que ocorrem em presença de água, como, por exemplo, as reações de desidratação e esterificação. Quando aquecido a 200-220°C, esse ácido é ativo na reação de hidratação do eteno, apresentando atividade muito maior que os catalisadores à base de ácido fosfórico, provavelmente porque o ácido nióbico tem acidez elevada ( $H_0 < - 5.6$ ), após aquecimento, sob fluxo de ar, a temperaturas moderadas (100-300°C) (2).

Cabe ressaltar que, o Brasil detém a maior reserva de nióbio do mundo, e o desenvolvimento de tecnologias que utilizem esse elemento é crucial para um melhor aproveitamento e valorização dessa reserva que o país possui.

## **7. METODOLOGIA**

Apresentam-se, a seguir, as metodologias que serão empregadas, neste trabalho, durante o desenvolvimento das principais atividades de síntese, caracterização e avaliação catalítica dos catalisadores.

### **7.1. Experimentos de síntese dos catalisadores à base de nióbio (nióbia e alumina-nióbia).**

Nas sínteses dos precursores dos catalisadores, as metodologias empregadas terão como base à experiência adquirida pelo grupo de Catálise do LCP, ao longo dos últimos anos, durante o desenvolvimento de projetos estabelecidos com o Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e a

Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As preparações dos catalisadores de nióbio, nióbia e alumina-nióbia, serão realizadas empregando-se um precursor do óxido de nióbio fornecido pela CBMM, com as seguintes características:

O óxido de nióbio recebido possui 79,8% de  $Nb_2O_5$ , 19,6% de água em sua estrutura, 33,0 ppm de cloro (Cl) livre e 87 ppm de ferro (Fe). O óxido de nióbio hidratado (sigla HY-340) é um pó branco, amorfo, insolúvel em água e que exibe uma alta força ácida ( $H_o \leq -5,6$ ) o que corresponde a uma força ácida de 70% de um ácido forte, como o ácido sulfúrico.

A área superficial do HY-340 diminui com o aumento da temperatura de calcinação; por exemplo: uma amostra calcinada a 200°C possui uma área de 180 m<sup>2</sup>/g, porém quando calcinado a 600°C possui uma área específica de 20m<sup>2</sup>/g (23).

O precursor de nióbio fornecido pela CBMM será submetido a um tratamento hidrotérmico em meio ácido, sob determinadas condições de temperatura e pressão, a fim de melhorar suas propriedades texturais e o desempenho em reações catalíticas heterogêneas.

Os materiais alumina e zeólita, utilizadas como base de referência aos novos catalisadores desenvolvidos no presente trabalho, serão adquiridos junto a fornecedores comerciais.

Apresentam-se, a seguir, a alumina e a zeólita selecionadas como catalisadores de referência nesse trabalho:

- Alumina: Catapal A

Catapal A é um pó branco, constituído de 72% de  $Al_2O_3$  e 0,002% de  $Na_2O$ . Combina alta pureza e excelentes propriedades físicas que a fazem um material de partida excelente para muitos produtos. Depois de uma ativação a 550°C por 3 horas, possui uma área específica média de 250 m<sup>2</sup>/g (24).

- Zeólita: Zeólita Y

A zeólita y sintetizada inicialmente na forma sódica (NaY), é inativa para algumas reações de craqueamento de petróleo, no entanto, quando ativada a troca dos íons sódio por íons polivalentes como os lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ), torna-se muito ativa. Durante essa troca, os íons hidratados sofrem hidrólise, e, após um tratamento térmico adequado, dão origem aos grupos –OH ácidos ou sítios ácidos de Bronsted, que são os responsáveis pela atividade catalítica das zeólitas (25).

Os materiais selecionados nesse estudo serão submetidos a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, com o objetivo de identificar, para cada um desses materiais, a condição que conduza ao melhor desempenho catalítico na reação de hidratação do etileno.

## 7.2. Caracterizações dos catalisadores

Os materiais preparados durante o desenvolvimento desse trabalho, assim como aqueles disponíveis comercialmente, serão caracterizados, após cada tratamento térmico, pelas seguintes técnicas:

- Difractometria de raios X, para identificar o grau de cristalinidade e as possíveis fases cristalinas presentes;
- Volumetria de nitrogênio, a fim de caracterizar as principais características texturais, mas, principalmente, distribuição porosa, área específica e volume de poros;
- Quimissorção de gases, com a finalidade de determinar a natureza dos sítios superficial, principalmente o caráter ácido;

### 7.3. Avaliação catalítica

Na avaliação catalítica, realizada durante a reação de hidratação do etileno.

A reação foi conduzida à pressão atmosférica, sendo os gases gerados monitorados por um cromatógrafo gasoso, equipado com um detector de ionização de chama e uma válvula de injeção automática, em uma unidade representada na Figura 12. Com os dados coletados será possível avaliar a eficiência dos catalisadores à base de nióbio preparados e compará-los a alumina e zeólita comerciais.

