



SÍNTESE DE CARBONITRETO DE NIÓBIO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA  
DO OXALONIÓBATO DE GUANIDINA E SUA APLICAÇÃO À  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIBENZOTIOFENO

Carlos Alberto das Chagas Junior

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da  
Silva

Rio de Janeiro

Abril de 2012

SÍNTESE DE CARBONITRETO DE NIÓBIO POR DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DO OXALONIÓBATO DE GUANIDINA E SUA APLICAÇÃO À  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIBENZOTIOFENO

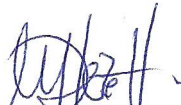
Carlos Alberto das Chagas Junior

TESE 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 DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

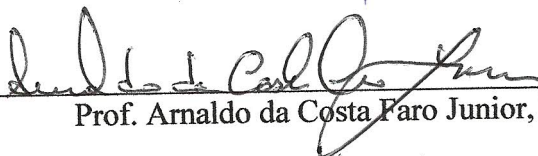
Examinada por:



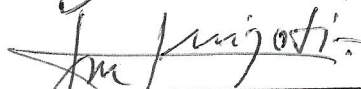
Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



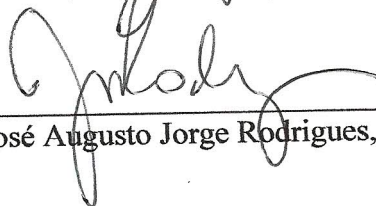
Prof.ª Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D.Sc.



Prof. Arnaldo da Costa Faro Junior, D.Sc.



Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.



Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2012

Chagas Junior, Carlos Alberto das

Síntese de carbonitreto de nióbio por decomposição térmica do oxaloniobato de guanidina e sua aplicação à hidrodessulfurização do dibenzotiofeno/ Carlos Alberto das Chagas Junior – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XX, 145 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 121-130.

1. Carbonitreto de Nióbio ( $NbC_xN_{1-x}$ ). 2. Rota da Guanidina. 3. Hidrodessulfurização. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta Tese, com amor, a minha mãe, Arlete, e à memória do meu pai, Carlos Alberto, que partiu no início do meu doutorado.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Victor Teixeira da Silva pela orientação, paciência e pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Carlos André pelos ensinamentos e ajuda em grande parte deste trabalho.

Ao Prof. Fabio Passos da UFF pelas análises de XPS.

Ao Prof. Alexandre Rocha do IQ/UFRJ pelas análises de DFT.

A toda equipe de técnicos do NUCAT pela preciosa e constante ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus familiares que mesmo de longe sempre torceram muito por mim.

Aos amigos formados durante todos esses anos no PEQ, em especial ao Adit (Hadit e/ou Adip), André Alberton (Andrezola), Gustavo Krause (*in memoriam*), Leandro Alves (Mineiro) e Robert Newton.

Aos inesquecíveis companheiros da turma de 2006 do PEQ.

Aos amigos-irmãos companheiros de apartamento na Barata Ribeiro, 99 apt. 1102, Fabio Toniolo, Fabiano Castoldi, João Paulo Bassin e Robinson Manfro pela ótima convivência durante todos esses anos.

A todos que de alguma forma tornaram este trabalho possível, meu muito obrigado.

Por fim, ao CNPq pelo apoio financeiro.

*Carlos Alberto Chagas Jr.*

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

SÍNTESE DE CARBONITRETO DE NIÓBIO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA  
DO OXALONIOBATO DE GUANIDINA E SUA APLICAÇÃO À  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO DO DIBENZOTIOFENO

Carlos Alberto das Chagas Junior

Abril/2012

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Uma metodologia que emprega temperaturas mais baixas (650 – 900 °C) que as comumente utilizadas (950 – 1100 °C) na produção de carbetos de nióbio é proposta para a síntese de carbonitreto e carbetos de nióbio. Essa metodologia consiste em três etapas: i) síntese de oxaloniobato de guanidina através da reação do estado sólido a 150 °C entre complexo amoniacal de nióbio e carbonato de guanidina; ii) decomposição térmica do oxaloniobato de guanidina a 400 °C em atmosfera inerte e; iii) decomposição posterior em atmosfera inerte em temperaturas variando entre 450 e 900 °C. A estrutura do oxaloniobato de guanidina foi determinada empregando-se a teoria do funcional de densidade (DFT). Resultados de caracterização sugerem que na temperatura de decomposição de 700 °C houve a formação de um carbonitreto de nióbio ( $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x < 1$ ), o qual foi transformado em NbC em temperaturas mais altas ( $\geq 850$  °C). A partir dos resultados de refinamento de raios-X efetuado empregando-se o método de Rietveld foi possível propor que a formação do NbC ocorre em várias etapas: oxaloniobato  $\rightarrow$  oxinitreto  $\rightarrow$  carbonitreto  $\rightarrow$  carbetos. Os materiais sintetizados a 600, 650 e 700 °C apresentaram atividade estável por mais de 24 horas na reação de hidrodessulfurização (HDS) do dibenzotiofeno (DBT) que ocorreu predominantemente segundo a rota de dessulfurização direta (DDS).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF NIOBIUM CARBONITRIDE BY THERMAL DECOMPOSITION  
OF GUANIDINE OXALONIOBATE AND ITS APPLICATION TO THE  
HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE

Carlos Alberto das Chagas Junior

April/2012

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

A production method that uses lower temperatures than the temperatures of commonly utilized methods (950 – 1100 °C) is proposed for the synthesis of niobium carbonitride and niobium carbide. This methodology consists of three stages: i) the synthesis of guanidine oxaloniobate via a solid-state reaction at 150 °C between niobium ammoniacal complex and guanidine carbonate; ii) the thermal decomposition of the guanidine oxaloniobate at 400 °C under inert atmosphere; and iii) the subsequent decomposition under inert atmosphere at temperatures varied between 450 and 900 °C. The structure of the guanidine oxaloniobate was also calculated by density functional theory (DFT). The characterization results suggest that at a decomposition temperature of 700 °C, niobium carbonitride ( $\text{NbC}_x\text{N}_{1-x}$ ,  $x < 1$ ) was formed, which was transformed into NbC at higher temperatures ( $\geq 850$  °C). From the X-ray refinement results, which were performed using the Rietveld method, the formation of NbC was proposed to occur in stages: oxaloniobate  $\rightarrow$  oxynitride  $\rightarrow$  carbonitride  $\rightarrow$  carbide. The materials synthesized at 600, 650 and 700 °C exhibited steady activities for more than 24 h in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT), which predominantly occurred via the direct desulfurization route (DDS).

# SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>01</b>
<b>Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>04</b>
2.1 CARBETOS E NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	04
2.2 SÍNTESE DE CARBETOS.....	08
2.2.1 Evolução dos métodos de síntese.....	08
2.2.1.1 Métodos metalúrgicos.....	08
2.2.1.2 Síntese de compostos com elevados valores de área específica.....	11
2.2.1.3 Outros métodos de síntese.....	19
2.2.1.4 Método via Rota da Guanidina.....	21
2.3 REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS).....	24
2.3.1 Compostos Sulfurados.....	25
2.3.2 Mecanismos e esquemas reacionais de HDS do DBT.....	26
2.4 UTILIZAÇÃO DE CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM REAÇÕES DE HDS.....	27
<b>Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	33
3.1.1 Gases.....	33
3.1.2 Reagentes e Padrões cromatográficos.....	33
3.1.2.1 Reagentes.....	33
3.1.2.2 Padrões cromatográficos.....	33
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.2.1 Unidade experimental.....	34
3.2.2 Metodologia de Preparação.....	35
3.2.2.1 Metodologia de síntese.....	35
3.2.2.2 Preparação dos precursores.....	36
3.2.2.3 Síntese dos catalisadores.....	37



3.2.3	Caracterização.....	38
3.2.3.1	Área Específica (Sg).....	38
3.2.3.2	Quimissorção de CO.....	41
3.2.3.3	Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO).....	43
3.2.3.4	Difratometria de Raios-X (DRX).....	43
3.2.3.5	Espectroscopia RAMAN.....	44
3.2.3.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV).....	45
3.2.3.7	Termogravimetria (ATG).....	45
3.2.3.8	Análise Elementar (CHNS).....	45
3.2.3.9	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	46
3.2.4	Cálculos Teóricos - Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	46
3.2.5	Testes Catalíticos.....	47
3.2.5.1	Unidade de hidrodessulfurização.....	47
3.2.5.2	Reação de hidrodessulfurização.....	48
3.2.5.2.1	Metodologia de carregamento do reator de leito gotejante.....	48
3.2.5.2.2	Testes de pressão.....	50
3.2.5.2.3	Testes catalíticos.....	50
3.2.5.2.4	Análises cromatográficas.....	51
<b>Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>		<b>53</b>
4.1	TENTATIVAS PRELIMINARES DE SÍNTESE DO CARBETO DE NÍÓBIO VIA ROTA DA GUANIDINA.....	53
4.1.1	Discussão.....	63
4.2	CHARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR DO CARBETO DE NIOBIO.....	67
4.2.1	Discussão.....	81
4.3	SÍNTESE E CHARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE NÍÓBIO.....	84
4.3.1	Discussão.....	102
4.4	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	108
4.4.1	Discussão.....	113

<b>Capítulo 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>119</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	119
5.2 SUGESTÕES.....	120
<b>Capítulo 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>121</b>
Apêndice A – Calibração para análise por Espectrometria de Massa.....	131
A.1. Medidas de área específica ( $S_g$ ).....	131
A.1. Medidas de quimissorção de CO.....	132
Apêndice B – Regime de escoamento do tipo trickle flow.....	134
B.1 Gás.....	135
B.2 Líquido.....	135
Apêndice C – Síntese da amostra 20 % (m/m) $Mo_2C/Al_2O_3$ .....	137
Apêndice D – Análises Cromatográficas.....	138
D.1 Cromatograma típico do DBT e seus produtos após a HDS.....	138
D.2 Curvas de Calibração.....	138
<i>D.2.1 - Curva de calibração para o DBT.....</i>	<i>138</i>
<i>D.2.2 Curva de calibração para o BF.....</i>	<i>139</i>
<i>D.2.3 Curva de calibração para o CHB.....</i>	<i>140</i>
<i>D.2.4 Curva de calibração para o DCH.....</i>	<i>140</i>
Apêndice E – Tratamentos com hidrogênio.....	142

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estruturas cristalinas comumente adotadas pelos carbetos e nitretos de metais de transição (Adaptado de OYAMA, 1992).....	4
Figura 2.2 – Representação esquemática da contração do orbital <i>d</i> quando da formação de um composto intersticial (Adaptado de WILLIAMS, 1983).....	6
Figura 2.3 – Programação de temperatura empregada na nitretação de MoO <sub>3</sub> e WO <sub>3</sub> (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985a).....	11
Figura 2.4 – Programação de temperatura empregada na carburação do Mo <sub>2</sub> N e W <sub>2</sub> N (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985b).....	12
Figura 2.5 – Perfis de TPR e TPC do processo de redução/carburação do MoO <sub>3</sub> . (a) 20% (v/v) CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> ; (b) H <sub>2</sub> puro. As condições operacionais foram as mesmas em ambos os casos (Adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).....	14
Figura 2.6 – Variação da área específica de β-Mo <sub>2</sub> C produzido por TPC do MoO <sub>3</sub> utilizando misturas CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> com diferentes razões molares. Em todos os experimentos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 30 °C h <sup>-1</sup> (Adaptado de LEE <i>et al.</i> , 1987).....	16
Figura 2.7 – Principais compostos sulfurados envolvidos nas reações de HDS (Adaptado de SILVA, 2007).....	25
Figura 2.8 – Rotas de HDS para o DBT (Adaptado de GATES <i>et al.</i> , 1979).....	26
Figura 2.9 – Resultados da atividade para todos catalisadores estudados a 370 °C e 31 bar. (a) reação de HDS do benzotiofeno (b) atividade para alguns catalisadores em função do tempo de reação (Adaptado de RAMANATHAN e OYAMA, 1995).....	29
Figura 2.10 – Distribuição de DBT e produtos (BF e CHB) em função do tempo de contato (Adaptado de SZYMANSKA-KOLASA <i>et al.</i> , 2007).....	31

Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para síntese e caracterização dos catalisadores.....	34
Figura 3.2 – Representação esquemática da preparação da amostra Nb150-X (precursor do carbeto de nióbio) pela rota da guanidina.....	36
Figura 3.3 – Esquema geral da decomposição da amostra Nb400-X.....	38
Figura 3.4 – Registro típico do sinal do íon $m/z = 28$ durante o procedimento de determinação da área específica.....	40
Figura 3.5 – Registro típico do sinal íon $m/z = 28$ durante o procedimento de determinação da quimissorção de CO.....	42
Figura 3.6 – Reator utilizado para síntese das amostras empregadas nas análises de XPS.....	46
Figura 3.7 – Esquema da unidade experimental de avaliação catalítica (Adaptada: Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007).....	47
Figura 3.8 – Esquema representativo do preenchimento do reator de leito gotejante.....	49
Figura 4.1 – Difratoformas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-3 (a), Nb450-3-2 (b), Nb500-3-2 (c), Nb550-3-2 (d), Nb600-3-2 (e), Nb650-3-2 (f), Nb700-3-2 (g), Nb750-3-2 (h) e Nb800-3-2 (i). Fase (●) NbO <sub>2</sub> JCPDS09-0235.....	54
Figura 4.2 – Difratoformas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-4 (a), Nb450-4-2 (b), Nb500-4-2 (c), Nb550-4-2 (d), Nb600-4-2 (e), Nb650-4-2 (f), Nb700-4-2 (g), Nb750-4-2 (h) e Nb800-4-2 (i).....	57

Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-5 (a), Nb450-5-2 (b), Nb500-5-2 (c), Nb550-5-2 (d), Nb600-5-2 (e), Nb650-5-2 (f), Nb700-5-2 (g), Nb750-5-2 (h) e Nb800-5-2 (i).....	59
Figura 4.4 – Difratoogramas de raios-X após decomposição a 650 e 800 °C da amostra Nb400-4 obtida por reação do estado sólido a diferentes temperaturas.....	61
Figura 4.5 – Difratoogramas de raios-X na forma passivada da amostra Nb400-4 após decomposição a 600 °C empregando diferentes tempos de decomposição: 2 horas (a), 8 horas (b) e 16 horas (c).....	62
Figura 4.6 – Perda de massa total após a decomposição em patamar isotérmico, por 2 horas, para as amostras com diferentes razões Gu/Nb.....	63
Figura 4.7 – Difratoogramas de raios-X das amostras Nb150-4 (a), complexo amoniacal de nióbio (b), carbonato de guanidina (c).....	67
Figura 4.8 – Imagens de MEV representativas da morfologia das amostras Nb150-4 (a1, a2); complexo amoniacal de nióbio (b1, b2), carbonato de guanidina (c1, c2).....	68
Figura 4.9 – Perfis de TG/DTG e DTA do carbonato de guanidina. Condições: He (50 mL min <sup>-1</sup> ) taxa de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	70
Figura 4.10 – Perfis de TG/DTG e DTA do complexo amoniacal de nióbio. Condições: He (50 mL min <sup>-1</sup> ) taxa de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	71
Figura 4.11 – Perfis de TG/DTG e DTA da amostra Nb150-4. Condições: He (50 mL min <sup>-1</sup> ) taxa de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	73
Figura 4.12 – Espectros de infravermelho das amostras Nb150-4 (a), complexo amoniacal de nióbio (b) e do carbonato de guanidina (c).....	74

Figura 4.13 – Estrutura otimizada da amostra Nb150-4 (oxaloniobato de guanidina)....	76
Figura 4.14 – Perfil de TG obtido na pré-decomposição da amostra Nb150-4. Condições: He (50 mL min <sup>-1</sup> ) taxa de 10 °C min <sup>-1</sup> .....	77
Figura 4.15 – Difratomogramas de raios-X das amostras Nb150-4 (a) e Nb400-4 (b).....	78
Figura 4.16 – Imagens de MEV representativas da morfologia das amostras Nb150-4 (a1, a2) e Nb400-4 (b1, b2).....	79
Figura 4.17 – Espectros de infravermelho das amostras Nb150-4 (a) e Nb400-4 (b).....	80
Figura 4.18 – Espectros de infravermelho experimental e teórico da amostra Nb150-4.....	83
Figura 4.19 – Fluxograma da estratégia de síntese e caracterização empregada para a amostra Nb400-4.....	85
Figura 4.20 – Perfis dos íons m/z = 2, 12, 14, 28 e 44 obtidos por espectrometria de massas durante a síntese das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).....	87
Figura 4.21 – Valores de área específica e quimissorção de CO em função da temperatura final de decomposição da amostra Nb150-4.....	89
Figura 4.22 – Difratomogramas de raios-X das amostras passivadas em função da temperatura de síntese: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).....	90
Figura 4.23 – Padrões de DRX observados, calculados e diferença obtida pelo refinamento de Rietveld para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g). As posições de Bragg se referem a uma estrutura com simetria <i>cfc</i> .....	92

Figura 4.24 – Espectros RAMAN das amostras obtidas após decomposição térmica em diferentes valores de temperatura. Amostras: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).....	96
Figura 4.25 – Resultados da análise elementar (CHNS) para as amostras obtidas em diferentes temperaturas de decomposição.....	97
Figura 4.26 – Espectros de XPS na região do Nb 3d das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).....	98
Figura 4.27 – Espectros de XPS na região do N 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).....	99
Figura 4.28– Espectros de XPS na região do C 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).....	100
Figura 4.29 – Espectros de XPS na região do O 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).....	101
Figura 4.30 – Conversão do DBT em função do tempo de reação para os catalisadores 20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb700-4-2, Nb650-4-2, Nb600-4-2 e branco.....	109
Figura 4.31 – Rendimentos de BF em função do tempo de reação para os catalisadores 20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.....	110
Figura 4.32 – Rendimentos de CHB em função do tempo de reação para as amostras 20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.....	110
Figura 4.33 – Difrátogramas de raios-X após os testes catalíticos para as amostras para as amostras: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b) e Nb700-4-2 (c).....	111
Figura 4.34 – Perfis de formação de CO durante o TPD de CO das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b) e Nb700-4-2 (c).....	115

Figura 4.35 – Conversão do DBT em função do tempo de reação para a amostra Nb700-4-2 utilizando uma carga com DBT (3400 ppm de S) e BF (2700 ppm).....	116
Figura 4.36 – Conversão do BF em função do tempo de reação para a amostra Nb700-4-2 utilizando uma carga com BF (2700 ppm).....	117
Figura A.1 - Registro típico do sinal do íon $m/z = 18$ durante o procedimento de secagem das amostras padrões para posterior medida de sua área específica.....	131
Figura B.1 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e líquido (FROMENT, 1979).....	134
Figura D.1 – Cromatograma típico da reação de DBT.....	138
Figura D.2 – Curva de calibração do DBT.....	139
Figura D.3 – Curva de calibração do BF.....	139
Figura D.4 – Curva de calibração do CHB.....	140
Figura D.5 – Curva de calibração do DCH.....	141
Figura E.1 – Difrátogramas de raios-X na forma passivada das amostras: Nb650-4-2 (a) e Nb650-4-2/H <sub>2</sub> (b).....	143
Figura E.2 – Difrátograma de raios-X na forma passivada da amostra Nb650-4-2 obtida sob corrente de hidrogênio. Fase (●) NbO <sub>2</sub> JCPDS09-0235.....	144



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Progressão cristalográfica em algumas ligas intersticiais. Onde: <i>ccc</i> – Cúbico de Corpo Centrado; <i>hex</i> – Hexagonal; <i>fcc</i> – Cúbico de Face Centrada (Adaptado de OYAMA, 1992).....	5
Tabela 2.2 – Distâncias metal-metal (pm) em metais, carbetos e nitretos (Adaptado de OYAMA, 1992).....	6
Tabela 2.3 – Propriedades físicas de alguns carbetos e nitretos. Comparação com seus metais de origem (Adaptado de OYAMA, 1996).....	7
Tabela 2.4 – Métodos metalúrgicos para a preparação de carbetos (Adaptado de TOTH, 1971).....	9
Tabela 2.5 – Métodos metalúrgicos para a preparação de nitretos (Adaptado de TOTH, 1971).....	9
Tabela 2.6 – Temperatura necessária para a preparação de carbetos e nitretos de metais de transição (Adaptado de TOTH, 1971).....	10
Tabela 2.7 – Valor de área específica dos carbetos de W e Mo preparados a partir da carburação de $\beta$ -W <sub>2</sub> N e $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985b).....	13
Tabela 2.8 – Efeito da velocidade espacial de síntese sobre o valor de área específica (Adaptado de BOUDART <i>et al.</i> , 1985, LEE <i>et al.</i> , 1987 e OYAMA <i>et al.</i> , 1988).....	17
Tabela 2.9 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição de elevada área específica.....	19
Tabela 2.10 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição envolvendo reações no estado sólido.....	20

Tabela 2.11 – Condições empregadas na síntese dos carbetos de metais de transição (Adaptada de RAMANATHAM e OYAMA, 1995).....	28
Tabela 2.12 – Propriedades dos catalisadores empregados na reação de HDT (Adaptado de RAMANATHAM e OYAMA, 1995).....	28
Tabela 2.13 – Valores de temperatura de síntese, área específica e quimissorção de CO para os carbetos (Adaptado de SZYMANSKA-KOLASA <i>et al.</i> , 2007).....	30
Tabela 2.14 – Aplicação de carbetos suportados como catalisadores em reação de HDS empregando diferentes compostos sulfurados.....	32
Tabela 3.1 – Equipamentos e condições utilizadas nas medidas de difração de raios-X.....	43
Tabela 4.1 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios-X para a amostra Nb400-3 após decomposição em diferentes temperaturas.....	55
Tabela 4.2 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios-X para a amostra Nb400-4 após decomposição em diferentes temperaturas.....	58
Tabela 4.3 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios-X para a amostra Nb400-5 após decomposição em diferentes temperaturas.....	60
Tabela 4.4 – Comparação entre os tamanhos de cristalitos das amostras com razão molar Gu/Nb de 3, 4 e 5 em diferentes temperaturas de decomposição.....	66
Tabela 4.5 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição do carbonato de guanidina.....	71
Tabela 4.6 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição do complexo amoniacal de nióbio.....	72

Tabela 4.7 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição da amostra Nb150-4.....	73
Tabela 4.8 – Teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre das amostras Nb150-4 e Nb400-4.....	80
Tabela 4.9 – Parâmetros estruturais obtidos, juntamente com os indicadores estatísticos obtidos após refinamento dos dados de difração de todas as amostras pelo método de Rietveld.....	94
Tabela 4.10 – Composição das soluções sólidas obtidas em diferentes temperaturas de decomposição obtidas pelo modelo proposto pela Equação 4.1. Comparação com os teores reais.....	105
Tabela 4.11 – Valores estimados para o TOF das amostras 20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.....	111
Tabela 4.12 – Parâmetros de rede obtidos após refinamento dos dados de difração pelo método de Rietveld das amostras Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2 após e antes da reação de HDS do DBT.....	112
Tabela 4.13 – Resultados da análise elementar (CHNS) após e antes dos testes catalíticos para as amostras Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.....	120
Tabela 4.14 – Efeitos da quinolina na HDS do DBT para a amostra Nb700-4-2.....	113
Tabela 4.15 – Área específica, tamanho de cristalitos e tamanho de partícula para as amostras avaliadas cataliticamente na reação de HDS do DBT.....	114
Tabela A.1 – Área específica das amostras utilizadas na calibração do espectrômetro de massas para posteriores medidas <i>in situ</i> dos carbetos sintetizados nesta Tese.....	132

Tabela A.2 – Valores de quimissorção de CO das amostras utilizadas na calibração do espectrômetro de massas para posteriores medidas *in situ* dos carbetos sintetizados nesta Tese.....133

Tabela E.1 – Resultados de área específica e quimissorção de CO para as amostras após síntese com e sem pós-tratamento com H<sub>2</sub>.....142

Tabela E.2 – Parâmetros estruturais e tamanho de cristalitos obtidos por refinamento empregando-se o método de Rietveld.....144

# Capítulo 1 Introdução

Apesar do enorme esforço científico e tecnológico nos últimos 30 anos para encontrar fontes de energia alternativas, o petróleo ainda ocupa uma posição de destaque na matriz energética brasileira. Em um país com dimensões continentais como o Brasil, a preferência pelo transporte rodoviário de carga e passageiros faz do óleo diesel o derivado do petróleo com maior participação no consumo, cerca de 43% (BEM, 2011). No entanto, o crescimento da demanda do óleo diesel aliada às especificações cada vez mais rígidas para as emissões automotivas requer a instalação de unidades de hidrotreatamento que operem em condições mais severas. Além disso, como o petróleo brasileiro é considerado pesado, no processo convencional de refino somente de 50 a 60% em petróleo é efetivamente processado, tendo o restante que passar por um processo de craqueamento produzindo produtos mais rentáveis como a gasolina e GLP, entre outros.

Catalisadores do tipo  $\text{Co(Ni)Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$  têm sido comercialmente utilizados há mais de setenta anos no hidrotreatamento do petróleo. Com especificações cada vez mais rigorosas e restritivas no que diz respeito aos teores máximos de contaminantes presentes em combustíveis, há a necessidade de se hidrotreatar as diversas cargas em maior extensão, o que implica em utilizar condições de processo mais rigorosas que as atualmente empregadas, aumentando não só o custo dos processos, mas também o consumo de hidrogênio.

Uma alternativa para melhorar a eficiência desses processos, como exigido pelas novas regulamentações, consiste na utilização de catalisadores mais ativos que os atualmente disponíveis, sendo que os carbetos de metais de transição apresentam um grande potencial para tais aplicações.

A partir da década de 1990 carbetos de metais de transição passaram a receber considerável atenção em catálise devido às suas propriedades físico-químicas únicas, tais como alta resistência mecânica, elevada estabilidade térmica, supercondutividade e,

especialmente, seu desempenho catalítico (OYAMA, 1996). Em particular, carbetos de metais de transição apresentam excelentes valores de atividade, seletividade e estabilidade em diversas reações de interesse industrial, tais como a síntese de amônia (BOUDART *et al.*, 1981), hidrogenação (CLAIR *et al.*, 1999), isomerização (LAMIC *et al.*, 2005) e hidrotratamento (DHANDAPANI *et al.*, 1998, SZYMAŃSKA-KOLASA *et al.*, 2007). O fato de carbetos de metais de transição possuírem atividades iguais ou superiores às apresentadas por metais nobres levou alguns pesquisadores a sugerirem que os mesmos poderiam substituir os caros e raros metais do grupo da platina em diversas reações (OYAMA, 1992).

Apesar da excelente atividade catalítica apresentada por carbetos de metais de transição (FURIMSKY, 2003), a sua utilização industrial esbarra em algumas dificuldades, principalmente naquela relacionada à necessidade de utilização de elevadas temperaturas de síntese (OYAMA, 1992). Em catálise, os carbetos de metais de transição são tradicionalmente sintetizados empregando-se a metodologia de Carburacão com Programação de Temperatura (TPC) de um óxido de metal de transição (*e.g.*  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) usando-se uma mistura carburante (*e.g.* 20% (v/v)  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) e uma programação de temperatura adequada. Dependendo da temperatura final de carburacão pode ocorrer a decomposição térmica do metano, o que conduz à formação de carbono pirolítico que recobre a superfície do carbetos inibindo, assim, a sua atividade catalítica.

Os carbetos de metais de transição mais estudados em catálise são os de Mo e W, que podem ser sintetizados por TPC em temperaturas relativamente moderadas (650 – 800 °C) (RAMANATHAN e OYAMA, 1995). Por outro lado, carbetos de nióbio não pode ser obtido por TPC em temperaturas inferiores a 950 °C (TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 1996), condições que favorecem a formação de amostras com baixos valores de área específica, ricas em depósitos de carbono pirolítico e que apresentam atividade nula em reações de hidrotratamento (RAMANATHAN e OYAMA, 1995). Por este motivo, há um grande interesse no desenvolvimento de novas metodologias de síntese de carbetos de metais de transição que utilizem temperaturas de síntese inferiores às comumente empregadas e que sejam capazes de minimizar, ou até mesmo eliminar, a formação de carbono pirolítico.

Na busca por métodos de síntese de carbeto de metais de transição com elevados valores de área específica e sem a contaminação por carbono pirolítico, SHERIF e VREUGDENHIL (1996) propuseram um método onde foi possível obter  $W_2C$  com área específica de  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e, segundo os autores, sem depósitos de carbono pirolítico em sua superfície. A metodologia proposta consistia, sucintamente, em promover a reação do estado sólido a  $200 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$  entre hexacloreto de tungstênio e cloreto de guanidina formando o tungstato de guanidina; quando decomposto em atmosfera inerte, o tungstato de guanidina foi transformado em  $W_2C$  que apresentou excelente atividade nas reações de hidrodessulfurização do tiofeno e isomerização de n-heptano. No entanto, essa metodologia apresenta o inconveniente de formação HCl durante a decomposição do tungstato de guanidina, já que os sais de partida contêm cloro em sua composição.

Assim, o principal objetivo deste trabalho consistiu em adaptar a metodologia de síntese originalmente proposta por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) à síntese do carbeto de nióbio, de modo a verificar se é possível sintetizá-lo em temperaturas mais baixas do que as normalmente empregadas na metodologia de TPC ( $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e de avaliar se os materiais assim sintetizados apresentam atividade na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno.

## Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 CARBETOS E NITRETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Quando átomos de carbono e nitrogênio são inseridos nas posições intersticiais existentes na rede cristalina dos metais de transição, observa-se a formação de uma classe de compostos com propriedades físicas e químicas únicas. Estas ligas intersticiais são chamadas de carbeto ou nitreto (OYAMA, 1992). Uma representação esquemática das estruturas cristalinas comumente exibidas pelos carbeto e nitreto de metais de transição é apresentada na Figura 2.1.

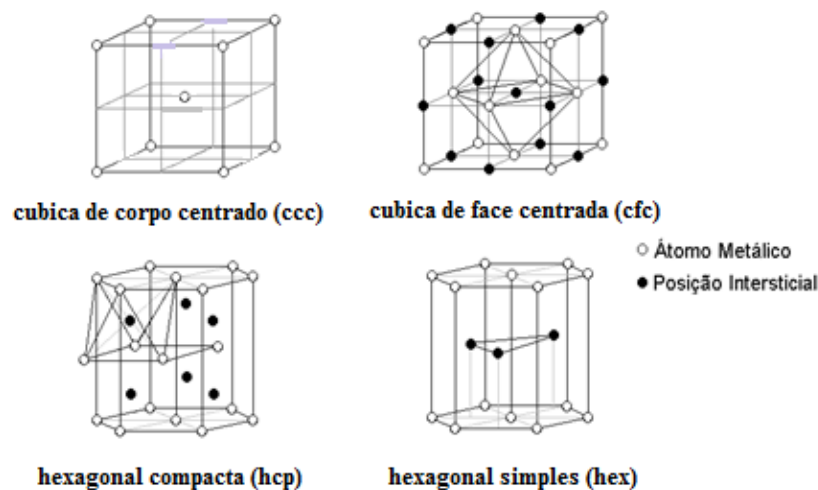


Figura 2.1 – Estruturas cristalinas comumente adotadas pelos carbeto e nitreto de metais de transição (Adaptado de OYAMA, 1992).

À medida que átomos de C e N são incorporados à rede cristalina dos metais de transição, ocorre uma mudança cristalográfica onde o carbeto adota uma estrutura *hex* e o nitreto uma estrutura *cfc*, conforme é ilustrado na Tabela 2.1 (OYAMA, 1992).



Tabela 2.1 – Progressão cristalográfica em algumas ligas intersticiais. Onde: *ccc* – Cúbico de Corpo Centrado; *hex* – Hexagonal; *cfc* – Cúbico de Face Centrada (Adaptado de OYAMA, 1992).

Metal de transição	Carbeto	Nitreto
Mo ( <i>ccc</i> )	$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C ( <i>hex</i> )	$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N ( <i>cfc</i> )
W ( <i>ccc</i> )	$\beta$ -W <sub>2</sub> C ( <i>hex</i> )	$\beta$ -W <sub>2</sub> N ( <i>cfc</i> )
Nb ( <i>ccc</i> )	NbC ( <i>cfc</i> )	NbN ( <i>cfc</i> )

A progressão nas estruturas cristalinas dos metais de transição observada na Tabela 2.1 está relacionada, em última análise, às suas propriedades eletrônicas e pode ser explicada pela teoria de Engel-Brewer (BREWER, 1968). Essa teoria postula que, nesses compostos, a formação de ligações ocorre devido à superposição dos orbitais *sp* do não metal (carbono e/ou nitrogênio) com os orbitais *d* do metal e a estrutura adotada pelo metal ou liga metálica depende do número de elétrons *sp* externos por átomo do metal (*e/a*). Assim, para valores de *e/a* até 1,5 prevalece a estrutura *ccc*, para *e/a* entre 1,7–2,1 a estrutura *hex* e, por fim, na faixa *e/a* entre 2,5–3 a estrutura *cfc*. Essa modificação faz com que os carbeto e nitreto tendam a adotar estruturas cristalográficas típicas de metais mais à direita da tabela periódica, relativamente a seus metais de origem.

Em função disso, poder-se-ia então esperar que durante a síntese do carbeto e nitreto de nióbio a partir do metal houvesse uma progressão cristalográfica do tipo *ccc* → *hex* → *cfc*. No entanto, da Tabela 2.1 observa-se que tanto o NbC quanto o NbN apresentam estruturas do tipo *cfc*, o que significa dizer que a estrutura hexagonal foi inteiramente “*bypassada*” quando da transformação óxido → carbeto ou óxido → nitreto. Segundo OYAMA (1992), o fato das estruturas MX (X = C, N) apresentarem uma estrutura do tipo *cfc* está em acordo com as regras de Engel-Brewer, pois nesses compostos a razão *e/a* é alta (*e/a* > 2,5).

Outra informação importante a respeito da estrutura desses materiais é a expansão da rede cristalina que ocorre quando o carbono é introduzido nas posições intersticiais do metal puro, conforme é mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Distâncias metal-metal (pm) em metais, carbeto e nitretos (Adaptado de OYAMA, 1992).

Elemento	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
Metal	295	262	285	272	274	276
Carbeto	432	416	446	300	290	302
Nitreto	423	413	439	416	413	392

A expansão da rede cristalina do metal devido à introdução de átomos de carbono e nitrogênio nas posições intersticiais existentes conduz a uma contração do orbital  $d$  e, desse modo, há um maior grau de preenchimento do orbital com um pequeno número de elétrons, o que faz com que os carbeto e nitreto apresentem altas densidades eletrônicas no nível de Fermi ( $E_F$ ), densidades essas semelhantes às observadas em metais nobres (WILLIAMS, 1983). Na Figura 2.2 é apresentada uma representação esquemática da contração do orbital  $d$  quando da formação de um composto intersticial.

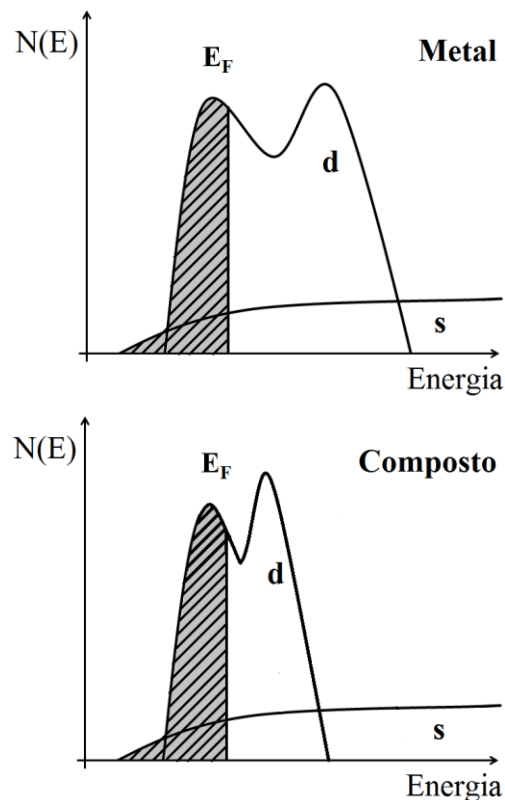


Figura 2.2 – Representação esquemática da contração do orbital  $d$  quando da formação de um composto intersticial (Adaptado de WILLIAMS, 1983).

Outra característica interessante dos carbetos e nitretos de metais de transição é o fato de os mesmos combinarem propriedades típicas de materiais cerâmicos (altos pontos de fusão, elevados módulos de elasticidade e dureza) com outras associadas aos metais de transição (boas condutividades elétrica e térmica). Essa combinação de propriedades torna esses materiais atrativos para as mais diversas aplicações tecnológicas, tais como revestimento de bico de foguetes e de brocas de furadeiras, ferramentas de corte, revestimentos óticos, contadores elétricos e aplicação espacial em sistemas propulsivos de controle de órbita e altitude de satélites e controle de rolamento de veículos lançadores de satélites (OYAMA, 1996, BRAYNER *et al.*, 2000). Na Tabela 2.3 algumas das propriedades gerais de alguns carbetos e nitretos são apresentadas e comparadas às dos metais de origem.

Tabela 2.3 – Propriedades físicas de alguns carbetos e nitretos. Comparação com seus metais de origem (Adaptado de OYAMA, 1996).

	Resistividade elétrica ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	Módulo de elasticidade (GPa)	Temperatura de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
Nb	15,1	101	2760
NbC	74	338	3873
NbN	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	2477
Mo	5,47	325	2883
Mo <sub>2</sub> C	71	533	2873
Mo <sub>2</sub> N	19,8	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>
V	20,1	130	2190
VC	60	422	2921
VN	85	- <sup>a</sup>	2450
W	5,39	345	3653
WC	22	696	3049
WN	9	- <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Valores não informados, <sup>b</sup>Esses nitretos se decompõem em temperaturas inferiores a 800  $^{\circ}\text{C}$ .

Carbetos de metais de transição têm atraído a atenção de pesquisadores em catálise desde a década de 1970, quando foram observadas similaridades no comportamento catalítico entre catalisadores tradicionais do grupo da platina e o carbeto de tungstênio (LEVY e BOUDART, 1973). Desde então, a possibilidade de se

empregarem materiais com características semelhantes às de metais nobres, porém com um custo inferior, motivou o estudo da aplicação desses materiais nas mais variadas reações químicas.

No entanto, um dos grandes desafios no uso de carbeto de metais de transição como catalisadores está relacionado à sua síntese. Os primeiros métodos utilizados advinham da indústria metalúrgica e, por empregarem altas temperaturas de síntese, produziam materiais de baixa área específica, o que limitou sua utilização.

## **2.2 SÍNTESE DE CARBETOS**

Vários métodos de preparação de carbeto de metais de transição podem ser encontrados na literatura. No entanto, as condições de síntese geralmente empregadas conduzem a materiais com a superfície contaminada por carbono gerado a partir da pirólise dos gases contendo carbono. Assim é necessário o desenvolvimento de novas metodologias de síntese capazes de minimizar, ou até mesmo eliminar, a formação de carbono pirolítico durante a produção de carbeto de metais de transição.

### **2.2.1 Evolução dos métodos de síntese**

#### **2.2.1.1 Métodos metalúrgicos**

Carbeto e nitreto de metais de transição podem ser preparados por uma série de métodos metalúrgicos, conforme apresentado nas Tabelas 2.4 e 2.5, respectivamente. De uma forma geral pode-se dizer que tais métodos consistem na carburação ou nitretação do óxido metálico no estado sólido em presença de uma fonte de carbono ou nitrogênio (OYAMA, 1992). Além disso, este tipo de processo envolve uma grande quantidade de energia, devido à utilização de altas temperaturas (PREISS *et al.*, 1998). Para um melhor conhecimento sobre os métodos metalúrgicos pode-se recorrer aos trabalhos de TOTH (1971) e STORMS (1967).

Tabela 2.4 – Métodos metalúrgicos para a preparação de carbetos (Adaptado de TOTH, 1971).

Método	Reação
Reação direta por fusão ou sinterização dos elementos ou hidretos metálicos em atmosfera inerte ou sob vácuo.	$Me + C \rightarrow MeC$ $MeH + C \rightarrow MeC + \frac{1}{2}H_2$
Reação direta do óxido metálico e excesso de carbono em atmosfera inerte ou redutora.	$MeO + 2C \rightarrow MeC + CO$
Reação do metal com um gás carburante.	$Me + C_xH_y \rightarrow MeC_x + \frac{y}{2}H_2$ $Me + 2CO \rightarrow MeC + CO_2$
Precipitação da fase gasosa por reação de um haleto ou carbonila metálica em presença de H <sub>2</sub> .	$MeCl_4 + C_xH_y + H_2 \rightarrow MeC + HCl + C_nH_m$ $Me - Carbonila + H_2 \rightarrow MeC + (CO, CO_2, H_2, H_2O)$

Tabela 2.5 – Métodos metalúrgicos para a preparação de nitretos (Adaptado de TOTH, 1971).

Método	Reação
Nitreção direta do elemento metálico ou hidreto metálico.	$Me + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow MeN$ $MeH + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow MeN + \frac{1}{2}H_2$ $Me(MeH) + 2NH_3 \rightarrow 2MeN + \frac{7}{2}H_2$
Nitreção de óxidos metálicos na presença de carvão.	$MeO + N_2(NH_3) + C \rightarrow MeN + CO$ $+ H_2O + \frac{1}{2}H_2$
Reação de cloretos metálicos com amônia.	$MeCl_4 + \frac{4}{3}NH_3 \rightarrow MeN + 4HCl + \frac{1}{6}N_2$
Precipitação da fase gasosa por reação de haleto metálicos em atmosfera de N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> .	$MeCl_4 + \frac{1}{2}N_2 + 2H_2 \rightarrow MeN + 4HCl$

A preparação de carbetos e nitretos empregando métodos metalúrgicos requer temperaturas elevadas para que ocorra a transformação total do precursor no seu carbeto ou nitreto. As temperaturas em algumas reações de carburação e nitretação são mostradas na Tabela 2.6 e, conforme pode-se observar, estas temperaturas fazem com que os materiais obtidos apresentem baixa área específica o que limita seu uso em catálise (TOTH, 1971).

Tabela 2.6 – Temperatura necessária para a preparação de carbetos e nitretos de metais de transição (Adaptado de TOTH, 1971).

Reação	Temperatura (°C)
$Nb + C \rightarrow NbC$	1300–1400
$Ta + C \rightarrow TaC$	1300–1500
$Mo + C \rightarrow MoC$	1200–1400
$W + C \rightarrow WC$	1400–1600
$V + C \rightarrow VC$	1100–1300
$Nb + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow NbN$	1200
$Ta + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow TaN$	1100–1200
$Mo + NH_3 \rightarrow MoN + \frac{3}{2} N_2$	400–700
$W + NH_3 \rightarrow WN + \frac{3}{2} N_2$	700–800
$V + \frac{1}{2} N_2 \rightarrow VN$	1200

Devido aos baixos valores de área específica apresentados pelos materiais sintetizados pelos métodos metalúrgicos, novos métodos de preparação que permitissem obter carbetos e nitretos em menores temperaturas e com valores de área específica convenientes para seu emprego em catálise foram desenvolvidos.

### 2.2.1.2 Síntese de compostos com elevados valores de área específica

O avanço na síntese de carbetos e nitretos com valores de área específica conveniente para catálise ocorreu quando OYAMA (1981) preparou  $\text{Mo}_2\text{N}$  com área específica de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valor muito superior àqueles obtidos para sólidos preparados pelos métodos metalúrgicos (II'CHENKO, 1977). A síntese do  $\text{Mo}_2\text{N}$  consistiu em reduzir  $\text{MoO}_3$  isotermicamente a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  com hidrogênio puro e, em seguida, trocar este gás por uma mistura 1% (v/v)  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ , elevando-se a temperatura de 500 para  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e permanecendo na temperatura final até que se desse por terminada a reação de nitretação.

Nitretos de molibdênio e tungstênio,  $\text{Mo}_2\text{N}$  e  $\text{W}_2\text{N}$ , foram sintetizados por VOLPE e BOUDART (1985a) e estes sólidos apresentaram áreas específicas de 220 e  $91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. O método de preparação consistiu em nitretar entre 0,2 e 1,0 g de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$ , utilizando uma corrente de  $70\text{--}100 \text{ } \mu\text{mol s}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$ , enquanto a temperatura era elevada linearmente a uma taxa de  $0,01 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$  desde a temperatura inicial até à temperatura final desejada. A programação de temperatura utilizada pelos autores é representada na Figura 2.3.

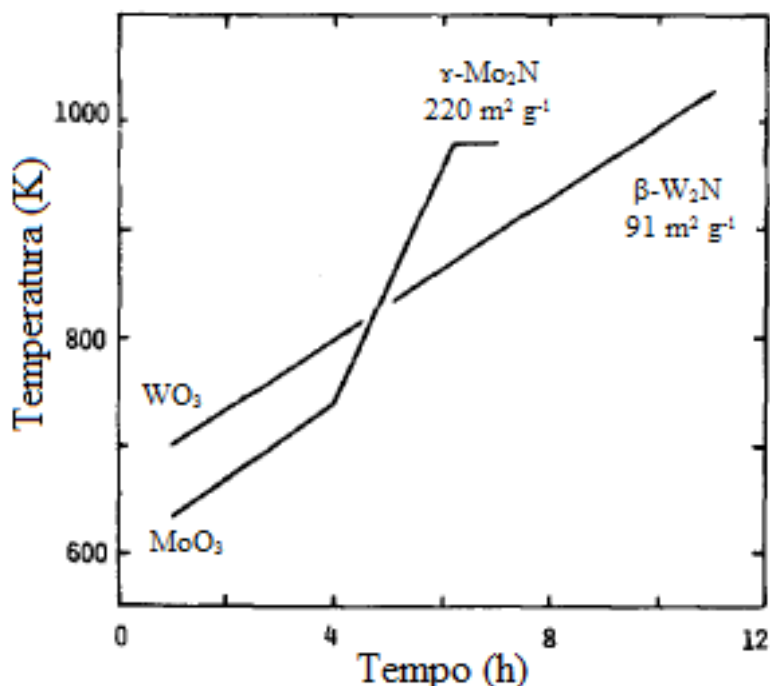


Figura 2.3 – Programação de temperatura empregada na nitretação de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$  (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985a).