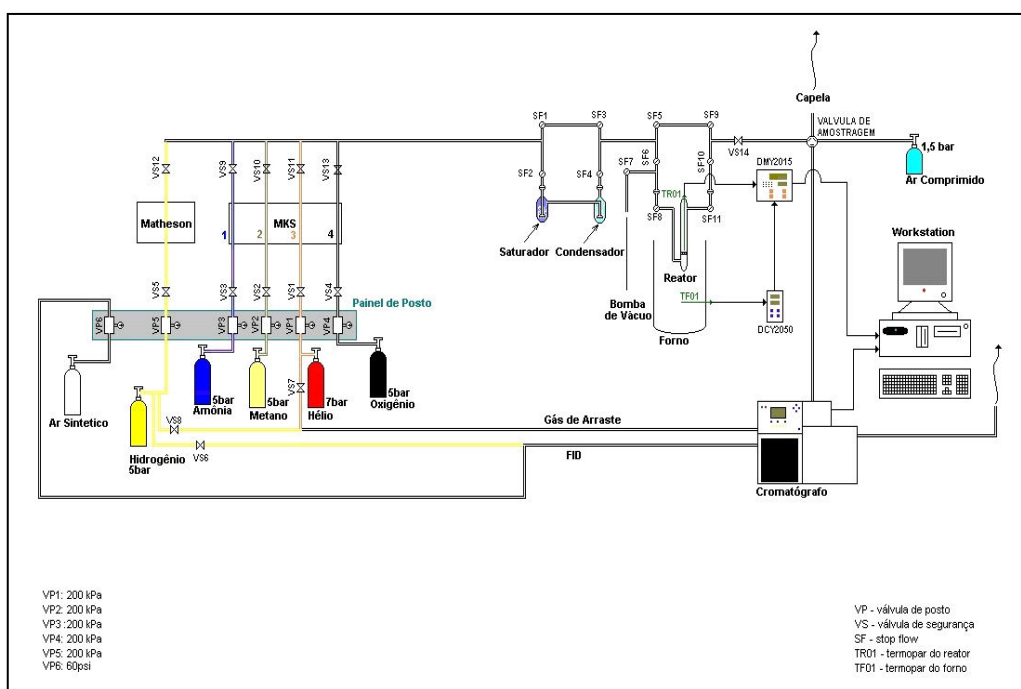


Figura 12 – Unidade de avaliação catalítica – pressão atmosférica.



#### **7.4. Principais Equipamentos e Materiais disponíveis para a pesquisa:**

A execução desse trabalho será realizada com auxílio dos equipamentos e unidades já disponíveis nos laboratórios do Grupo de Catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) e Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS):

- Volumetria de nitrogênio – Equipamento: Nova 1000 da Quantachrome;
- Termogravimetria - Equipamento: Termobalança, modelo 92-16.18 da setaram;
- Quimissorção de amônia – Equipamento: Chembet 3000 da Quantachrome.
- Difractometria de raio X – Equipamento: Difrátômetro de raios X, modelo PW 1830 da Philips;
- Microscopia eletrônica de varredura – Equipamento: Microscópio de Varredura Eletrônica modelo Jeol da JSM 5310;
- Avaliação Catalítica – Equipamentos: Unidade catalítica de vidro e Cromatógrafo a gás modelo 3800 da Varian;

#### **8. RESULTADOS ESPERADOS**

Os resultados específicos esperados decorrentes desse trabalho de tese de doutorado são:

- 3) Preparar catalisadores à base de nióbio (nióbia e alumina-nióbia) com propriedades texturais (área específica, volume de poros etc) adequadas ao uso em reações catalíticas heterogêneas;
- 4) Avaliar o uso do elemento nióbio em reações catalíticas que requerem a presença de sítios de caráter ácido, nesse trabalho, a reação de hidratação de olefinas (etileno);

- 5) Determinar, através dos processos de avaliação, qual é a temperatura de calcinação e a composição, em nióbio, que conduz ao catalisador mais ativo na reação de hidratação de etileno;
- 6) Determinar, através dos processos de caracterização, quais são as características texturais (área específica, distribuição porosa etc) morfológicas (grau de cristalinidade, fase cristalina etc) e ácidas do catalisador de nióbio que conduz ao catalisador mais ativo na reação de hidratação de etileno;
- 7) Comparar o desempenho dos novos materiais a base de nióbio com os catalisadores comerciais zeólita e alumina.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) - SHREVE, R. N., BRINK Jr. J. A. **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1980. 586 p.
- (2) – IZUMI, Y. Hydration/hydrolysis by solid acids. **Catalysis Today**, v. 33, p. 371-409, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 de maio de 2006.
- (3) – CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981. 297 p.
- (4) – FIGUEIRA, S.R. **Os programas de álcool como combustíveis nos EUA, no Japão e na União Européia e as possibilidades de exportação do Brasil**. 246 f. Tese de Doutorado. USP/ESALQ, Piracicaba, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/>>. Acesso em: 01 mar de 2007.
- (5) – BRUNNER, E. Characterization of solid acids by spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 38, p. 361-376, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 02 de mar de 2007.