VOLPE e BOUDART (1985a) observaram que os altos valores de área específica obtidos estavam relacionados ao controle eficiente de temperatura e taxa de aquecimento empregados, os quais evitam a sinterização por aglomeração dos precursores óxidos. Os autores também observaram que abaixo de 357 e 427 °C não havia a ocorrência das reações entre  $MoO_3 + NH_3$  e  $WO_3 + NH_3$ , respectivamente. Concluíram, assim, que o controle acurado da temperatura de reação, utilizando baixas taxas de aquecimento, deveria começar somente a partir desses valores, *i.e.*, 357 °C no caso da síntese do  $Mo_2N$  e 427 °C na síntese do  $W_2N$ , de forma a evitar que o processo se tornasse demasiadamente longo. Além disso, uma alta vazão de  $NH_3$ , *i.e.*, 70–100  $\mu mol s^{-1}$ , foi necessária para minimizar os gradientes de concentração causados pela formação de vapor de água e pela própria decomposição da  $NH_3$  em temperaturas elevadas. Caso contrário, o produto obtido apresentaria baixos valores de área específica devido ao colapso de parte da estrutura do material pelo vapor d'água.

Os nitretos preparados por VOLPE e BOUDART (1985a) foram posteriormente carburados (VOLPE e BOUDART, 1985b) com uma mistura 20% (v/v)  $CH_4/H_2$  ou com  $CH_4$  puro. A programação de temperatura utilizada na carburação é apresentada na Figura 2.4.

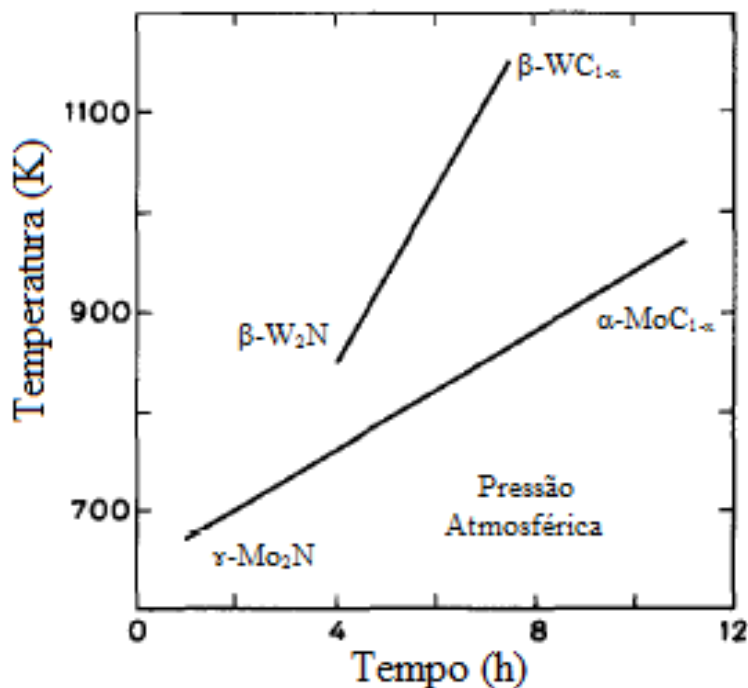


Figura 2.4 – Programação de temperatura empregada na carburação do  $Mo_2N$  e  $W_2N$  (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985b).



Os sólidos preparados por VOLPE e BOUDART (1985b) com CH<sub>4</sub> puro apresentaram valores de área específica menores do que os preparados com a mistura 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (Tabela 2.7). A diminuição na área específica foi atribuída à contaminação da superfície por carbono pirolítico formado na superfície do catalisador, uma vez que, nas temperaturas de reação empregadas, a decomposição térmica do metano é termodinamicamente favorecida conduzindo, desse modo, à deposição de carbono na superfície dos materiais ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ). Posteriormente, o carbono pirolítico presente nos carbetos de molibdênio e tungstênio foi removido sob corrente de H<sub>2</sub> a 597 e 727 °C, respectivamente, e o valor de área específica, determinado por fisissorção de N<sub>2</sub>, foi semelhante às dos materiais preparados diretamente com a mistura 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 – Valor de área específica dos carbetos de W e Mo preparados a partir da carburação de  $\beta$ -W<sub>2</sub>N e  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985b).

Precursor	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Produto	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		
			Após Carburação com CH <sub>4</sub> puro	Após Carburação com CH <sub>4</sub> puro e redução com H <sub>2</sub>	Após Carburação com CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>
$\beta$ -W <sub>2</sub> N	76	$\beta$ -WC <sub>1-x</sub>	30	55	60
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N	190	$\alpha$ -MoC <sub>1-x</sub>	150	185	180

Quando se analisa cuidadosamente os valores de área específica dos carbetos após tratamento térmico com H<sub>2</sub> apresentados na tabela anterior, verifica-se que enquanto na transformação  $Mo_2N \rightarrow MoC_{1-x}$  a área específica variou de aproximadamente 2,6% ( $190 \rightarrow 185 m^2 g^{-1}$ ), na transformação  $W_2N \rightarrow WC_{1-x}$  esse valor variou de 28% ( $76 \rightarrow 55 m^2 g^{-1}$ ). Uma possível explicação para a significativa diminuição no valor da área específica do W<sub>2</sub>C em relação à do nitreto precursor pode está relacionada, segundo TEIXEIRA DA SILVA (1994), à alta temperatura empregada para a remoção do carbono depositado na superfície do material após sua síntese, *i.e.*, 727 °C. As elevadas temperaturas utilizadas podem levar à hidrogenação de átomos de carbono presentes nas posições intersticiais do WC<sub>1-x</sub> (carbono carbídico), o que

causaria um colapso de parte da estrutura do material resultando em uma diminuição da sua área específica.

LEE *et al.* (1987) sintetizaram  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C (*hcp*) com área específica de 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> através da carburação direta do óxido de molibdênio usando a técnica de carburação com programação de temperatura (TPC). O procedimento adotado consistiu, sucintamente, em passar uma corrente de 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> por 0,5 g de MoO<sub>3</sub>, enquanto a temperatura foi elevada de 277 até 727 °C a uma taxa de aquecimento de 0,017 °C s<sup>-1</sup>. Acompanhando a evolução da reação de carburação, os autores observaram que a transformação  $MoO_3 \rightarrow \beta-Mo_2C$  ocorria em dois estágios: no primeiro a redução de MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub> e, no segundo, redução/carburação do MoO<sub>2</sub> a  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. Para provar as etapas da formação os autores realizaram duas reações nas mesmas condições operacionais, *i.e.*, 0,5 g de MoO<sub>3</sub>, vazão de 69  $\mu$ mol s<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 60 °C h<sup>-1</sup>, conforme pode ser observado na Figura 2.5: uma carburação (Figura 2.5a) e uma redução do MoO<sub>3</sub> com H<sub>2</sub> puro (Figura 2.5b).

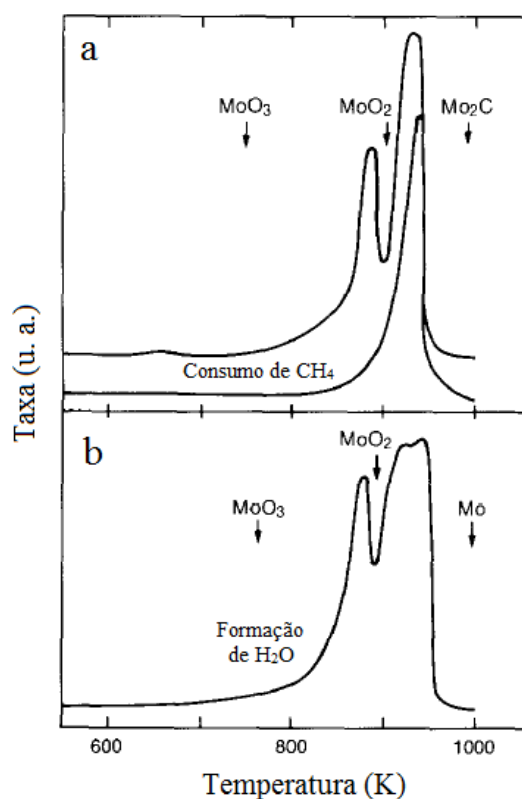


Figura 2.5 – Perfis de TPR e TPC do processo de redução/carburação do MoO<sub>3</sub>. (a) 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>; (b) H<sub>2</sub> puro. As condições operacionais foram as mesmas em ambos os casos (Adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Analisando a Figura 2.5, observa-se que durante o primeiro estágio de reação houve formação de H<sub>2</sub>O, sendo indicativo de ocorrência de processo redutivo. Interrompendo a reação neste ponto ( $\approx 627$  °C) e analisando o produto presente no reator por DRX, os autores observaram que o mesmo era essencialmente MoO<sub>2</sub>, *i.e.*, constatou-se que o primeiro pico de formação de H<sub>2</sub>O estava associado à redução  $MoO_3 \rightarrow MoO_2$ . Os autores também observaram que, interrompendo a reação em temperaturas menores do que 627 °C, era obtido um sólido constituído por uma mistura de sub-óxidos de molibdênio.

Todavia, observou-se que no segundo estágio de redução a formação de H<sub>2</sub>O era acompanhada de consumo de metano o que foi indicativo da ocorrência simultânea das reações de redução e carburação. Após a análise por DRX do produto final presente no reator, os autores observaram que o mesmo se tratava de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C com uma estrutura cristalográfica do tipo *hex*. No experimento apresentado na Figura 2.5b, no caso da redução do MoO<sub>3</sub> com H<sub>2</sub> puro, também foi observado um segundo pico de formação de H<sub>2</sub>O entretanto, nesse caso, o produto final foi o Mo metálico com área específica de 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Como destacado anteriormente, a análise dos trabalhos de VOLPE e BOUDART (1985a, 1985b), permite concluir que as variáveis operacionais de síntese (velocidade espacial e taxa de aquecimento) afetam diretamente os valores de área específica, quimissorção de CO e quantidade de carbono pirolítico presente nos carbetos de metais de transição. As principais variáveis envolvidas neste processo de síntese são a taxa de aquecimento, a temperatura final de carburação, velocidade espacial e a razão molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

Visando a avaliar a influência da razão CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sobre o valor de área específica do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C formado, LEE *et al.* (1987) variaram esse parâmetro e verificaram que o seu aumento conduzia a uma elevação do valor da área específica, conforme mostra a Figura 2.6.

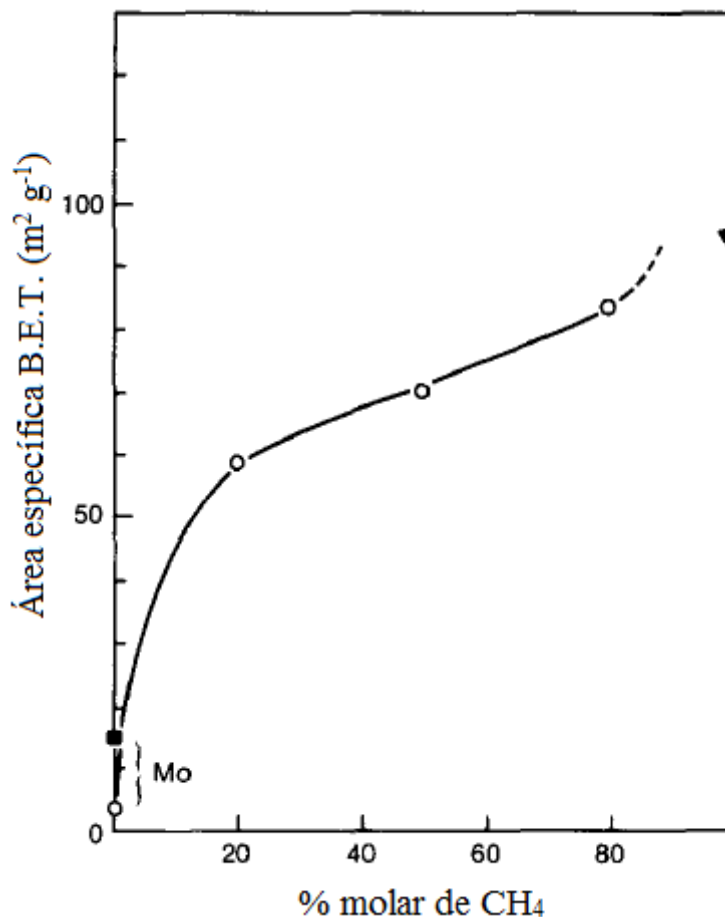


Figura 2.6 – Variação da área específica de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C produzido por TPC do MoO<sub>3</sub> utilizando misturas CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> com diferentes razões molares. Em todos os experimentos foi utilizada uma taxa de aquecimento de 30 °C h<sup>-1</sup> (Adaptado de LEE *et al.*, 1987).

Os autores observaram que, elevando a razão molar CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, a formação de carbono pirolítico sobre a superfície do  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C aumentava sendo, por isso, necessário um tratamento isotérmico a 602 °C sob corrente de hidrogênio para sua retirada.

Analisando os trabalhos de VOLPE e BOUDART (1985a), LEE *et al.* (1987) e OYAMA *et al.* (1988) é possível avaliar o influência da vazão da mistura gasosa, *i.e.*, velocidade espacial de síntese dos carbetos e nitretos sobre o valor de área específica de  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C e  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, conforme é mostrado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Efeito da velocidade espacial de síntese sobre o valor de área específica (Adaptado de VOLPE e BOUDART, 1985a, LEE *et al.*, 1987 e OYAMA *et al.*, 1988).

Composto	Velocidade espacial (h <sup>-1</sup> )		Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
	Volumétrica <sup>a</sup>	Molar <sup>b</sup>		
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	2600	9	29	OYAMA <i>et al.</i> , 1988
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	8600	28	36	OYAMA <i>et al.</i> , 1988
$\beta$ -Mo <sub>2</sub> C	15700	51	60	LEE <i>et al.</i> , 1987
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N	2900	10	22	OYAMA <i>et al.</i> , 1988
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N	14000	48	88	OYAMA <i>et al.</i> , 1988
$\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N	55000	180	190	VOLPE e BOUDART, 1985a

<sup>a</sup>VE = Vazão volumétrica/volume do precursor, <sup>b</sup>VE = Vazão molar/mol do precursor.

Quando se analisa a Tabela 2.8 observa-se um aumento nos valores de área específica à medida que se aumenta a velocidade espacial. O efeito positivo do aumento da velocidade espacial de síntese sobre a área específica está associado à rápida remoção de vapor d'água formado durante a reação evitando assim a ocorrência de sinterização hidrotérmica.

Um problema que é frequentemente encontrado na síntese dos carbetos de metais de transição por TPC é aquele associado à deposição de carbono pirolítico sobre sua superfície ao final da sua preparação. Este carbono pode ser formado pelo craqueamento e/ou decomposição do hidrocarboneto usado como carburante. Uma forma de controlar a sua formação em excesso é utilizar condições que termodinamicamente não favoreçam a sua formação como, por exemplo, misturas de gases contendo o hidrocarboneto e hidrogênio (OYAMA, 1992).

Na maioria das vezes, mesmo com o uso destas misturas e temperaturas adequadas, algum carbono é formado na superfície. O que muitos autores fazem, como analisado anteriormente no trabalho de LEE *et al.* (1987), é um tratamento térmico com hidrogênio após a síntese, para transformar o carbono pirolítico em metano e obter uma

superfície livre de contaminações. Tratamentos oxidativos são raramente utilizados, pois provocam a oxidação do próprio carbetto.

Um aspecto que ficou bem evidente nesta seção foi que a maioria dos trabalhos existentes na literatura estuda, principalmente, o sistema  $\text{Mo}_2\text{C}$ , com muito pouco sendo reportado para outros sistemas. Provavelmente, o concentrado interesse no  $\text{Mo}_2\text{C}$  ocorre, em grande parte, por que esse material pode ser preparado por TPC com elevados valores de área específica empregando temperaturas de síntese relativamente moderadas, na faixa 650–750 °C. Por outro lado, outros sistemas como, por exemplo, o carbetto de nióbio, têm uma temperatura de síntese prevista de 1057 °C (OYAMA *et al.*, 1988), o que acaba conduzindo à formação de materiais muito contaminados e com baixos valores de área específica. Assim, por conta das condições de síntese drásticas empregadas, os materiais apresentam um baixo desempenho catalítico. Além disso, pelo fato de a superfície ter elevados teores de carbono pirolítico, não se sabe se o mesmo apresenta atividade catalítica ou não.

Na tentativa de obter carbetto de nióbio em menores temperaturas e livre de carbono pirolítico, TEIXEIRA DA SILVA (1994) sintetizou NbC por TPC a 900 °C com uma área específica de 42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O controle adequado do binômio temperatura final de síntese e tempo final conduziu à obtenção de NbC em temperaturas menores do que a prevista por OYAMA *et al.* (1988). No entanto, a diminuição da temperatura de síntese em 157 °C conduziu a um aumento no tempo final de síntese o que resultou na obtenção de um composto com teor de carbono muito acima do estequiométrico, sugerindo a deposição de carbono pirolítico sobre sua superfície. Por essa razão, sua atividade na reação de hidrodessulfurização de uma carga modelo contendo compostos sulfurados (dibenzotiofeno) foi extremamente baixa.

A partir das referências citadas anteriormente, tem-se uma visão geral das dificuldades encontradas na preparação do carbetto de nióbio. Apesar dos avanços significativos na preparação dos carbetos de metais de transição, em particular o  $\text{Mo}_2\text{C}$ , com o surgimento da metodologia de TPC ainda hoje não é possível obter NbC com elevados valores de área específica e superfície livre de carbono pirolítico. Por esse motivo, há um interesse em estudar técnicas alternativas que permitam obter esse

carbeto com elevados valores de área específica e com uma superfície livre de carbono pirolítico.

### 2.2.1.3 Outros métodos de síntese

O interesse na utilização de carbetos de metais de transição como catalisadores levou ao estudo de metodologias alternativas de síntese visando a sua obtenção com elevados valores de área específica e livres de carbono pirolítico em sua superfície. Na Tabela 2.9 são apresentados alguns métodos de síntese desenvolvidos para produzir carbetos de metais de transição com essas propriedades.

Tabela 2.9 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição de elevada área específica.

Método	Compostos	Referência
Reação na fase gasosa de compostos metálicos voláteis	Mo <sub>2</sub> C e WC	LEDOUX <i>et al.</i> , 1992
Pirólise de compostos metálicos	Mo <sub>2</sub> C	GIRAUDON <i>et al.</i> , 1993 LI e LI, 2004
Reação de dupla troca no estado sólido	Mo <sub>2</sub> C, WC e V <sub>8</sub> C <sub>7</sub>	NARTOWSKI <i>et al.</i> , 1998
Rota de co-redução	NbC	SHI <i>et al.</i> , 2005
Rota sol-gel	NbC, Mo <sub>2</sub> C e WC	GIORDANO <i>et al.</i> , 2009

Dentre os diferentes métodos de preparação listados na Tabela 2.9, o proposto por LEDOUX *et al.* (1992) chama a atenção por levar à obtenção de carbetos com elevados valores de área específica e sem contaminação superficial por carbono pirolítico. No entanto, as condições de síntese utilizadas não são nada práticas e convenientes de serem implementadas. Por esse motivo, a metodologia não foi muito explorada ou usada na literatura. Nenhum dos demais métodos listados na Tabela 2.9 se mostrou adequado para produção de carbetos. As principais desvantagens desses

métodos estão relacionadas, tanto à formação de fases óxidas indesejáveis, como, por exemplo, no caso da pirólise de compostos metálicos, quanto à utilização de precursores clorados (reação de dupla troca, co-redução e rota sol gel).

Outras técnicas de síntese que estão relacionadas ao desenvolvimento de materiais com altas áreas específicas e se mostram bem promissoras são as que envolvem reações do estado sólido entre um composto metálico (cujo carbeto deseja-se obter) e carbono ou materiais contendo carbono (WANG *et al.*, 2007). Alguns resultados de trabalhos apresentados na literatura sobre essa linha de síntese e suas variações são apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 – Métodos de preparação de carbetos de metais de transição envolvendo reações do estado sólido.

Fonte de carbono (Fonte do metal)	Composto	T <sub>s</sub> (°C)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Referência
Celulose (Tyzor-LA)	TiC	1300	50	SHIN <i>et al.</i> , 2004
HMT <sup>a</sup> (AHM) <sup>b</sup>	Mo <sub>2</sub> C	700	32	WANG <i>et al.</i> , 2007
CN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> )	NbC, WC	1150	- <sup>c</sup>	LI <i>et al.</i> , 2008
CCM <sup>d</sup> (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	NbC, VC	550, 650	16, 13	MA <i>et al.</i> , 2009a, 2009b
CH <sub>3</sub> COOK (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	VC	500	- <sup>c</sup>	CHEN <i>et al.</i> , 2011

T<sub>s</sub> = Temperatura final de síntese, S<sub>g</sub> = Área específica, <sup>a</sup>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, <sup>b</sup>(NH<sub>4</sub>)Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, <sup>c</sup>Valor não informado pelos autores, <sup>d</sup>(MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O

O método utilizado por SHIN *et al.* (2004) conduziu à obtenção carbeto de titânio com um valor de área específica relativamente elevado, uma vez que o sistema em questão é mássico. No entanto, tal metodologia apresentou a desvantagem de levar à formação de fases óxidas indesejáveis e utilizar temperatura de síntese muito elevada.



O Mo<sub>2</sub>C mássico sintetizado por WANG *et al.* (2007) apresentou valor de área específica menor do que o obtido empregando a metodologia de temperatura programada de carburação (TPC) e provavelmente por essa razão tal metodologia não tenha despertado maiores interesses.

No trabalho de LI *et al.* (2008), o NbC e WC foram preparados usando como fonte de carbono a cianamida em excesso, que levou a uma acentuada deposição de carbono em sua superfície. Para resolver esse problema, foi necessário tratar as amostras com NH<sub>3</sub> a 600 °C para remoção de carbono depositado sobre a superfície do carbeto. Apesar de os autores relatarem que tal metodologia conduziu à obtenção de materiais com elevados valores de área específica, esses valores não foram informados.

MA *et al.* (2009a, 2009b) sintetizaram o NbC e VC mássicos em temperaturas relativamente baixas. Contudo, os compostos obtidos apresentaram valores muito baixos de área específica. Além disso, os autores não comentam se ao final da síntese esses carbeto apresentaram alguma contaminação superficial com carbono.

O carbeto de vanádio preparado por CHEN *et al.* (2011) foi obtido empregando um método que, segundo os autores, tem um grande potencial para aplicação industrial. No entanto, os autores não apresentam resultados de área específica.

#### **2.2.1.4 Método via Rota da Guanidina**

Uma metodologia alternativa de síntese de carbeto de metais de transição foi proposta por SHERIF e VREUGDENHIL (1996). Segundos os autores, essa metodologia conduziria a carbeto com elevados valores de área específica e sem a contaminação superficial com carbono pirolítico como ocorre na síntese por TPC.

A metodologia proposta por SHERIF e VREUGDENHIL (1996) consiste, primeiramente, em promover a reação do estado sólido entre cloreto de tungstênio e cloreto de guanidina. Para tal, os reagentes eram misturados em um gral de porcelana e em seguida, colocados em um reator que tinha a sua temperatura elevada desde a ambiente até 200 °C, mantendo-se esta por 2 horas, sob corrente de nitrogênio puro. Em seguida, e ainda sob corrente de nitrogênio, a temperatura do reator era elevada a uma

taxa de aquecimento de  $1,2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

Após o resfriamento, a amostra foi passivada com uma mistura 0,5% (v/v)  $\text{O}_2/\text{N}_2$  por 1 hora. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e fisissorção de  $\text{N}_2$ . Os difratogramas obtidos apresentaram os picos de difração característicos da estrutura  $\text{W}_2\text{C}$  e os resultados de fisissorção mostraram que o material tinha um valor de área específica de  $122\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Através de estudos de difração de raios-X a razão molar de cloreto de guanidina e cloreto de tungstênio igual a 3 foi considerada pelos autores como sendo a ideal para a formação da fase  $\text{W}_2\text{C}$ , pois para razões inferiores a 3 outros picos maiores correspondentes ao W, WC e  $\text{WC}_{1-x}$  foram observados além dos picos de  $\text{W}_2\text{C}$ . Entretanto, o fato de não terem sido apresentados resultados de síntese empregando razões superiores, deixa a lacuna de porque a razão molar guanidina/tungstênio igual a 3 ( $\text{Gu}/\text{W}=3$ ) é preferível em relação a razões superiores. Como foi visto, o carbeto de tungstênio obtido apresentou um valor de área específica elevado, mostrando que esse método de síntese propicia a obtenção de materiais adequados para aplicação em catálise.

O  $\text{W}_2\text{C}$  obtido por essa metodologia foi avaliado nas reações de hidrodessulfurização do tiofeno, isomerização e reforma de n-heptano e hidrogenação da acetonitrila tendo se mostrado ativo em todas elas. Um fato que chama a atenção é que, anteriormente aos testes catalíticos, o  $\text{W}_2\text{C}$  foi submetido a um procedimento de ativação sob corrente de hidrogênio, uma vez que o material submetido a esse procedimento apresentou, segundo os autores, um valor de quimissorção de CO de  $100\text{ }\mu\text{mols g}^{-1}$ . Assim, causa estranheza o fato de o carbeto de tungstênio sintetizado por SHERIF e VREUGDENHIL (1996), o qual tem uma superfície já ativa, necessitar de um procedimento de ativação com hidrogênio.

O fato de o  $\text{W}_2\text{C}$  ter apresentado um alto valor de quimissorção de CO e o teor de carbono medido (2,9%) ter sido ligeiramente inferior ao estequiométrico (3,16%), é o único resultado do trabalho que pode ser utilizado para indicar que esses carbetos não apresentam depósitos de carbono em sua superfície. Entretanto, seria necessária a realização de análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) para confirmar

essa suspeita, uma vez que a quimissorção de CO só é indicativo de que a superfície não está totalmente recoberta.

Embora os resultados até aqui apresentados coloquem a rota da guanidina como um método de síntese promissor, a literatura científica ainda é escassa no uso dessa metodologia de síntese, apesar do tempo decorrido desde a sua publicação em 1996. Muito provavelmente a inexistência de trabalhos empregando essa metodologia está relacionada à formação de HCl que é extremamente indesejável em tais processos, sendo, provavelmente, a formação deste subproduto um obstáculo à implementação desta metodologia.

Em outro trabalho, SHERIF (1995) realizou modificações na síntese que eliminaram os problemas relacionados ao HCl, e essas mudanças apenas vieram reforçar a potencialidade desta nova rota de síntese de carbeto de metais de transição livres de carbono pirolítico. SHERIF (1995) propôs a utilização do carbonato de guanidina, ao invés do cloreto de guanidina, e do m-tungstato de amônio, ao invés do cloreto de tungstênio, para a formação do precursor do carbeto (tungstato de guanidina).

Segundo o autor, a amônia formada durante a etapa de decomposição reduz o íon tungstato a um estado de oxidação menor do que +6, o qual reage quimicamente *in situ* com o carbono da mesma molécula formando o carbeto. O resultado é carbeto de tungstênio sem excesso de carbono. A decomposição do tungstato de guanidina, em temperaturas entre 500 e 800 °C leva à formação do carbeto de tungstênio (W<sub>2</sub>C) na sua forma mais pura (SHERIF, 1995).

O carbeto de tungstênio obtido através da decomposição do tungstato de guanidina foi avaliado como catalisador na reação de isomerização do n-heptano, uma reação tipicamente catalisada por metais nobres, como por exemplo, Pt e Pd. A temperatura de reação foi de 350 °C e, após 3 horas de reação, a conversão do n-heptano foi de 20% a seletividade para isômeros foi 91%, principalmente metilhexanos, 8% para hidrogenólise de hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e 1% de benzeno e tolueno (SHERIF, 1995).

O ponto mais importante do trabalho de SHERIF e VREUGDENHIL (1996) é o de que os carbetos obtidos por essa metodologia se encontram numa forma mais “pura” do que os obtidos por TPC e, aparentemente, é possível sintetizá-los em menores temperaturas, o que o faz um método promissor para síntese de carbetos.

### 2.3 REAÇÕES DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS)

Há nos últimos anos uma preocupação crescente da sociedade pelo uso de combustíveis mais limpos, o que tem levado as agências reguladoras da maioria dos países a estabelecer padrões cada vez mais rígidos para as emissões automotivas. A solução para esse problema depende de esforços conjuntos das indústrias automobilísticas e dos refinadores no sentido de ofertar tecnologias de motores e combustíveis de alta qualidade que permitam atingir o nível de emissões estabelecido na legislação (SILVA, 2007).

Os graves efeitos causados pela presença de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na atmosfera levou o governo a aplicar medidas de contenção da poluição que têm tornando as regulamentações que definem a concentração máxima de enxofre presente nas frações de combustíveis cada vez mais severas, uma vez que o SO<sub>2</sub> é considerado altamente nocivo à saúde humana podendo causar problemas respiratórios e cardiovasculares, além de provocar danos ambientais como ocorre no caso da formação de chuvas ácidas (SCHERER *et al.*, 2009).

As novas legislações ambientais, que restringem a presença de enxofre no óleo diesel e em outros combustíveis de transporte a níveis muito baixos, representam um grande desafio operacional e econômico para a indústria de refino de petróleo. Por esse motivo, a grande preocupação com a questão ambiental resultou, no Brasil e no mundo, no investimento em pesquisas para o desenvolvimento de novas tecnologias e catalisadores capazes de atender às atuais e futuras especificações.

A reação de hidrodessulfurização tem como objetivo a remoção dos átomos de enxofre das moléculas sulfuradas presentes no petróleo por reações de hidrogenação e hidrogenólise, produzindo hidrocarbonetos e H<sub>2</sub>S sem alterar significativamente o peso molecular médio das moléculas (FARAG, 2010). A remoção de enxofre é parte vital do

processamento que tenta transformar o óleo cru em produtos finais de alta qualidade, uma vez que seus efeitos são sempre nocivos. A reação de HDS é considerada a mais importante no tratamento do petróleo quando se busca a melhoria da qualidade de seus produtos finais, especialmente quanto à emissão de poluentes para a atmosfera e a diminuição da capacidade corrosiva dos produtos do refino.

### 2.3.1 Compostos Sulfurados

Os tipos de estruturas moleculares que possuem átomos de enxofre variam grandemente de acordo com a origem do petróleo. O enxofre pode ser encontrado nas frações do petróleo sob a forma de diferentes compostos orgânicos, os compostos sulfurados presentes em maior quantidade possuem como estrutura base o anel tiofênico, conforme exemplificado na Figura 2.7.



Figura 2.7 – Principais compostos sulfurados envolvidos nas reações de HDS (Adaptado de SILVA, 2007).

Os compostos mostrados na Figura 2.7 podem ser divididos em dois grupos: os compostos de enxofre não refratários, os quais incluem os tiofenos e benzotiofenos; e os refratários, constituídos pelos dibenzotiofenos e benzonaftotiofenos.

O processo convencional de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados que são em sua maioria os compostos não refratários. Porém, as principais moléculas que necessitam ser removidas para se obter níveis de enxofre exigidos pelas agências reguladoras são as moléculas refratárias. Por essa razão, condições operacionais mais drásticas (HDS profunda) têm sido empregadas e esforços significativos têm sido feitos nos últimos anos para desenvolver catalisadores mais ativos que os atualmente disponíveis.

### 2.3.2 Mecanismos e esquemas reacionais de HDS do DBT

As reações de hidrodessulfurização de moléculas de DBT podem ocorrer por duas possíveis rotas: a rota de dessulfurização direta (DDS) que envolve o rompimento direto da ligação C-S e a rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) onde ocorre a hidrogenação do anel aromático, seguida do rompimento da ligação C-S (BATAILLE *et al.*, 2000, KIM *et al.*, 2005 ). A Figura 2.8 ilustra o esquema reacional para a reação de HDS do DBT.

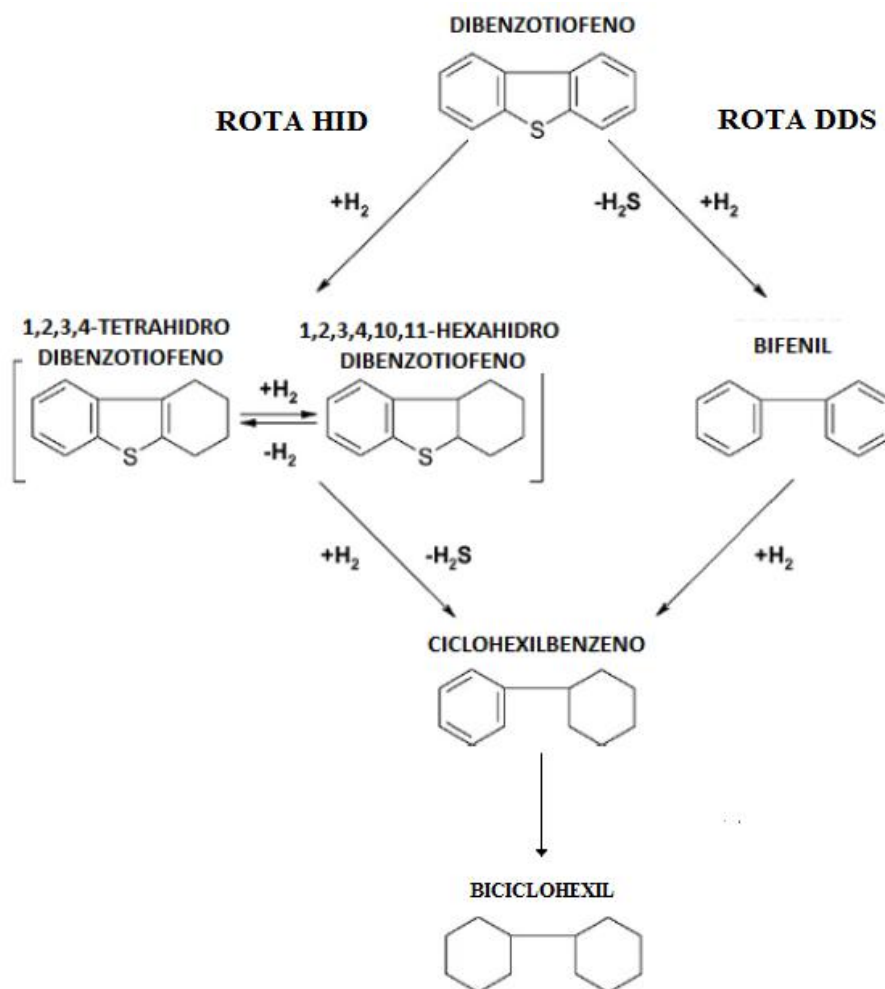


Figura 2.8 – Rotas de HDS para o DBT (Adaptado de GATES *et al.*, 1979).

Na rota de dessulfurização direta (DDS) de DBT ocorre a formação de bifenil (BF) que posteriormente pode reagir com H<sub>2</sub> produzindo ciclohexilbenzeno (CHB). No entanto, a formação de CHB dificilmente ocorre via DDS, uma vez que essa reação é extremamente lenta (KIM *et al.*, 2005).

A rota de dessulfurização com hidrogenação prévia (HID) envolve a hidrogenação de um dos anéis benzênicos do DBT, produzindo uma mistura em equilíbrio de 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) e 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Estes intermediários sulfurados parcialmente hidrogenados são considerados muito reativos e por isso são facilmente dessulfurizados formando CHB (STANISLAUS *et al.*, 2010, EROGOVA e PRIS, 2004).

## **2.4 UTILIZAÇÃO DE CARBETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO EM REAÇÕES DE HDS**

O primeiro estudo empregando um carbeto como catalisador para reação de HDS foi publicado por LEE e BOUDART (1985) e consistiu em se empregar o  $\alpha$ - $\text{MoC}_{1-x}$  na reação de HDS do tiofeno a 300 °C e pressão atmosférica. Esse carbeto foi sintetizado segundo metodologia descrita por VOLPE e BOUDART (1985b) e a própria célula utilizada na preparação foi empregada como reator de modo a evitar a exposição do material à atmosfera. Os autores mediram a área específica e a quimissorção de CO antes e após 8 horas de reação e observaram que a quantidade de CO quimissorvida foi drasticamente reduzida ( $\approx 98\%$ ), enquanto que a área específica decresceu apenas 25%. Esta diminuição acentuada na quantidade de CO quimissorvido sugere que a superfície do carbeto tenha sido sulfetada, pois, segundo LEVY (1977), a reação de sulfetação de carbetos de metais de transição é termodinamicamente favorecida. LEE e BOUDART (1985) ainda compararam a atividade do  $\text{Mo}_2\text{C}$  à de um catalisador 8,6% (m/m)  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Segundo os autores, ambos os catalisadores apresentaram valores idênticos de frequência de rotação (TOF) nos instantes iniciais de reação sendo essa a principal constatação do trabalho.

Posteriormente, outros trabalhos também foram realizados buscando o emprego de carbetos em reações de hidrotreatamento (HDT), como descrito por RAMANATHAM e OYAMA (1995), que sintetizaram diversos carbetos e nitretos de metais de transição mássicos (VC, NbC, WC e  $\text{Mo}_2\text{C}$ ), empregando a metodologia de TPC. Neste estudo foi empregada uma carga modelo contendo dibenzotiofeno (3000 ppm de enxofre), quinolina (2000 ppm de nitrogênio) e benzofurano (500 ppm de oxigênio). As atividades dos carbetos obtidos foram comparadas à do catalisador comercial  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As condições empregadas na síntese de cada carbeto são

apresentadas na Tabela 2.11.

Tabela 2.11 – Condições empregadas na síntese dos carbetos de metais de transição (Adaptada de RAMANATHAM e OYAMA, 1995).

Catalisador (precursor)	Taxa de aquecimento ( $\beta/^\circ\text{C s}^{-1}$ )	Temperatura final ( $T_{\text{máx}}/^\circ\text{C}$ )	Tempo de permanência na $T_{\text{máx}}$ (h)	Velocidade espacial ( $\text{h}^{-1}$ )
VC ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )	0,333	980	0,20	310
NbC ( $\text{Nb}_2\text{O}_3$ )	0,166	900	3,00	1640
$\text{Mo}_2\text{C}$ ( $\text{MoO}_3$ )	0,333	730	0,33	220
WC ( $\text{WO}_3$ )	0,025	851	1,00	400

Anteriormente a cada medida de adsorção, as amostras previamente passivadas (sob corrente de 0,5% (v/v)  $\text{O}_2/\text{He}$  por um tempo não informado pelos autores) foram pré-tratadas sob corrente de uma mistura 50% (v/v)  $\text{H}_2/\text{He}$  a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 horas para remoção da camada de oxigênio. Os resultados relacionados às propriedades dos materiais após o tratamento redutivo são apresentados na Tabela 2.12.

Tabela 2.12 – Propriedades dos catalisadores empregados na reação de HDT (Adaptado de RAMANATHAM e OYAMA, 1995).

Catalisador	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )	Densidade de sítios ( $\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ )
VC	20	100	0,31
NbC	42	28	0,04
$\text{Mo}_2\text{C}$	42	99	0,14
WC	32	30	0,05
NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	160	718*	0,27

\*Quimissorção de  $\text{O}_2$ .

Segundo RAMANATHAM e OYAMA (1995), o número de densidade de sítios reportado na Tabela 2.12 indica que somente cerca de 4–31% dos sítios ativos estavam acessíveis para a quimissorção de CO e isso poderia ser devido, segundo os autores, à presença de impurezas tais como carbono e oxigênio na superfície dos catalisadores que não foram removidos durante o pré-tratamento.



As reações de hidroprocessamento empregando os carbeto de metais de transição e o catalisador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizadas a 31 bar e 370 °C com velocidade espacial horária líquida (LHVS) de 5 h<sup>-1</sup>. Com relação aos experimentos de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno realizados por RAMANATHAN e OYAMA (1995) foi observada uma maior atividade para o catalisador comercial Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparado com os demais catalisadores estudados, conforme pode ser observado na Figura 2.9. Segundo os autores, a menor atividade apresentada pelos carbeto e nitreto de metais de transição na HDS poderia ser devida à adsorção competitiva das moléculas de quinolina sobre os sítios disponíveis.

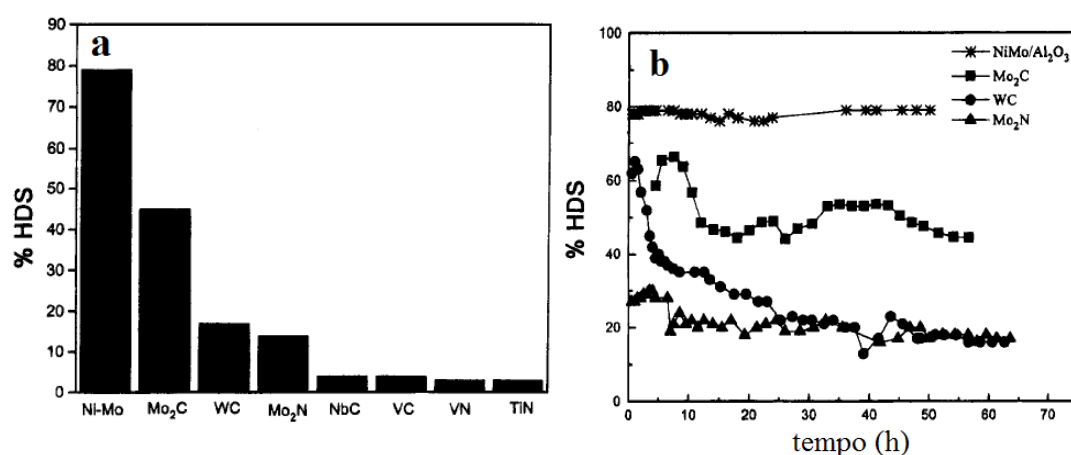


Figura 2.9 – Resultados da atividade para todos catalisadores estudados a 370 °C e 31 bar. (a) reação de HDS do dibenzotiofeno (b) atividade para alguns catalisadores em função do tempo de reação (Adaptado de RAMANATHAN e OYAMA, 1995).

Já para a reação de hidrodesnitrogenação (HDN) da quinolina, o Mo<sub>2</sub>C apresentou maior atividade do que os demais catalisadores, inclusive o catalisador comercial Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Um fato passível de crítica quando se analisa o trabalho de RAMANATHAN e OYAMA (1995) é o relacionado à forma como foi comparada a atividade entre os catalisadores, pois as massas de catalisador empregadas nos testes catalíticos foram diferentes para cada tipo de carbeto, de forma a manter as áreas específicas iguais. Então naturalmente surge a pergunta: esta é a forma correta de se comparar a atividade de diferentes catalisadores em uma reação de interesse? Assim sendo, não se pode afirmar que dentre os diferentes carbeto testados nas reações de hidrotreatamento, o Mo<sub>2</sub>C é realmente o mais ativo.

SZYMANSKA-KOLASA *et al.* (2007) compararam a atividade do catalisador Mo<sub>2</sub>C com a do W<sub>2</sub>C na reação de HDS do dibenzotiofeno (DBT). Os carbetos foram obtidos através da carburação direta dos seus respectivos óxidos (MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub>) com uma mistura 10% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> empregando a técnica de TPC. A temperatura de síntese utilizada, assim como os valores de área específica e quimissorção de CO obtidos para cada um dos carbetos são apresentados na Tabela 2.13.

Tabela 2.13 – Valores de temperatura de síntese, área específica e quimissorção de CO para os carbetos (Adaptado de SZYMANSKA-KOLASA *et al.*, 2007).

Catalisador	Temperatura de síntese (°C)	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quimissorção de CO (μmol g <sup>-1</sup> )
Mo <sub>2</sub> C	700	33	142
W <sub>2</sub> C	650	13	70

A reação foi realizada a 340 °C, 60 bar com uma razão Q<sub>H<sub>2</sub></sub>/Q<sub>carga</sub> igual a 600 e tempo de contato (t<sub>c</sub>) variando entre 0,07–0,8 s. O tempo de contato foi definido como: t<sub>c</sub> (s) = volume de catalisador (mL)/(vazão de H<sub>2</sub> + vazão de carga) (mL s<sup>-1</sup>). A massa de catalisador utilizada para reação foi de 0,6 gramas, a vazão de hidrogênio foi variada entre 30–360 mL min<sup>-1</sup> e a carga empregada nos experimentos consistiu em 1,5% (m/m) de DBT diluído em decalina. Os resultados de concentração do DBT e de seus produtos (BF e CHB) em função do tempo de contato são apresentados na Figura 2.10.

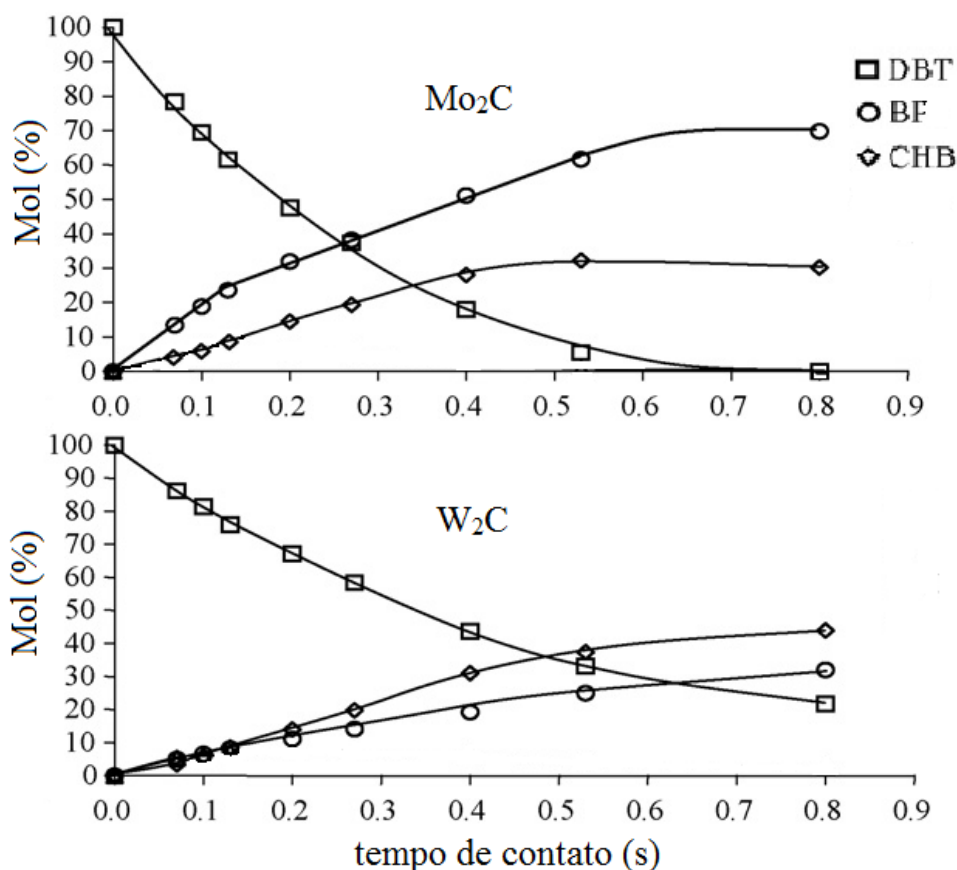


Figura 2.10 – Distribuição de DBT e produtos (BF e CHB) em função do tempo de contato (Adaptado de SZYMANSKA-KOLASA *et al.*, 2007).