- (6) – CORMA, A., GARCÍA, H. Organic reactions catalyzed over solid acids. **Catalysis Today**, v. 38, p. 257-308, 1997.
- (7) – LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólita para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em: 05 de mar de 2007.
- (8) – Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org>>. Acesso em: 05 de mar de 2007.
- (9) – CONSTANTINO, V.R.L., ARAKI, K., SILVA, D. O., OLIVEIRA, W. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em alguns experimentos didáticos. **Química Nova**, v. 25, p. 490-498, 2002. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br>>. Acesso em: 05 de mar de 2007.
- (10) – CASTEL, B. Les **Alumines et leurs applications**. Paris: Nathan. Communication, 1990.
- (11) – SANTOS, P. S., SANTOS, H.S., TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, p. 104-114, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 06 de mar de 2007.
- (12) – TETTENHORST, R., HOFMANN, D. A. Crystal chemistry of boehmite. **Clays and Clay Minerals**, v. 28. p. 373-380, 1980.
- (13) - Disponível em: <[http:// www. cbmm.com.br](http://www.cbmm.com.br) > Acesso em: 17 de maio de 2006.
- (14) - Disponível em: <[http:// www.bndes.gov.r/ conhecimento](http://www.bndes.gov.r/conhecimento)>. Acesso em: 17 de maio de 2006.
- (15) - Disponível em: <[http:// www. moderna.com.br/quimica/quimica\\_am/tperiodica/0004](http://www.moderna.com.br/quimica/quimica_am/tperiodica/0004)>. Acesso em: 17 de maio de 2006.
- (16) - Disponível em: <[http:// www. mamore.net/port/niobio.htm](http://www.mamore.net/port/niobio.htm)> Acesso em: 18 de maio de 2006.
- (17) – NOWAK, I., ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>> Acesso em: 18 de maio de 2006.

- (18) – RODRIGUES, J.A. J. **1º Relatório de progresso**: moldagem de óxido de nióbio em “pellets” cilíndricos. Projeto LCPII/CP, Contrato CBMM x FUNCATE nº 543.00.00/02. Período: 15 de janeiro a 15 de março de 2003.
- (19) – RODRIGUES, J.A. J. **2º Relatório de progresso**: moldagem de óxido de nióbio em “pellets” cilíndricos. Projeto LCPII/CP. Contrato CBMM x FUNCATE nº 543.00.00/02. Período: 16 de março a 15 de maio de 2003.
- (20) - RODRIGUES, J.A. J. **3º Relatório de progresso**: moldagem de óxido de nióbio em “pellets” cilíndricos. Projeto LCPII/CP. Contrato CBMM x FUNCATE nº 543.00.00/02. Período: 16 de maio a 15 de julho de 2003.
- (21) – RODRIGUES, J.A. J. **Relatório final**: moldagem de óxido de nióbio em “pellets” cilíndricos. Projeto LCPII/CP. Contrato CBMM x FUNCATE nº 1.085.00.00/04. Período: 03 de junho a 03 de setembro de 2004.
- (22) – COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO (CBMM). Jose Augusto Jorge Rodrigues; Marisa Aparecida Zacharias; Waldinei Rosa Monteiro; Antonio Telhado Pereira; Kensley Alves de Oliveira; Robson de Souza Monteiro. **Processes for niobium oxide extrusion casting or conformation and preparation of a hydrolized and amorphous niobium oxide and use of a niobium oxide in the extruded.** US WO 045169. 04 may 2006.
- (23) - Disponível em: <[http://www.cbmm.com.br/Niobium Oxide Hydrate](http://www.cbmm.com.br/Niobium%20Oxide%20Hydrate)>. Acesso: 19 de maio de 2006.
- (24) – Disponível em: <<http://www.sasol.com/catapal>>. Acesso em: 13 de mar de 2007.
- (25) – Nassar, E. J. Serra, O. A. Troca iônica no estado sólido de európio<sup>3+</sup> em zeólita Y: influência do tempo de reação. **Química Nova** 21. v. 2. p. 121-124, 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br>>. Acesso em: 13 de mar de 2007.



## 10. CRONOGRAMA DE ATIVIDADES DO PROJETO DE TESE

ATIVIDADES	Ano 2005			Ano 2006			Ano 2007		
	Quadrimestres			quadrimestres			Quadrimestres		
	1°	2°	3°	1°	2°	3°	7°	8°	9°
1 - Disciplinas / créditos	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX					
2 - Revisão bibliográfica				XXXX	XXXX	XXXX			
3 - Treinamento: operação dos equipamentos de caracterização e da unidade de avaliação.			XXXX	XXXX	XXXX				
4 - Síntese dos precursores dos catalisadores nióbio.				XXXX			XXXX		
5 - Caracterizações dos precursores e dos catalisadores					XXXX	XXXX	XXXX		
6 - Obtenção dos catalisadores: tratamentos térmicos dos precursores							XX	XX	
7 - Avaliação catalítica na reação de hidratação de etileno.						XXXX	XXXX	XXXX	
8 - Redação da tese							XXXX	XXXX	
9 - Preparação e defesa da tese (*)								XXXX	XXXX

X: corresponde a um mês

(\*) novembro de 2007