Analisando-se a Figura 2.10 observa-se que a conversão com  $\text{Mo}_2\text{C}$  é superior à do  $\text{W}_2\text{C}$  para todos os tempos de contato avaliados nesse estudo. A maior atividade apresentada pelo  $\text{Mo}_2\text{C}$ , segundo os autores, está relacionada à sua maior área específica e quimissorção de CO. No entanto, a Figura 2.10 mostra que o  $\text{W}_2\text{C}$  possui melhor propriedade hydrogenante em relação ao  $\text{Mo}_2\text{C}$ , uma vez que o principal produto formado foi o CHB indicando que o primeiro seguiu preferencialmente a rota de hidrogenação (HID). Por outro lado, para o  $\text{Mo}_2\text{C}$ , o BF foi formado como produto majoritário, indicando que no caso do catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$  a rota que prevalece é a rota da dessulfurização direta (DDS).

Um aspecto bem evidente quando se faz uma busca na literatura é que a mesma é bem escassa no que se refere à aplicação do carbeto de nióbio ( $\text{NbC}$ ) a reações de HDS, sendo que o único trabalho encontrado foi aquele anteriormente apresentado (RAMANATHAN e OYAMA, 1995). A maioria dos trabalhos existentes na literatura

estuda, principalmente, o Mo<sub>2</sub>C e WC, com muito pouco sendo reportado para outros sistemas.

Na Tabela 2.14 são apresentados outros trabalhos com aplicação dos carbetos em reações de HDS empregando diferentes compostos sulfurados.

Tabela 2.14 – Aplicação de carbetos suportados como catalisadores em reação de HDS empregando diferentes compostos sulfurados.

Catalisador	Reagente sulfurado	Referência
10% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiofeno	AEGERTE <i>et al.</i> , 1996
1,5–20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiofeno	McCREA <i>et al.</i> , 1997
10% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6-DMDBT*	DA COSTA <i>et al.</i> , 2002
21% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al-MCM-41	Tiofeno	GOMES <i>et al.</i> , 2004
10% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6-DMDBT <sup>a</sup>	DA COSTA <i>et al.</i> , 2005
10–15% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Carbono	Dibenzotiofeno	HYNAUX <i>et al.</i> , 2007
23% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dibenzotiofeno	WANG <i>et al.</i> , 2007
VC/Carbono	Tiofeno	PINTO <i>et al.</i> , 2008

\*4,6-dimetildibenzotiofeno.

# Capítulo 3 Materiais e Métodos

## 3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

### 3.1.1 Gases

- ❖ Ar sintético A.P. (Linde gás);
- ❖ Hélio A.P. (Linde gás);
- ❖ Hidrogênio A.P. (Linde gás);
- ❖ Mistura 30% (v/v) N<sub>2</sub>/He A.P. (Linde gás);
- ❖ Mistura 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> A.P. (Linde gás);
- ❖ Mistura 20% (v/v) CO/He A.P. (Linde gás);
- ❖ Mistura 0,5% (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> A.P. (Linde gás);
- ❖ Nitrogênio A.P. (Linde gás).

### 3.1.2 Reagentes e Padrões cromatográficos

#### 3.1.2.1 Reagentes

- ❖ Carbonato de guanidina (Acros Organics, 99% de pureza);
- ❖ Complexo amoniacal de nióbio (Fornecido pela CBMM);
- ❖ Sílica-Alumina (Micromeritics);
- ❖ 0,5% (m/m) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Micromeritics);
- ❖ 5% (m/m) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Acros Organics);
- ❖ 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SOUSA, 2009).

#### 3.1.2.2 Padrões cromatográficos

- ❖ Biciclo-hexil (Sigma-Aldrich, 99% de pureza);
- ❖ Bifenil (Sigma-Aldrich, 99,5% de pureza);
- ❖ Ciclo-hexilbenzeno (Sigma-Aldrich, 97% de pureza);

- ❖ Dibenzotiofeno (Acros Organics, 99% de pureza);
- ❖ Hexadecano (Tedia, 99% de pureza);
- ❖ Quinolina (Merck, 97% pureza).

## 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.2.1 Unidade experimental

Uma representação esquemática da unidade experimental utilizada para promover as diversas sínteses e caracterizações *in situ* (determinação da área específica e quimissorção de CO) é apresentada na Figura 3.1.

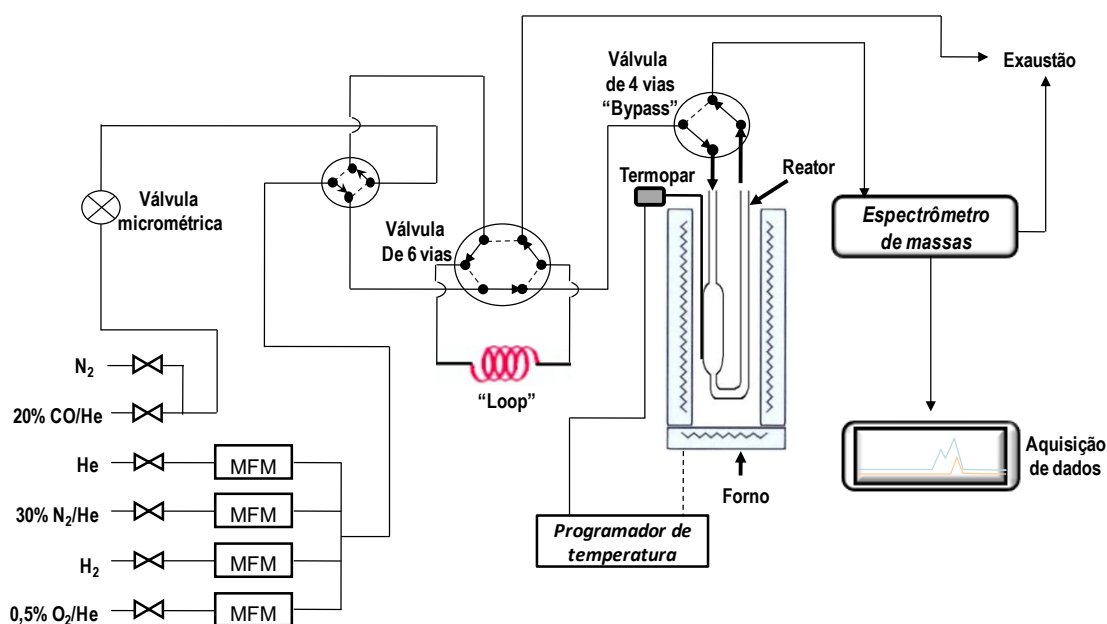


Figura 3.1 – Unidade experimental utilizada para síntese e caracterização dos catalisadores.

A unidade experimental possui duas linhas independentes: na primeira, os gases, procedentes dos cilindros, são enviados aos controladores de vazão MKS de 4 canais (modelo 1179A12CS1AV). Em seguida, passam por uma válvula de 4 vias (Valco, modelo 4C4UWT) que permite que essas correntes possam ser desviadas do saturador (válvula na posição *bypass*) e posteriormente passam por uma outra válvula de 6 vias

(Valco, modelo 4C6UWT) e daí são enviadas ao reator onde, novamente, uma válvula de 4 vias (Valco, modelo 4C4UWT) permite desviar os gases do reator (válvula na posição *bypass*), processo esse, necessário durante diversas etapas da síntese; na segunda, ou o gás que passa pelo reator ou um outro qualquer é enviado ao amostrador de volume conhecido (*loop*) da válvula de 6 vias. Tal configuração possibilita a injeção de volumes conhecidos de gás, de modo a permitir a quantificação dos resultados.

Os gases efluentes do reator são enviados à câmara de análise do espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) através de uma *leak valve* (Granville-Phillips) com a aquisição de dados computadorizada. A determinação das vazões volumétricas pode ser realizada por um fluxímetro de bolhas e auxílio de um cronômetro.

O microreator utilizado, do tipo U, foi confeccionado em quartzo e é provido de um bulbo onde, por colocação de lâ de quartzo, a amostra é suportada. O bulbo possui um poço para colocação do termopar através do qual a temperatura do sistema é monitorada. O microreator é conectado à unidade por conexões do tipo Cajon<sup>®</sup>.

O forno utilizado para o aquecimento é capaz de alcançar temperaturas de até 1100 °C, sendo o programa de temperatura realizado através de um controlador/programador (Therma, modelo TH2031P).

### **3.2.2 Metodologia de Preparação**

#### **3.2.2.1 Metodologia de síntese**

A síntese dos diversos catalisadores estudados nesta Tese envolveram duas etapas: na primeira foi realizada a preparação dos precursores do carbeto e, na segunda, estes precursores foram decompostos em atmosfera inerte na tentativa de se sintetizar o carbeto de nióbio.

### 3.2.2.2 Preparação dos precursores

O procedimento consistiu na mistura física entre o complexo amoniacal de nióbio e o carbonato de guanidina em um gral com auxílio de um pistilo por aproximadamente 5 minutos. Inicialmente foram preparados precursores com diferentes razões molares guanidina/nióbio (3:1, 4:1 e 5:1). Em seguida, essa mistura foi levada à estufa aerada a 150 °C por 12 horas, sendo o material obtido doravante denominado de “*precursor do carbeto de nióbio*” tendo recebido a codificação Nb150-X, onde X representa a razão molar guanidina/nióbio. A Figura 3.2 apresenta esquematicamente o processo de preparação do precursor do carbeto.

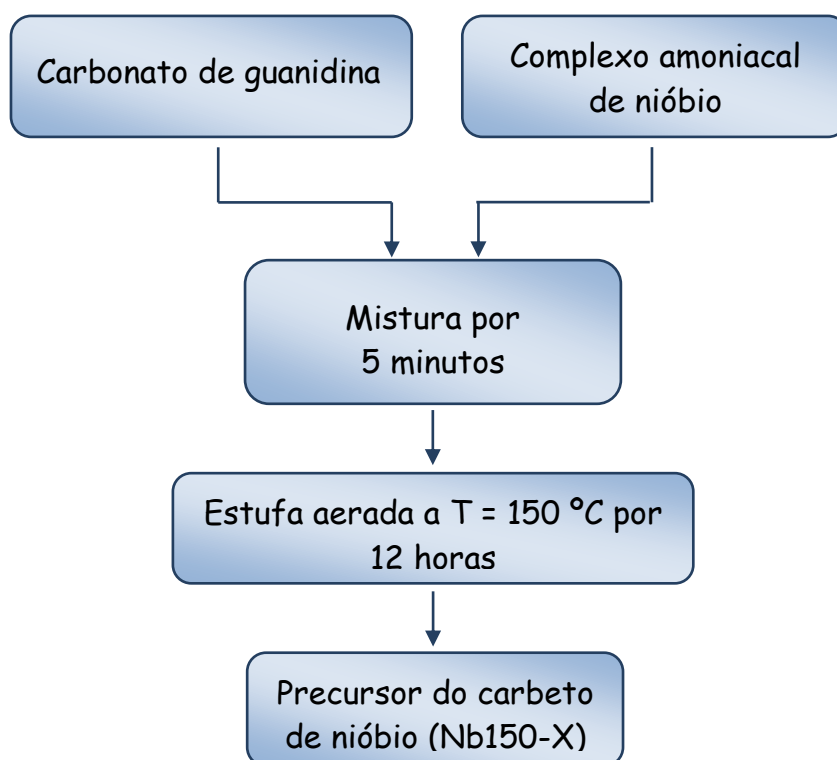


Figura 3.2 – Representação esquemática da preparação da amostra Nb150-X (precursor do carbeto de nióbio) pela rota da guanidina.

Experimentos preliminares de decomposição em atmosfera inerte da amostra Nb150-X revelaram que até 400 °C houve uma considerável perda de massa ( $\approx 80\%$ ). A análise por espectrometria de massas *on line* dos gases efluentes do reator mostrou que a decomposição térmica do precursor Nb150-X conduziu à formação de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e



vapor de H<sub>2</sub>O. Estes gases reagem entre si resultando na formação de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> que causa o entupimento das tubulações à saída do reator. Outra informação relevante obtida foi a de que a partir de 500 °C houve a formação de um composto de natureza pirofórica e, por esse motivo, a amostra Nb150-X foi pré-decomposta a 400 °C / 4 h de modo a se evitar o entupimento de tubulações, válvulas e conexões durante a síntese do carbeto de nióbio. A amostra resultante da decomposição do Nb150-X recebeu a codificação Nb400-X, onde X representa a razão molar guanidina/nióbio.

### 3.2.2.3 Síntese dos catalisadores

As diversas sínteses efetuadas durante o desenvolvimento desta Tese foram feitas na unidade experimental representada na Figura 3.1. A síntese consistiu, sucintamente, em se promover a passagem de uma corrente de hélio puro pelo reator onde previamente foi colocada a amostra Nb400-X, enquanto a temperatura era elevada linearmente de um valor inicial a outro final desejado.

Na descrição da unidade experimental foi dito que os gases efluentes do reator eram enviados continuamente ao espectrômetro de massas como forma de acompanhar, em função da temperatura, os gases oriundos da decomposição da amostra Nb400-X. Por esse motivo, anteriormente ao início de uma determinada síntese, a vazão de He era ajustada em um valor desejado, enviado ao reator, onde já havia sido depositada uma massa adequada da amostra Nb400-X, e daí ao espectrômetro de massas. O sistema permanecia em tal configuração por um período de tempo nunca inferior a 1 hora de modo que ocorresse a estabilização dos sinais monitorados no espectrômetro de massas. Atingida a estabilização dava-se início à programação de temperatura, a qual é representada esquematicamente na Figura 3.3. Durante o aquecimento, os gases efluentes do reator eram enviados continuamente ao espectrômetro de massas onde os sinais dos íons  $m/z = 2, 4, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 30, 32, 40, 44$  e 46 eram monitorados como forma de acompanhar a formação de produtos decorrentes da decomposição da amostra Nb400-X. Cabe ressaltar que anteriormente a cada decomposição era realizada uma secagem, sob corrente de hélio (100 mL min<sup>-1</sup>), até 150 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

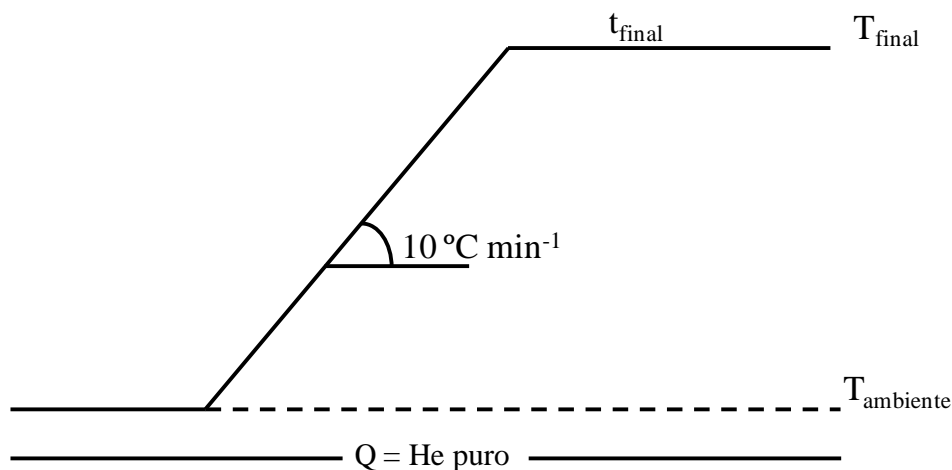


Figura 3.3 – Esquema geral da decomposição da amostra Nb400-X.

Uma vez atingida a temperatura final de decomposição ( $T_{\text{final}}$ ), o sistema permanecia em tal configuração por um determinado período de tempo ( $t_{\text{final}}$ ), quando se dava a síntese por encerrada. Nesse ponto, e ainda sob corrente de hélio puro, a temperatura do reator era abaixada até a ambiente por retirada do forno. Atingida a temperatura ambiente, promovia-se a medida de área específica e quimissorção de CO da amostra presente no reator.

Pelo fato de os materiais obtidos apresentarem natureza pirofórica, uma vez determinados os valores de área específica e quimissorção de CO, os mesmos tinham de ser passivados antes de serem manipulados na atmosfera. A etapa de passivação consistia em se trocar o gás de admissão ao reator de He puro para uma mistura 0,5% (v/v) O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) e permanecer nessa configuração por 12 horas. Terminado o período de passivação, as amostras podiam então ser manipuladas na atmosfera visando o seu armazenamento ou caracterizações posteriores.

### 3.2.3 Caracterização

#### 3.2.3.1 Área Específica ( $S_g$ )

As medidas de área específica foram realizadas *in situ*, já que a etapa de passivação conduz a um decréscimo do seu valor (SOUSA, 2009). Essas medidas foram realizadas empregando-se o método B.E.T. de um ponto (BRUNAUER *et al.*, 1938),

por adsorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  em regime dinâmico através do monitoramento do sinal do íon  $m/z = 28$  ( $\text{N}_2$ ) no espectrômetro de massa, como descrito em TEIXEIRA DA SILVA (1994).

As amostras tiveram a sua área específica medida imediatamente após a sua síntese e antes da exposição do material à atmosfera. A medida consistia, numa primeira etapa, em se enviar uma mistura de 30% (v/v)  $\text{N}_2/\text{He}$  (vazão de  $50\text{ mL min}^{-1}$ ) ao reator, enquanto que no espectrômetro de massas o sinal do íon  $m/z = 28$  ( $\text{N}_2$ ) era monitorado continuamente. Anteriormente à análise propriamente dita, o sistema permanecia em tal configuração até que fosse atingida a estabilização do sinal do íon  $m/z = 28$  ( $\text{N}_2$ ). Após atingida a estabilização, a análise era iniciada e consistia em se promover a injeção de 4 pulsos de  $\text{N}_2$  puro (que passava pelo amostrador da válvula de 6 vias) de volume conhecido e igual a 2,4 mL. Em seguida, a temperatura era abaixada para  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  por submersão do reator em um frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido. Nessa etapa, um pico negativo no espectrômetro de massas referente à adsorção física do nitrogênio presente na mistura 30% (v/v)  $\text{N}_2/\text{He}$  no sólido era observado no sinal do íon  $m/z = 28$ . A volta do sinal do íon  $m/z = 28$  à linha de base indicava o fim da etapa de adsorção e, após a estabilização desse sinal, o frasco de Dewar era retirado e um pico positivo, referente à dessorção do  $\text{N}_2$  da amostra, era observado. Tal procedimento foi realizado em triplicata. Posteriormente, voltou-se a injetar pulsos de  $\text{N}_2$  para verificar se estes valores eram similares aos obtidos nos pulsos iniciais.

Um exemplo da forma de registro do sinal do íon  $m/z = 28$  obtido por espectrometria de massas nas etapas de injeções de pulsos de  $\text{N}_2$ , adsorção, dessorção e, novamente, pulsos de  $\text{N}_2$  é apresentado na Figura 3.4.

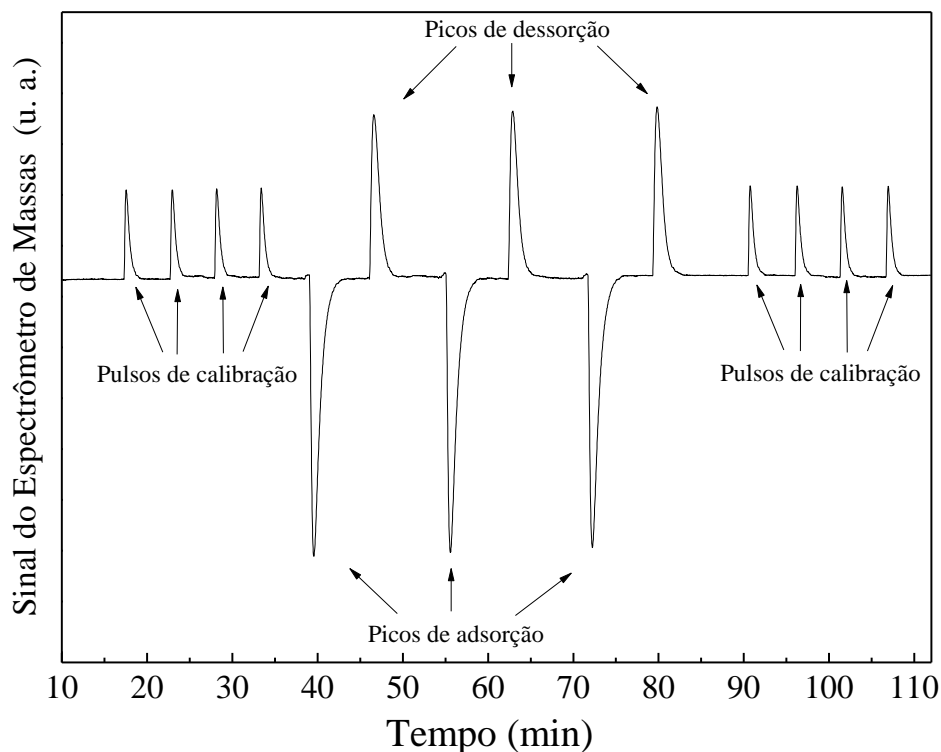


Figura 3.4 – Registro típico do sinal do íon  $m/z = 28$  durante o procedimento de determinação da área específica.

A quantidade  $N_2$  dessorvido foi calculada relacionando-se a área média dos pulsos de calibração com a área média dos picos de dessorção, segundo a Equação (3.1):

$$V_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} V_{cal} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde  $V_{des}$  é a quantidade de  $N_2$  dessorvidos,  $A_{des}$  é a média aritmética da área dos picos de dessorção,  $A_{cal}$  é a média aritmética da área dos pulsos de calibração e  $V_{cal}$  é a quantidade de  $N_2$  em cada um dos pulsos de calibração ( $V_{cal} = 107 \mu\text{mols}$ ).

A área específica da amostra em estudo pode então ser determinada através da Equação 3.2:

$$S_g (m^2 g^{-1}) = \frac{V_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \times \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde  $V_{des}$  é a quantidade de  $N_2$  desorvida e calculada pela equação (3.1),  $N_A$  é o número de Avogadro,  $A_{N_2}$  é a área de cobertura de uma molécula de  $N_2$  ( $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ ),  $m_{cat}$  é a massa do catalisador e, finalmente,  $P/P_0$  é a pressão parcial do  $N_2$  na mistura 30% (v/v)  $N_2/He$ .

Padrões com valores de área específica conhecida e previamente determinadas em um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010, foram empregados para avaliar a eficácia do método. Os valores de área específica encontrados para cada padrão são apresentados e descritos com maiores detalhes no Apêndice A.

### 3.2.3.2 Quimissorção de CO

Imediatamente após a medida de área específica, cada uma das amostras sintetizadas teve a sua quimissorção de CO quantificada através do método de pulsos à temperatura ambiente. TEIXEIRA DA SILVA (1994) constatou, através de estudos preliminares, que para carbetos de metais de transição a ordem de medida, *i.e.*, medida B.E.T. seguida de quimissorção de CO ou quimissorção de CO seguida de medida B.E.T., não influenciava nos valores obtidos.

Após a medida de área específica, a mistura 30% (v/v)  $N_2/He$  era trocada por He puro, enquanto que pelo amostrador da válvula de 6 vias se passava uma mistura 20% (v/v) CO/He. Através do posicionamento adequado da válvula de 6 vias pulsos da mistura de CO eram injetados na corrente de He ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) e o sinal correspondente ao íon  $m/z = 28$  (CO) era monitorado continuamente no espectrômetro de massas. O número de pulsos de CO injetados variou de amostra para amostra sendo adotado como critério de parada a constância da altura do pico de CO para pelo menos cinco injeções.

A forma de registro típico do sinal do íon  $m/z = 28$  (CO) durante uma análise de quimissorção de CO é apresentada na Figura 3.5.

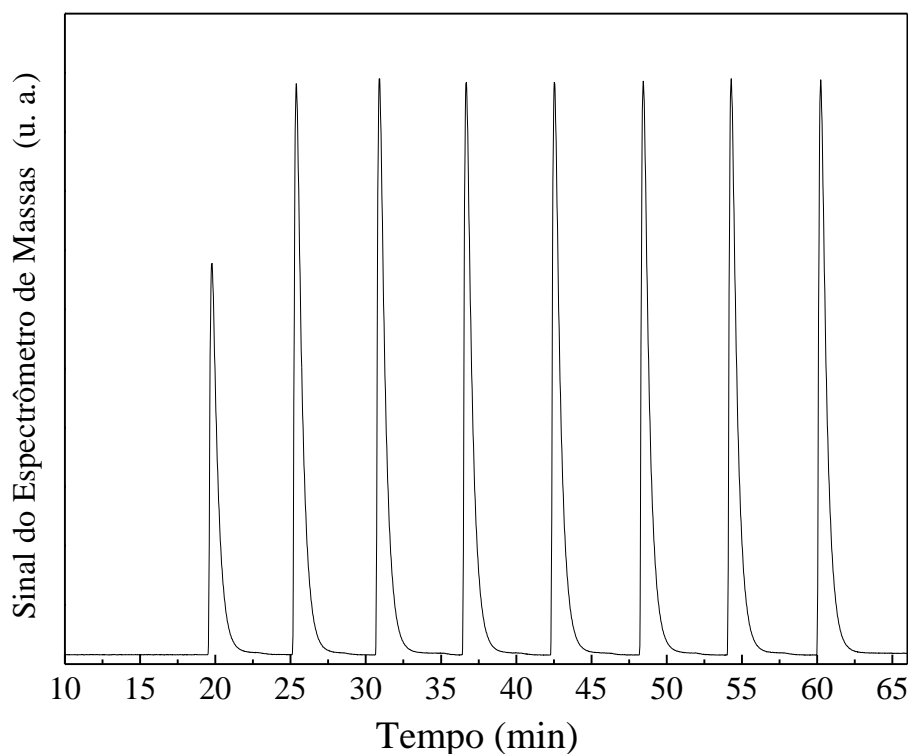


Figura 3.5 – Registro típico do sinal íon  $m/z = 28$  durante o procedimento de determinação da quimissorção de CO.

A quantidade total de CO quimissorvida era calculada relacionando-se a área sob o pico de cada um dos pulsos de CO às áreas constantes para cada consumo de CO nulo, através da Equação 3.3:

$$CO_{Total} = 21,4 \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left( 1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right) \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde 21,4 é a quantidade de CO (micromols) em cada pulso,  $A_i$  é a área de cada um dos pulsos de injeção,  $A_{cte}$  é a área dos pulsos para um consumo nulo de CO e  $N_{inj}$  é o número total de injeções.

A validação desta metodologia foi efetuada através da sua aplicação a amostras padrão cuja capacidade de quimissorção era conhecida, conforme apresentado no Apêndice A.

### 3.2.3.3 Dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO)

Ao final da análise de quimissorção de CO, e ainda a temperatura ambiente, a vazão de He enviada ao reator foi elevada para 100 mL min<sup>-1</sup>. Feito isso, o sistema permanecia nessa configuração até que todos os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados durante a TPD, m/z = 28 (CO) e m/z = 44 (CO<sub>2</sub>), atingissem o menor valor possível. Em seguida, iniciou-se o aquecimento até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sendo o tempo suficiente para que os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornassem à linha de base.

### 3.2.3.4 Difractometria de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetros Rigaku, modelos DMAX-2500 e Miniflex empregando diferentes condições de análise, conforme sumarizado na Tabela 3.1. As medidas para ambos difratômetros foram realizadas à temperatura ambiente (≈ 22 °C) empregando-se a radiação K<sub>α</sub> do cobre (λ=1.5488 Å).

Tabela 3.1 – Equipamentos e condições utilizadas nas medidas de difração de raios-X.

Equipamento	Modelo	Corrente (mA)	Voltagem (kV)	Monocromador
Rigaku	Miniflex	15	30	Não
Rigaku	DMAX-2500	20	40	Sim

O intervalo angular entre 10 e 145° foi varrido com passos de 0,05°, utilizando um tempo de contagem de 1 ou 2 segundos por passo. O tamanho dos cristalitos foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 3.4) (CULLITY, 1978).

$$L_c = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

onde k é o fator de forma da partícula (0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda utilizado 1,5488 Å, θ é o ângulo de difração escolhido, dado em radianos. O

parâmetro  $\beta$  é largura a meia altura do pico de maior intensidade (*FWHM* – full width at half maximum). A identificação de todos os materiais foi realizada utilizando-se o *software* JADE e por comparação dos difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*)

A partir dos dados experimentais, foi realizada a análise de refinamento pelo método de Rietveld (RIETVELD, 1969) utilizando-se o *software FullProf Suite*<sup>®</sup> e interface gráfica WinPLOTR. De uma forma sucinta, pode-se dizer que esse refinamento é feito de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Sob tais circunstâncias diz-se que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real. Tal ajuste é feito ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_y$ , dada pela Equação 3.5, em que  $w_i = \frac{1}{Y_{obs}}$ ;  $Y_{obs}$  = intensidade observada no enésimo passo;  $Y_{cal}$  = intensidade calculada no enésimo passo.

$$S_y = \sum w_i (Y_{obs} - Y_{cal})^2 \quad (\text{Eq. 3.5})$$

### 3.2.3.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi empregada para auxiliar na identificação de fases carbonosas. As análises foram realizadas na região entre 900 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para identificar a possível formação das bandas D e G. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um equipamento Jobin-Yvon HR-UV800 equipado com um microscópio OLIMPUS modelo BX41 com objetivas de 10x/50x/100x e filtro D2. Este equipamento utiliza como fonte de iluminação um laser He/Ne (632 nm) e possui um detector de condutividade térmica resfriado a  $-70^\circ\text{C}$



### **3.2.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)**

Os espectros no infravermelho dos reagentes de partida e de amostras sintetizadas foram obtidos utilizando-se um espectrômetro da Perkin Elmer, Spectrum 100 FTIR, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  no modo transmitância. Antes das análises, as amostras, sob a forma de pastilhas de KBr, foram secas a 100 °C para remover umidade.

### **3.2.3.7 Termogravimetria (ATG)**

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando-se um equipamento Rigaku, modelo TG8120. Os termogramas foram obtidos com taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , sob corrente de hélio (50 mL  $\text{min}^{-1}$ ), desde a temperatura ambiente até a temperatura final desejada.

### **3.2.3.8 Análise Elementar (CHNS)**

A determinação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das diferentes amostras foi realizada em um equipamento da marca LECO (modelo, Truspec Micro). A análise consistia em pesar-se cerca de 20 mg de amostra em uma cápsula de prata, a qual era inserida em um tubo de combustão através do qual fluía uma corrente de hélio. Quando as amostras entram no tubo, a corrente de hélio é momentaneamente enriquecida com oxigênio puro e ocorre a combustão instantânea e completa.

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. 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.

### 3.2.3.9 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram feitas no Laboratório de Reatores, Cinética e Catálise (RECAT) da Universidade Federal Fluminense (UFF) utilizando-se um equipamento da marca Thermo Scientific (modelo, ESCALAB 250) com radiação  $AlK\alpha$ . Anteriormente às análises de XPS, as amostras foram sintetizadas *ex situ*. As amostras foram sintetizadas utilizando-se um reator de quartzo com uma válvula de 3 vias na entrada e outra de 2 vias na saída. A foto do reator em questão é apresentada na Figura 3.6. Ao final da síntese, o forno era removido para que o sistema fosse resfriado até a temperatura ambiente. Feito isso, o reator era isolado pela colocação das válvulas na posição *bypass*. Em seguida, as amostras obtidas *ex situ* eram retiradas do reator sem que houvesse qualquer contato com a atmosfera utilizando i-octano e essas amostras eram então armazenadas em frascos para posteriormente serem transferidas para o porta amostra e analisadas. Os espectros foram tratados utilizando a função gaussiana-lorenziana obtido pelo pacote computacional CasaXPS.



Figura 3.6 – Reator utilizado para síntese das amostras empregadas nas análises de XPS.

### 3.2.4 Cálculos Teóricos - Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade, DFT, foi utilizada como ferramenta para auxiliar na elucidação da provável estrutura da amostra Nb150-4. As estruturas para os cálculos de DFT foram gerados utilizando o programa Molden, enquanto que os cálculos foram realizados empregando-se o programa Gamess 08

(SCHMIDT *et al.*, 1993). Esta parte do trabalho foi realizada em colaboração com o Departamento de Físico-Química no Instituto de Química da UFRJ.

### 3.2.5 Testes Catalíticos

#### 3.2.5.1 Unidade de hidrodessulfurização

A unidade de avaliação catalítica está representada esquematicamente na Figura 3.7.

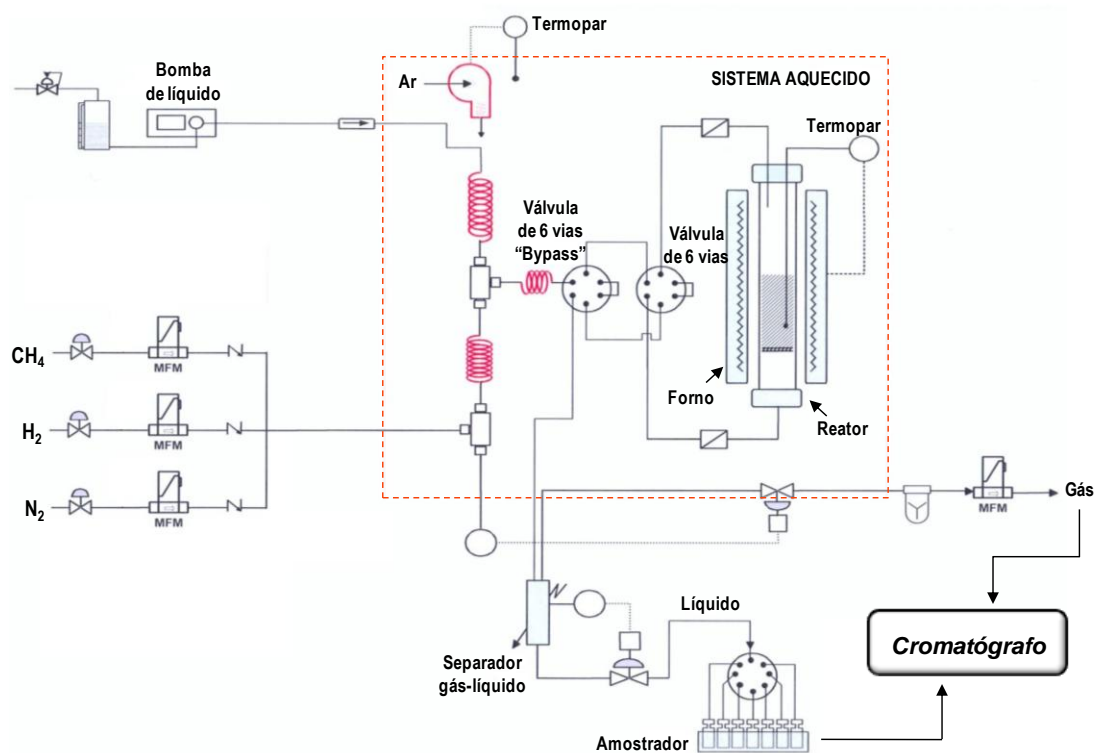


Figura 3.7 – Esquema da unidade experimental de avaliação catalítica (Adaptada: Manual Microactivity Reference – PID Eng&Tech, 2007).

A unidade de testes catalíticos completamente automatizada (PID Eng&Tech) consiste em um reator tubular de leito gotejante (*trickle-bed*), com alimentação de reagentes no sentido descendente. Os líquidos empregados na reação foram armazenados em vasos de aço inox com capacidade de 1,5 L e são introduzidos na unidade através de uma bomba (Gilson, modelo 307 5SC) que permite o controle da vazão (0,01 a 5,0 mL min<sup>-1</sup>) e pressões de até 100 bar.

O controle de vazões de gases empregadas, a abertura e fechamento da porta da *hot box*, a ativação do *bypass*, o nível do líquido no condensador e a identificação dos alarmes foram acionados através da interface do sistema supervisorio (*touch screen*).

Os gases foram alimentados ao reator por meio de controladores de vazão (Bronkhorts, modelo F-211-FAC-11-V). A temperatura do reator e da caixa de aquecimento (*hot box*) foram controladas através de programadores de temperatura.

Depois de pré-aquecidos, os gases e os líquidos se misturaram através de uma válvula de 6 vias (Valco, modelo C6W), que permite enviar tal mistura ao reator, ou quando posicionada na posição *bypass*, isolar o reator.

O efluente do reator foi direcionado um separador gás-líquido que opera a alta pressão. Um controlador de nível acoplado ao sistema permitia a retirada de líquido a partir de um volume máximo especificado. O controle de pressão foi realizado através de um sensor que se encontra diretamente conectado a uma válvula micrométrica reguladora na linha de saída de gás com precisão de 0,2 bar.

### **3.2.5.2 Reação de hidrodessulfurização**

#### **3.2.5.2.1 Metodologia de carregamento do reator de leito gotejante**

O preparo do leito catalítico foi realizado da seguinte maneira:

- O catalisador obtido *ex situ* (conforme descrito na Seção 3.2.3.9) foi transferido para o reator tubular vazio. Antes, sobre a placa porosa pertencente ao reator, foi colocada uma fina camada de lã de quartzo para garantir que nenhum sólido passaria pela mesma e para facilitar a limpeza do reator, garantindo que o catalisador não ficaria aderido à placa após o uso;
- Cobriu-se o leito com uma pequena camada de lã de quartzo a fim de permitir que o mesmo se mantivesse fixo durante todo o experimento;

- O reator foi preenchido com SiC, a fim de manter a temperatura uniforme ao longo de todo o comprimento do reator e também minimizar o espaço vazio dentro do sistema;
- Finalmente adiciona-se ao sistema uma terceira camada de lã de quartzo, para evitar possíveis entupimentos de válvulas de conexões.

A Figura 3.8 ilustra o preenchimento do reator.

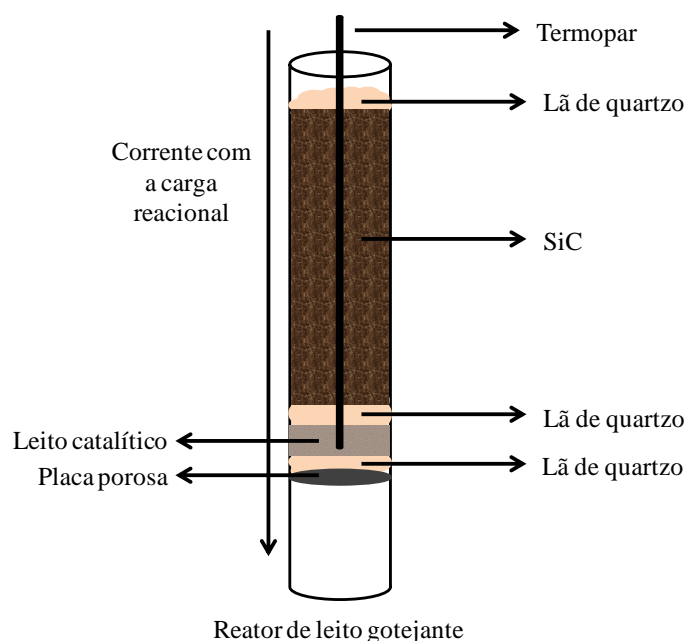


Figura 3.8 – Esquema representativo do preenchimento do reator de leito gotejante.

O reator de leito gotejante (*trickle-bed*) utilizado na avaliação catalítica é um tipo de reator trifásico onde sua função essencial é o contato entre as fases (BOELHOUWER, 2001). Em reatores desse tipo, o gás e o líquido escoam concorrentemente em fluxo descendente ao longo de um leito fixo de partículas de catalisador. Nesse tipo de sistema, dependendo das vazões de gás e líquido, diferentes regimes de escoamento podem ser obtidos (FROMENT, 1979).

Nesse sentido, para evitar uma má distribuição de fluxo, o que pode ocasionar em um molhamento incompleto em algumas partes do leito e conseqüentemente uma redução na conversão e rendimento, determinaram-se as condições de modo que a

operação obedecesse ao regime de escoamento do tipo *trickle flow*, conforme mostrado no Apêndice B.

#### 3.2.5.2.2 Testes de pressão

Esta etapa somente é realizada após o reator estar devidamente preenchido e conectado à unidade de testes catalíticos. Submete-se a unidade a um teste realizado com valor de pressão 20% acima da pressão de trabalho. O teste é considerado eficaz quando se obtém uma diminuição de pressão de nitrogênio de no máximo 1,0 bar durante 3 horas de teste após o total fechamento do sistema e pela ausência de vazamento.

#### 3.2.5.2.3 Testes catalíticos

Anteriormente à avaliação catalítica, cada amostra foi sintetizada *ex situ* utilizando-se o reator mostrado na Figura 3.6 e em seguida transferido para o reator de leito gotejante, porém utilizando hexadecano ao invés de i-octano. No caso da amostra 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esta foi sintetizada *in situ* conforme descrito no Apêndice C.

Após a realização do teste de vazamento iniciava-se a alimentação da carga reacional a qual era composta de 3400 ppm de S (dibenzotiofeno, DBT) diluídos em hexadecano. Em seguida, esperava-se que o reator estivesse totalmente preenchido pela fase líquida, o que era feito pela visualização de gotejamento constante à saída do separador gás-líquido. Em média eram necessários de 5 a 6 horas para que essa condição fosse atingida. Depois disso, a unidade era pressurizada até a pressão desejada; em seguida as temperaturas da linha e do reator eram levadas até as condições de reação, e esperavam-se em média 5 horas. Somente após este período, inicia-se a contagem do tempo zero de reação. Os produtos líquidos foram recolhidos em um amostrador, em média a cada 1 hora, em seguida selados, sendo posteriormente injetados no cromatógrafo.

As condições empregadas nos testes catalíticos são listadas a seguir:

- Temperatura: 370 °C;
- Pressão: 31 bar;
- Massa de catalisador: De modo a se ter o mesmo número de sítios ativos;
- Relação H<sub>2</sub>/carga (v/v): 1800;
- Concentração de enxofre (S): 3400 ppm.

Para análise dos efeitos de compostos nitrogenados na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno, foram utilizadas as concentrações de 25, 50 e 100 ppm de N (quinolina) na carga contendo 3400 ppm de S (dibenzotiofeno).

#### 3.2.5.2.4 Análises cromatográficas

Os produtos líquidos foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás (Varian, modelo CP-3800). O detector empregado foi do tipo ionização de chama. Para injeção das amostras líquidas foi utilizado um injetor automático (Varian, modelo CP-8400) onde foi programada a injeção de uma alíquota de 0,5 µL de cada amostra. Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar (Varian, FactorFour VF-5ht) com 30 m de comprimento; 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de filme. Como gás de arraste foi utilizado He com uma vazão de 2,5 mL min<sup>-1</sup>. Durante as análises das amostras líquidas o detector do tipo ionização de chama foi mantido a 350 °C e o injetor a 270 °C. Um cromatograma típico do reagente e produtos de reação é apresentado no Apêndice D.

Com a finalidade de identificar cada um dos reagentes e seus principais produtos originados da reação de DBT padrões comerciais de bifenil, ciclohexilbenzeno, dicitlohexil foram diluídos em hexadecano e injetados a fim de determinar seus tempos de retenção. Posteriormente foram construídas curvas de calibração variando-se a concentração de cada um destes padrões em hexadecano para que os mesmos pudessem ser devidamente quantificados (Apêndice D). Através dessas curvas de calibração foi possível determinar a concentração do reagente e dos produtos de reação.

A conversão do DBT foi calculada utilizando a Equação 3.6:

$$X_{DBT}(\%) = \left( \frac{C_{DBT0} - C_{DBT}}{C_{DBT0}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde  $C_{DBT0}$  e  $C_{DBT}$  são as concentrações de DBT na carga e no efluente do reator, respectivamente.

Os rendimentos dos produtos foram calculados com base na concentração inicial dos reagentes sulfurado (DBT), de acordo com a Equação 3.7:

$$R_i(\%) = \left( \frac{C_i}{C_{DBT0}} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 3.7})$$

onde  $C_i$  é a concentração de um determinado produto de reação.

Os cálculos de TOF (Turnover Frequency) foram feitos utilizando-se a Equação 3.8.

$$TOF(S^{-1}) = \frac{F_{DBT0} \times (-\ln(1 - X_{DBT}))}{W \times Q_{CO}} \quad (\text{Eq. 3.8})$$

onde  $F_{DBT0}$  é a vazão molar de dibenzotiofeno na carga alimentada ( $\mu\text{mol s}^{-1}$ ),  $X_{DBT}$  é a conversão do dibenzotiofeno (considerando reator integral),  $W$  é a massa de catalisador (g) e  $Q_{CO}$  é a quimissorção de CO do catalisador ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ).



## Capítulo 4 Resultados e Discussões

### 4.1 TENTATIVAS PRELIMINARES DE SÍNTESE DO CARBETO DE NIÓBIO VIA ROTA DA GUANIDINA

Com base na patente de SHERIF (1995), fez-se uma primeira tentativa de síntese do carbeto de nióbio (NbC), empregando-se a metodologia descrita na Seção 3.2.2, porém utilizando um sal de nióbio ao invés de um de tungstênio. Essa síntese consistiu, sucintamente, em se promover a reação do estado sólido entre os sais precursores (carbonato de guanidina e complexo amoniacal de nióbio), por 12 horas a 150 °C, em estufa aerada. Entretanto, antes da etapa de decomposição propriamente dita, foi acrescentada uma etapa de pré-decomposição a 400 °C por 4 horas visando eliminar o excesso de matéria orgânica e inorgânica proveniente dos reagentes, conforme já mencionado na Seção 3.2.2.2. Nessa primeira tentativa de síntese empregou-se uma razão molar entre guanidina e nióbio igual a 3 (Gu/Nb = 3).

Posteriormente, as amostras foram decompostas, sob corrente de hélio (100 mL min<sup>-1</sup>), desde a temperatura ambiente até às temperaturas finais de 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 e 800 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Atingida a temperatura final desejada, o sistema foi mantido nessa condição por um período de 2 horas. Uma vez terminado o período isotérmico a temperatura foi baixada para a ambiente, sendo então o material passivado conforme descrito na Seção 3.2.2.3.

A codificação das amostras obtidas após a decomposição seguiu a forma geral NbT-R-t, onde T representa a temperatura final de decomposição, R a razão molar guanidina/nióbio utilizada e t o tempo isotérmico na temperatura final de decomposição. Por exemplo, o código Nb650-3-2 refere-se à amostra obtida após a decomposição a 650 °C empregando uma razão molar guanidina para nióbio de 3 por um período de 2 horas.

As amostras obtidas após a passivação foram analisadas por difração de raios-X, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.1.

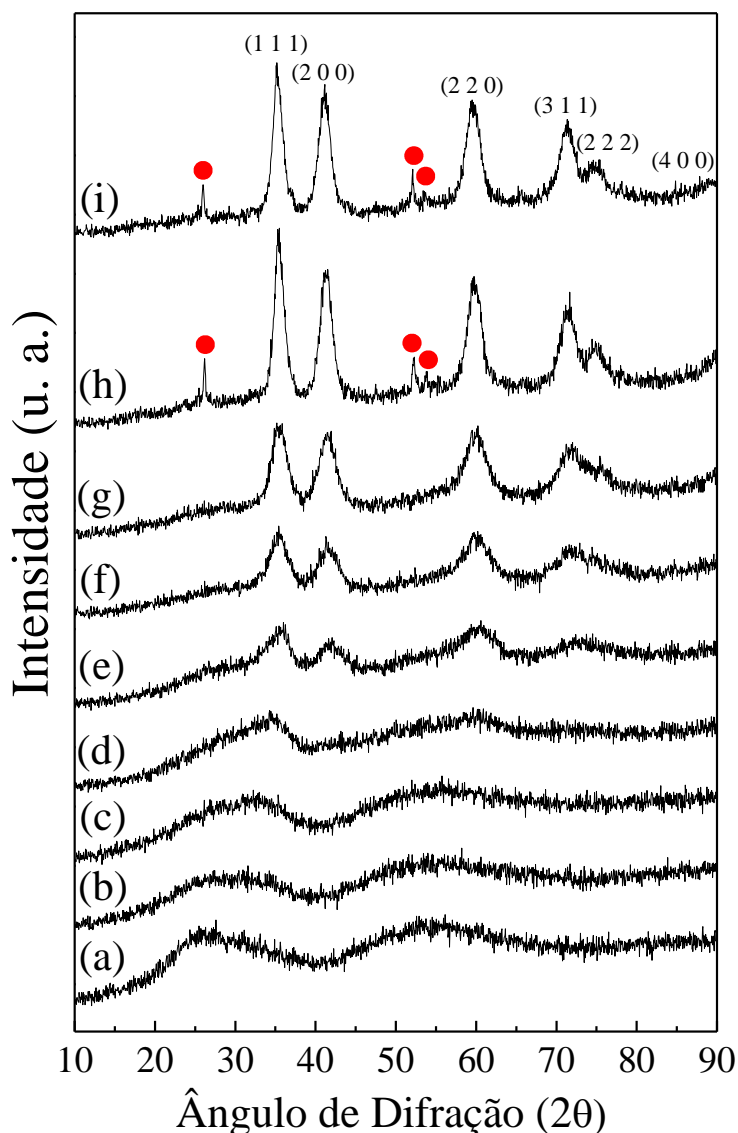


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-3 (a), Nb450-3-2 (b), Nb500-3-2 (c), Nb550-3-2 (d), Nb600-3-2 (e), Nb650-3-2 (f), Nb700-3-2 (g), Nb750-3-2 (h) e Nb800-3-2 (i). Fase (●) NbO<sub>2</sub> JCPDS09-0235.

Conforme se pode observar na Figura 4.1, o aumento da temperatura final de decomposição aumenta consideravelmente a intensidade das reflexões sugerindo um maior ordenamento da estrutura, conduzindo a um aumento gradativo em sua cristalinidade. Nota-se que a partir de 600 °C (Figura 4.1e), já se tem indícios da formação de um composto com reflexões características de estruturas com simetria *cfc*,

assinalados com seus respectivos planos cristalográficos, embora ainda apresentando uma estrutura predominantemente amorfa e pouco cristalina.

É importante observar que as amostras obtidas em temperaturas de decomposição superiores a 750 °C (Figura 4.1h) apresentaram a presença de uma fase indesejada, identificada como NbO<sub>2</sub>, o que indica que, nas condições de síntese empregadas, o produto obtido é uma mistura ao invés de composto puro.

Na Tabela 4.1 apresenta-se o tamanho dos cristais das amostras da Figura 4.1 obtido após tratamento dos diversos difratogramas de raios-X. O tamanho médio dos cristalitos das amostras foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer e assumindo a partícula como sendo esférica. Neste caso, o pico referente ao plano cristalográfico (111) foi escolhido para os cálculos e fez-se um ajuste gaussiano para eliminação dos sinais correspondentes aos ruídos.

Tabela 4.1 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios-X para a amostra Nb400-3 após decomposição em diferentes temperaturas.

Amostra	FWHM (°)	L <sub>c</sub> (nm)
Nb600-3-2	3,182 (208)	2,8 (3)
Nb650-3-2	2,574 (98)	3,4 (2)
Nb700-3-2	2,010 (61)	4,2 (2)
Nb750-3-2	1,444 (29)	5,8 (2)
Nb800-3-2	1,364 (33)	6,1 (2)

FWHM = Largura a meia altura do pico de maior intensidade, L<sub>c</sub> = Tamanho de cristalitos. Os erros envolvidos nos cálculos das propriedades referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

A Tabela 4.1 mostra que houve um aumento do tamanho dos cristalitos em função do aumento da temperatura de decomposição do precursor Nb400-3. Estes resultados são atribuídos ao fato de que o aumento da temperatura fornece uma maior energia para o crescimento dos cristalitos e/ou partículas resultando em um aumento do seu estado de aglomeração devido à coalescência dos cristais do sistema. A ausência de picos de difração bem definidos nos difratogramas obtidos para as amostras

decompostas em temperaturas abaixo de 600 °C não permitiu calcular o tamanho de cristalitos.

A presença da fase NbO<sub>2</sub> observada em temperaturas de decomposição superiores a 750 °C pode estar relacionada ao fato de que nem todo carbono presente no precursor foi aproveitado, apesar de estar em excesso. Assim, de modo a se investigar essa suposição, aumentou-se a razão molar Gu/Nb de 3 para 4 a fim de se avaliar se, de fato, a formação da fase NbO<sub>2</sub> foi devido à insuficiência de carbono.

Uma série de experimentos foi efetuada empregando as mesmas condições de síntese que as utilizadas anteriormente, porém modificando-se a razão Gu/Nb de 3 para 4. Após a etapa de decomposição, as amostras foram passivadas, sendo, posteriormente, submetidas a análises de difração de raios-X. Os difratogramas das amostras obtidas para diferentes temperaturas de decomposição e empregando uma razão Gu/Nb igual a 4 são apresentados na Figura 4.2.

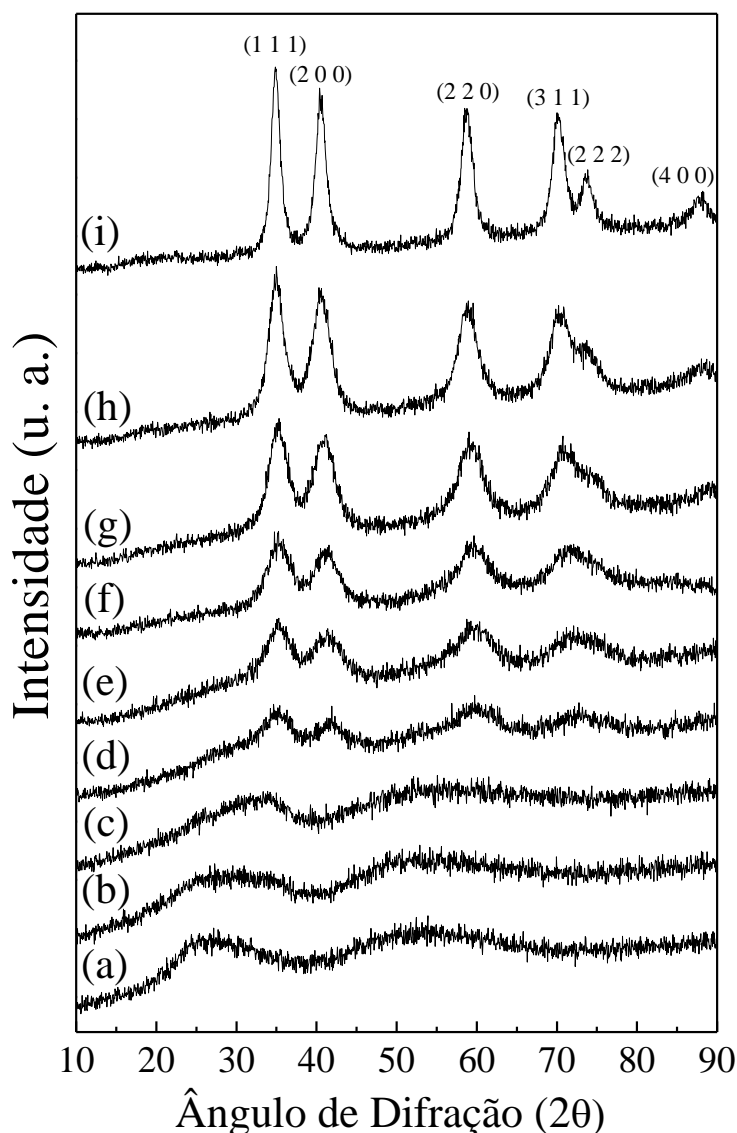


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-4 (a), Nb450-4-2 (b), Nb500-4-2 (c), Nb550-4-2 (d), Nb600-4-2 (e), Nb650-4-2 (f), Nb700-4-2 (g), Nb750-4-2 (h) e Nb800-4-2 (i).

A Figura 4.2 mostra que, acima de 750 °C (Figura 4.2h), o aumento da razão Gu/Nb de 3 para 4 conduziu à formação somente de uma fase cristalina, conforme se pode observar através da ausência de picos de difração da fase NbO<sub>2</sub>. De fato, a principal diferença existente entre os difratogramas de raios-X das amostras com Gu/Nb = 3/1 (Figura 4.1) e Gu/Nb = 4 (Figura 4.2) é aquela relacionada à presença da fase NbO<sub>2</sub>. A Figura 4.2 também mostra que a 550 °C (Figura 4.2d) já há indícios da formação de um composto com um padrão de difração típico de estruturas do tipo *cfc*,

enquanto que nos experimentos empregando uma razão  $\text{Gu/Nb} = 3$  a formação dessa estrutura se iniciou somente a partir de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 4.1e).

Por outro lado, os valores de tamanho de cristalito obtidos para o sistema com razão  $\text{Gu/Nb}$  igual a 4 apresentam comportamento semelhante àqueles obtidos com a razão molar  $\text{Gu/Nb} = 3$ , onde há um aumento nos valores de tamanho de cristalito em função da elevação da temperatura de decomposição, conforme é mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios X para a amostra Nb400-4 após decomposição em diferentes temperaturas.

Amostra	FWHM ( $^\circ$ )	$L_c$ (nm)
Nb600-4-2	3, <u>209</u> (146)	2, <u>6</u> (3)
Nb650-4-2	2, <u>868</u> (110)	2, <u>9</u> (2)
Nb700-4-2	2, <u>241</u> (59)	3, <u>5</u> (2)
Nb750-4-2	2, <u>072</u> (39)	4, <u>1</u> (2)
Nb800-4-2	1, <u>311</u> (22)	6, <u>4</u> (2)

FWHM = Largura a meia altura do pico de maior intensidade,  $L_c$  = Tamanho de cristalitos. Os erros envolvidos nos cálculos das propriedades referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

Experimentos adicionais empregando uma razão molar  $\text{Gu/Nb} = 5$  também foram efetuados visando a avaliar a influência da razão  $\text{Gu/Nb}$  na obtenção da fase NbC. As amostras obtidas em diferentes temperaturas de decomposição foram passivadas e posteriormente estudadas por difração de raios-X, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.3.

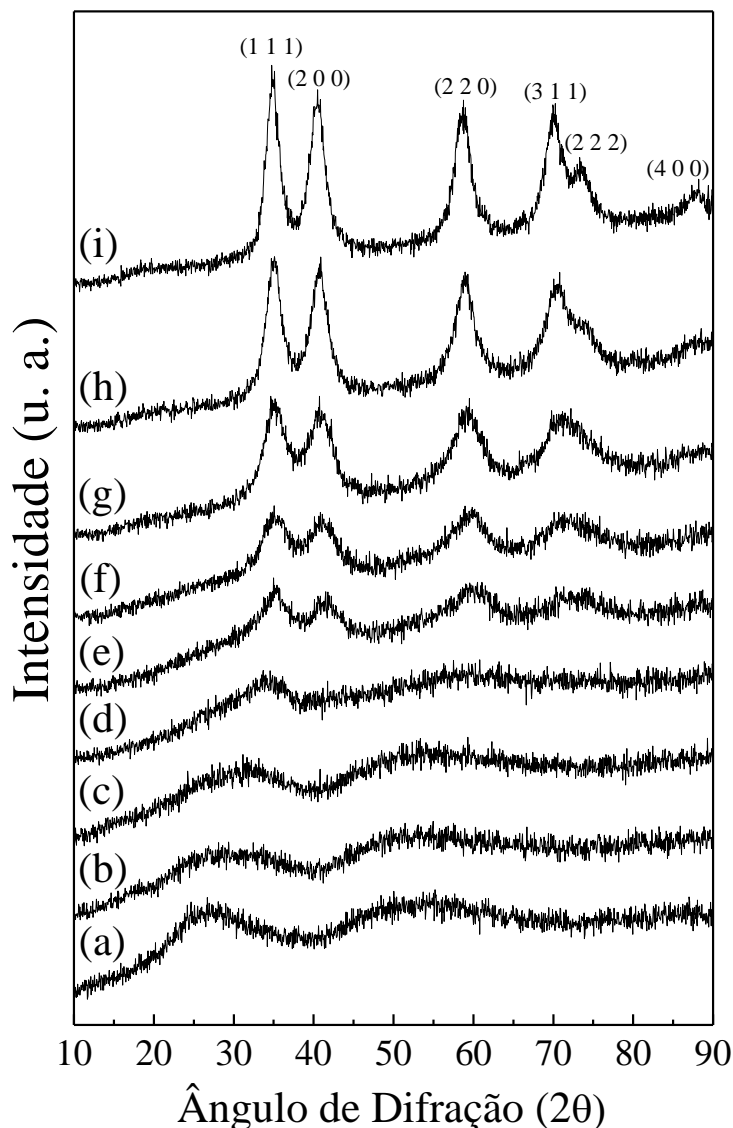


Figura 4.3 – Difratoogramas de raios-X das amostras decompostas a diferentes temperaturas na forma passivada: Nb400-5 (a), Nb450-5-2 (b), Nb500-5-2 (c), Nb550-5-2 (d), Nb600-5-2 (e), Nb650-5-2 (f), Nb700-5-2 (g), Nb750-5-2 (h) e Nb800-5-2 (i).

Novamente observa-se que não houve a formação da fase NbO<sub>2</sub> e a amostra apresentou picos de difração característicos da estruturas do tipo *cfc*. No entanto, a Figura 4.3 também mostra que, de forma semelhante ao observado na Figura 4.1, a formação de um composto com reflexões típicas de estruturas do tipo *cfc* tem início apenas a partir de 600 °C (Figura 4.3e).

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos após tratamento dos dados de difração de raios-X para o sistema com razão molar Gu/Nb igual a 5. De forma

semelhante aos casos anteriores, foi observado um aumento do tamanho dos cristalitos em função do aumento da temperatura de decomposição.

Tabela 4.3 – Tamanho de cristalitos obtidos pelo tratamento de dados de difração de raios-X para a amostra Nb400-5 após decomposição em diferentes temperaturas.

Amostra	FWHM (°)	L <sub>c</sub> (nm)
Nb600-5-2	3, <u>127</u> (178)	2, <u>4</u> (3)
Nb650-5-2	3, <u>225</u> (153)	2, <u>6</u> (2)
Nb700-5-2	2, <u>657</u> (89)	3, <u>3</u> (2)
Nb750-5-2	2, <u>062</u> (45)	4, <u>1</u> (2)
Nb800-5-2	1, <u>850</u> (37)	4, <u>5</u> (2)

FWHM = Largura a meia altura do pico de maior intensidade, L<sub>c</sub> = Tamanho de cristalitos. Os erros envolvidos nos cálculos das propriedades referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

De modo a verificar se a temperatura empregada na reação do estado sólido (RES) entre o carbonato de guanidina e complexo amoniacal de nióbio afeta a natureza cristalográfica dos produtos obtidos, outros experimentos foram efetuados empregando-se temperaturas de 140 e 160 °C utilizando como base as decomposições a 650 e 800 °C. Os difratogramas das amostras obtidas após decomposição dos produtos obtidos por reação do estado sólido a 140 e 160 °C são apresentados na Figura 4.4 e, para fins de comparação, também é mostrado o difratograma da amostra decomposta nas mesmas temperaturas, porém originado do produto obtido por reação do estado sólido a 150 °C.



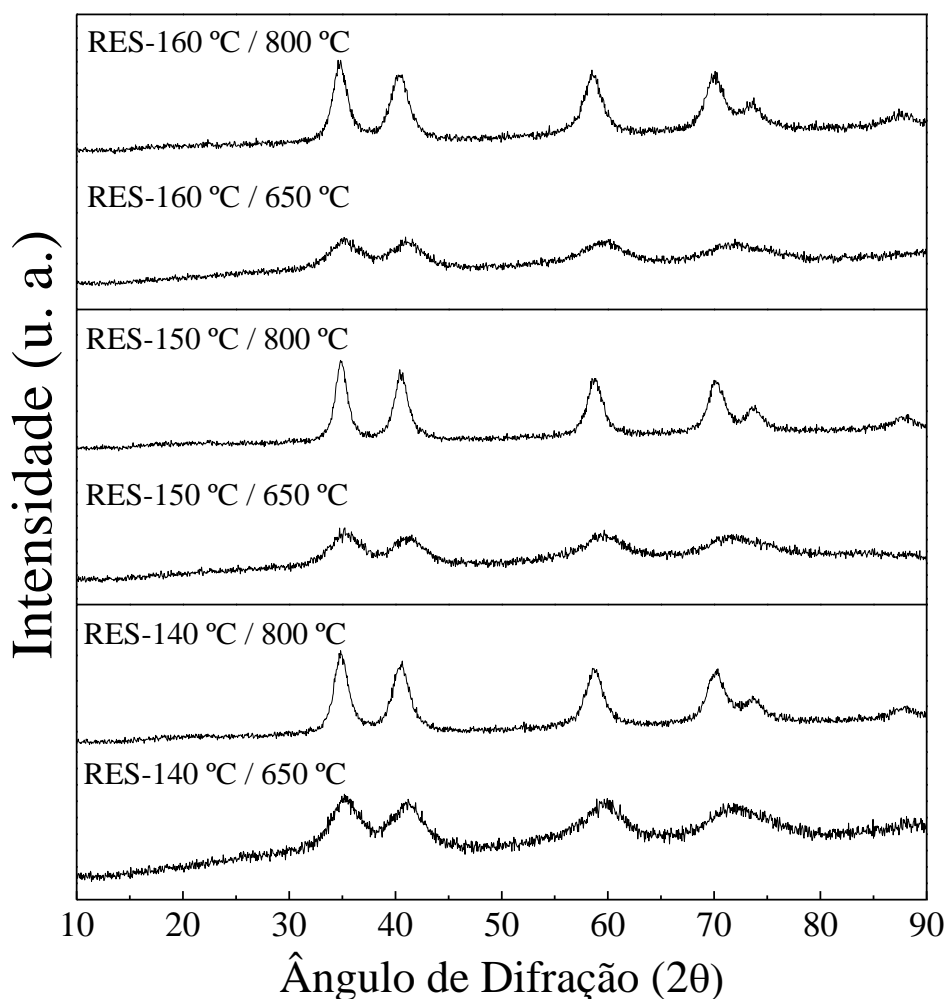


Figura 4.4 – Difratogramas de raios-X após decomposição a 650 e 800 °C da amostra Nb400-4 obtida por reação do estado sólido a diferentes temperaturas.

Não foram verificadas mudanças significativas na estrutura dos produtos obtidos na decomposição das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas, uma vez que os difratogramas obtidos foram idênticos.

A fim de se avaliar o efeito do tempo de decomposição sobre a natureza das fases, o precursor com razão molar  $\text{Gu/Nb} = 4$  foi decomposto termicamente a 600 °C empregando-se diferentes tempos de decomposição, sendo os difratogramas dos produtos obtidos apresentados na Figura 4.5 e comparados com aquele obtido para a amostra decomposta por 2 horas.

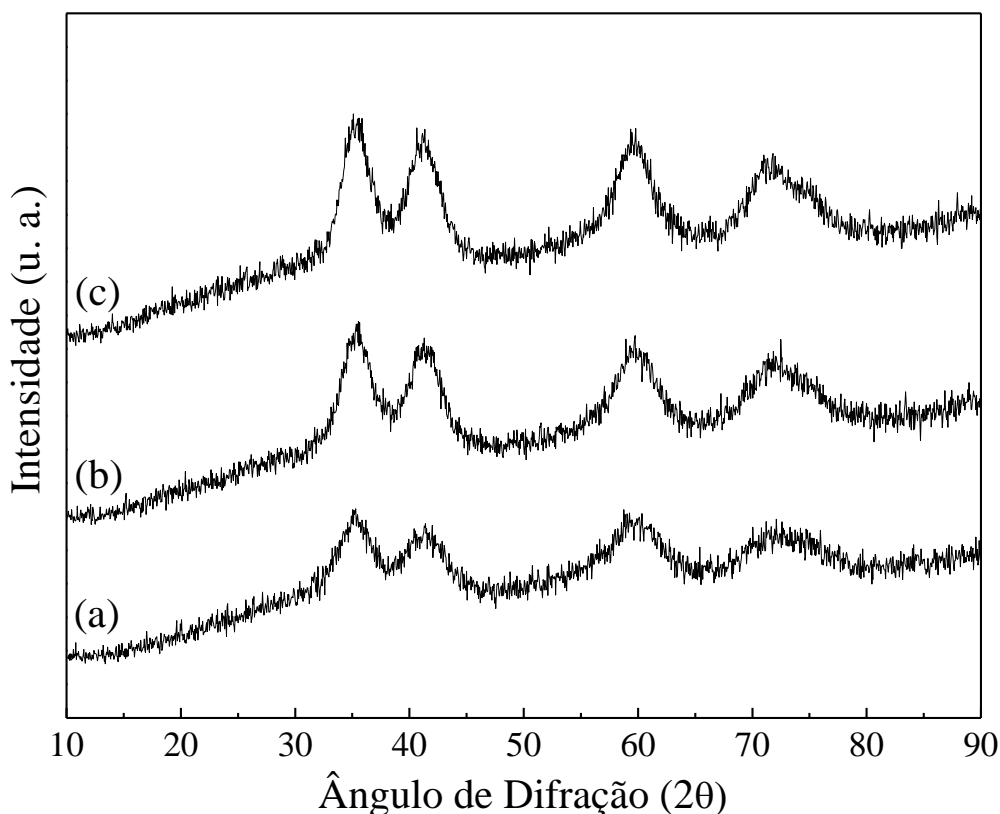


Figura 4.5 – Difratoformas de raios-X na forma passivada da amostra Nb400-4 após decomposição a 600 °C empregando diferentes tempos de decomposição: 2 horas (a), 8 horas (b) e 16 horas (c).

Os resultados mostram que não houve nenhuma modificação estrutural significativa com a variação do tempo de decomposição, indicando que, nas condições avaliadas, esse parâmetro não interfere na natureza da fase obtida ao final da decomposição. O único efeito observado é um aumento na intensidade dos picos de difração do produto obtido ao final da decomposição.

Outra informação importante obtida a respeito desses sistemas foi a de que após a decomposição das amostras houve uma considerável perda de massa proveniente da matéria orgânica e inorgânica oriunda dos reagentes carbonato de guanidina e complexo amoniacal de nióbio, mesmo a amostra tendo sido submetida a uma pré-decomposição a 400 °C, conforme foi descrito na Seção 3.2.2.2. Na Figura 4.6 apresenta-se a perda de massa das amostras sintetizadas com diferentes razões molares Gu/Nb em função da temperatura de decomposição.

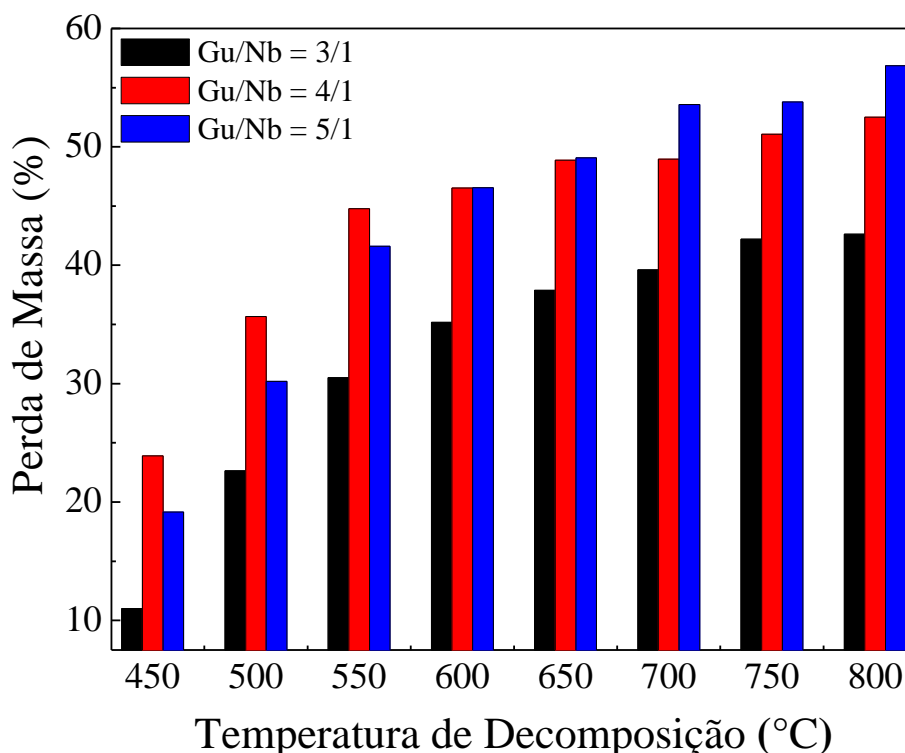


Figura 4.6 – Perda de massa total após a decomposição em patamar isotérmico, por 2 horas, para as amostras com diferentes razões Gu/Nb.

#### 4.1.1 Discussão

Os resultados de DRX obtidos na primeira tentativa de síntese do carbeto de nióbio, empregando uma razão molar Gu/Nb igual a 3, revelaram a presença de uma fase indesejada de NbO<sub>2</sub> em temperaturas de decomposição superiores a 750 °C (Figura 4.1). Assumindo que o tempo isotérmico empregado na síntese das amostras, que foi de 2 horas, seja suficiente para a sua completa carburação, esperava-se que houvesse a formação da fase NbC pura, conforme os resultados obtidos por SHERIF (1995) para o carbeto de tungstênio, W<sub>2</sub>C, empregando uma metodologia semelhante.

São duas as possíveis causas que podem explicar os resultados obtidos. A primeira seria que a passivação efetuada após a síntese não foi efetiva, conduzido a uma oxidação parcial das amostras após a sua exposição à atmosfera. No entanto, o tempo de passivação empregado nos experimentos (> 12 horas) foi longo o suficiente para

garantir a formação de uma camada de óxido superficial que evita a oxidação mássica das amostras. Assim, esta hipótese pode ser descartada.

A outra hipótese seria que a razão molar guanidina/nióbio (Gu/Nb) utilizada nessa primeira tentativa de síntese, isto é, 3, foi baixa e isso poderia conduzir à formação de óxidos ou subóxidos, em função do baixo aproveitamento do carbono disponível para formação do carbeto de nióbio. Nos experimentos realizados empregado maiores razões Gu/Nb, isto é, 4 e 5, houve a formação de uma estrutura com reflexões características de estruturas com simetria *cfc* pura sem a presença da fase NbO<sub>2</sub>, indicando que o aproveitamento do carbono em excesso é maior quando utiliza-se maiores quantidades de carbonato de guanidina, fazendo com que essa explicação seja a mais provável.

SHERIF (1995) sintetizou o carbeto de tungstênio e, segundo o autor, para a síntese W<sub>2</sub>C devem ser empregadas razões molares Gu/W iguais ou superiores a 3, sendo 3 a razão ideal a ser utilizada. No entanto, não é explicado o motivo da preferência pela razão molar Gu/W = 3 em detrimento de razões superiores, mas o autor relata que a utilização de razões inferiores leva à formação de fases secundárias. Entretanto, no presente trabalho foi observado que a razão molar Gu/Nb = 3 leva à formação de uma fase indesejada identificada como sendo NbO<sub>2</sub> (Figura 4.1) provavelmente devido ao fato de que a quantidade aproveitada de carbono presente no precursor foi insuficiente, apesar de estar em excesso, para formar um composto com simetria *cfc* puro.

Com base nos resultados obtidos (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3), há evidências de que a razão molar Gu/Nb = 4 conduz à obtenção de um composto puro e em menores temperaturas quando comparada com as razões molares 3 e 5, respectivamente. A ausência da fase NbO<sub>2</sub> e formação de uma estrutura com reflexões características de estrutura com simetria *cfc* e a menores temperaturas é indicativo de que a razão molar Gu/Nb = 4 foi a melhor entre as avaliadas nesta etapa do trabalho. Por esse motivo, optou-se por prosseguir as análises de caracterização apenas com as amostras obtidas empregando-se essa razão.

Pelo fato de carbeto e nitreto de nióbio possuírem uma mesma estrutura cristalográfica, tipo *cfcc*, e a distância das ligações do Nb-C (4,47 Å, JCPDS38-1364) e Nb-N (4,39 Å, JCPDS38-1155) serem muito próximas entre si, não é possível afirmar, a partir dos difratogramas apresentados (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3), se houve formação da fase NbN ou NbC nos experimentos conduzidos nessas primeiras tentativas de síntese.

No entanto, a primeira suspeita recai sobre a formação prioritária de uma fase nitreto, obviamente devido à maior disponibilidade de nitrogênio no meio reacional já que na guanidina a relação molar carbono/nitrogênio é igual a 1/3. Outra informação importante é a de que durante a decomposição do precursor há a formação de amônia (agente redutor) proveniente do excesso de sal de guanidina ( $\text{GUA} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ ). Entretanto, é preciso identificar por que razão ocorreria a formação de uma fase preferencial do nitreto em detrimento a uma fase do carbeto, ou até mesmo se houve a formação de uma fase carbonitreto de nióbio.

Conforme apresentado nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, o tamanho de cristalitos estimados empregando a equação de Scherrer para as amostras obtidas via rota da guanidina foram muito pequenos, embora estes cálculos tenham sido apenas uma estimativa do tamanho máximo de cristalito caso as amostras sejam cristalinas (principalmente para as amostras decompostas abaixo de 750 °C). Outro aspecto interessante foi que o aumento da razão molar Gu/Nb conduziu a uma diminuição do tamanho de cristalito para as mesmas temperaturas de decomposição como apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Comparação entre os tamanhos de cristalitos das amostras com razão molar Gu/Nb de 3, 4 e 5 em diferentes temperaturas de decomposição.

Temperatura de decomposição (°C)	L <sub>c</sub> (3:1)	L <sub>c</sub> (4:1) (nm)	L <sub>c</sub> (5:1)
600	2,8 (3)	2,6 (3)	2,4 (3)
650	3,4 (2)	2,9 (2)	2,6 (2)
700	4,2 (2)	3,5 (2)	3,3 (2)
750	5,8 (2)	4,1 (2)	4,1 (2)
800	6,1 (2)	6,4 (2)	4,5 (2)

L<sub>c</sub> = Tamanho de cristalitos. Os erros envolvidos nos cálculos das propriedades referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

Ao calcular o tamanho de cristalito do NbC sintetizado pelo método de TPC, RAMANATHAN e OYAMA (1995) encontraram um valor de L<sub>c</sub> = 16 nm que conduziu a uma área específica de 42 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Em outro trabalho em que também se fazia uso do método de TPC, TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (1996) obtiveram um valor de L<sub>c</sub> = 30 nm que conduziu a uma área específica de 21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Em função dos valores estimados para o tamanho do cristalito obtidos neste trabalho e os reportados na literatura para o mesmo sistema, é plausível pensar que a metodologia empregada nesta Tese pode conduzir à obtenção de materiais com altos valores de área específica.

Conforme mostrado, Figura 4.4, a estrutura obtida para o produto final após decomposição a 650 e 800 °C não foi modificada de forma significativa quando se variou a temperatura de RES. De forma semelhante, a variação do tempo de decomposição não afetou a natureza cristalográfica do produto final, apesar de ter levado a um aumento na sua cristalinidade. Em função desses resultados, optou-se por continuar a síntese empregando a temperatura para a RES de 150 °C e um tempo de decomposição de 2 horas.

Quando se analisa os valores de perda de massa obtidos após cada decomposição, mostrados na Figura 4.6, observa-se que esses valores são muito elevados, considerando que as amostras passaram previamente por uma etapa de pré-decomposição a 400 °C por 4 horas, conforme será discutido mais detalhadamente nas próximas seções. Essa elevada perda de massa é provavelmente resultante da

considerável quantidade de água, íons oxalato e amônio que compõem o material precursor e que não foram totalmente eliminados na etapa de pré-decomposição.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR DO CARBETO DE NIÓBIO

Essa seção contempla um estudo experimental e teórico visando compreender as transformações ocorridas na reação do estado sólido (RES) entre o carbonato de guanidina e complexo amoniacal de nióbio, bem como a estrutura do precursor obtido após RES a 150 °C empregando uma razão molar guanidina/nióbio igual a 4 que na presente Tese foi codificado como sendo Nb150-4.

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos para o carbonato de guanidina, complexo amoniacal de nióbio e a amostra Nb150-4.

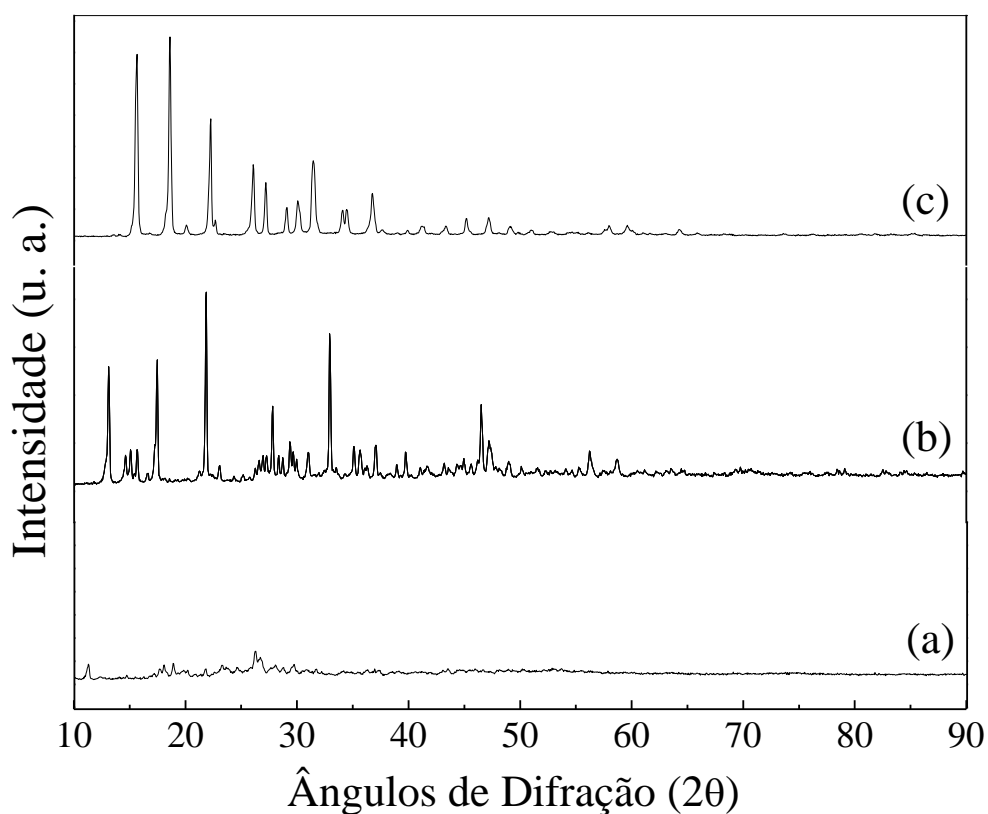
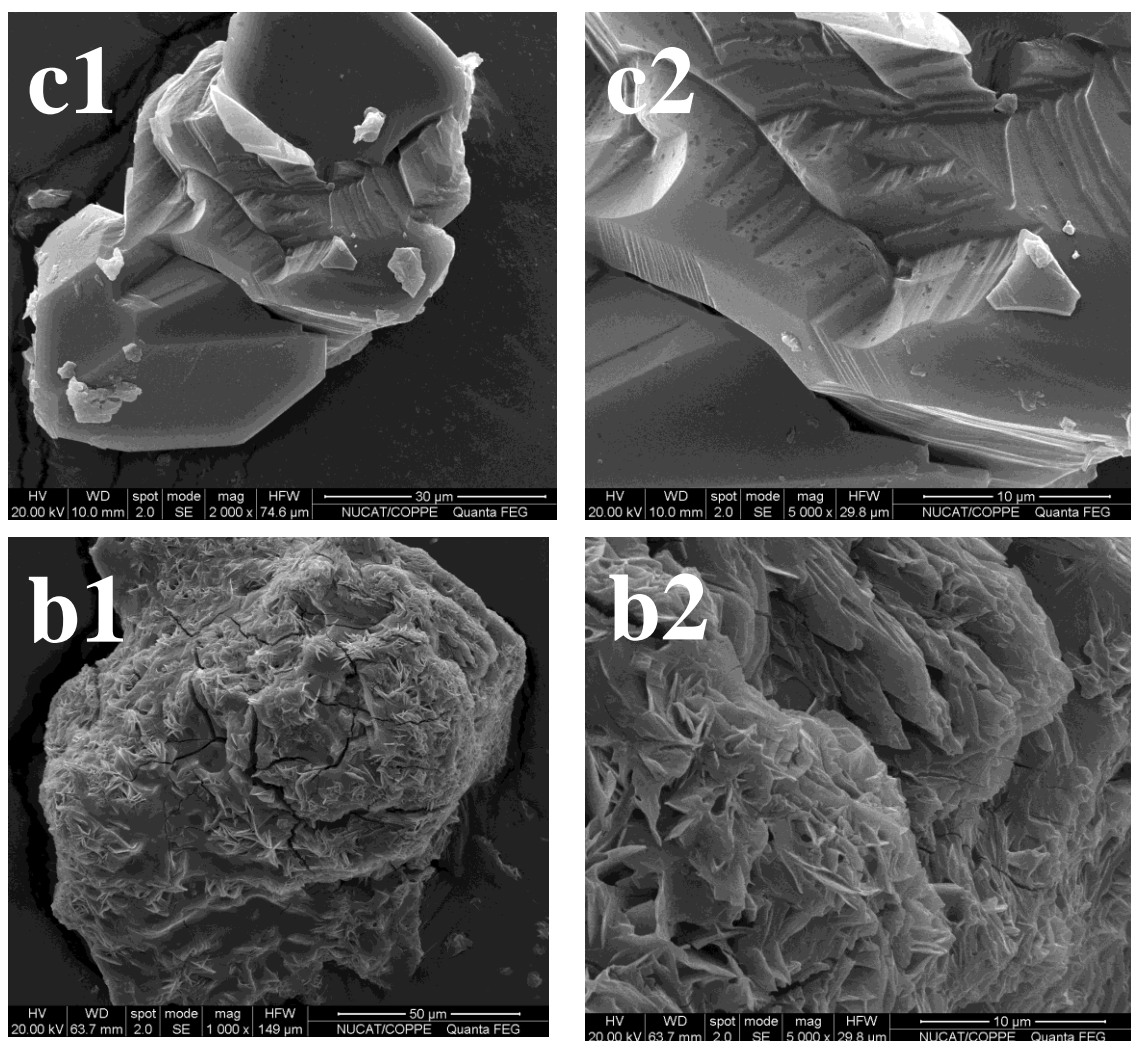


Figura 4.7 – Difratogramas de raios-X das amostras Nb150-4 (a), complexo amoniacal de nióbio (b), carbonato de guanidina (c).

A Figura 4.7 mostra que enquanto que a amostra Nb150-4 exibiu uma estrutura predominantemente amorfa, o complexo amoniacal de nióbio e o carbonato de guanidina apresentaram elevada cristalinidade e picos de difração bem definidos. Além disso, é importante observar que as difrações de baixa intensidade presentes no difratograma da amostra Nb150-4 não estão relacionadas a nenhuma das difrações características do complexo amoniacal de nióbio ou do carbonato de guanidina, o que sugere que a reação do estado sólido entre esses dois compostos levou à formação de um novo composto e não apenas de uma mistura física dos reagentes.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) visando observar possíveis mudanças na morfologia e microestrutura da amostra Nb150-4 em relação aos reagentes de partida. Na Figura 4.8 são apresentadas as características morfológicas representativas obtidas para a amostra Nb150-4, complexo amoniacal de nióbio e carbonato de guanidina.





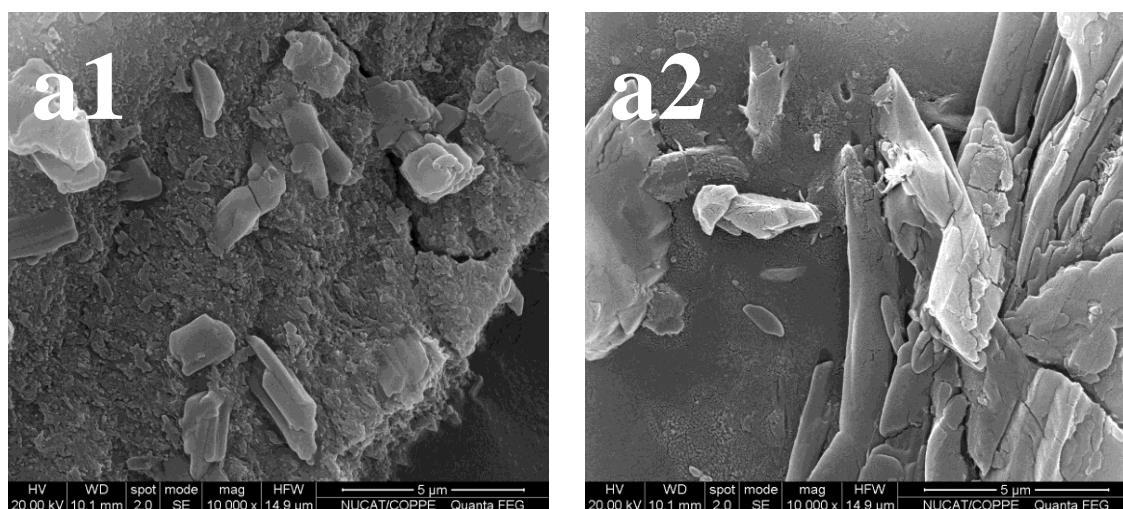


Figura 4.8 – Imagens de MEV representativas da morfologia das amostras Nb150-4 (a1, a2); complexo amoniacal de nióbio (b1, b2), carbonato de guanidina (c1, c2).

As micrografias obtidas para o carbonato de guanidina mostram uma estrutura superficial de aparência lisa e uniforme e com uma textura lamelar e bem regular. As micrografias também mostram que o carbonato de guanidina apresenta uma estrutura bem organizada, conforme pode ser observado por meio dos contornos do seu relevo estrutural.

Já as micrografias obtidas para o complexo amoniacal de nióbio apresentam uma morfologia não uniforme com algumas regiões lisas e outras com aglomerados que parecem agulhas possuindo tamanhos bastante heterogêneos e com formas bem irregulares. As imagens também mostram fendas às quais pode ser atribuída à saída de água ou amônia da amostra devido ao aquecimento provocado pelo feixe de elétrons incidentes.

A amostra Nb150-4 apresentou uma topologia bem irregular com regiões bem distintas para uma mesma partícula. Pode-se observar também que a amostra Nb150-4 não conserva nenhuma característica morfológica e de microestrutura semelhante às dos sais reagentes.

Uma outra técnica utilizada nesse estudo foi a análise termogravimétrica que fornece informações sobre a estabilidade térmica das amostras, além de auxiliar na

compreensão das transformações químicas que ocorrem quando a mesma é submetida a uma programação de temperatura. Esta análise ainda pode ser conclusiva em relação à formação de um novo composto obtido da reação do estado sólido entre o carbonato de guanidina e o complexo amoniacal de nióbio. Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentadas as análises termogravimétricas para o carbonato de guanidina e complexo amoniacal de nióbio.

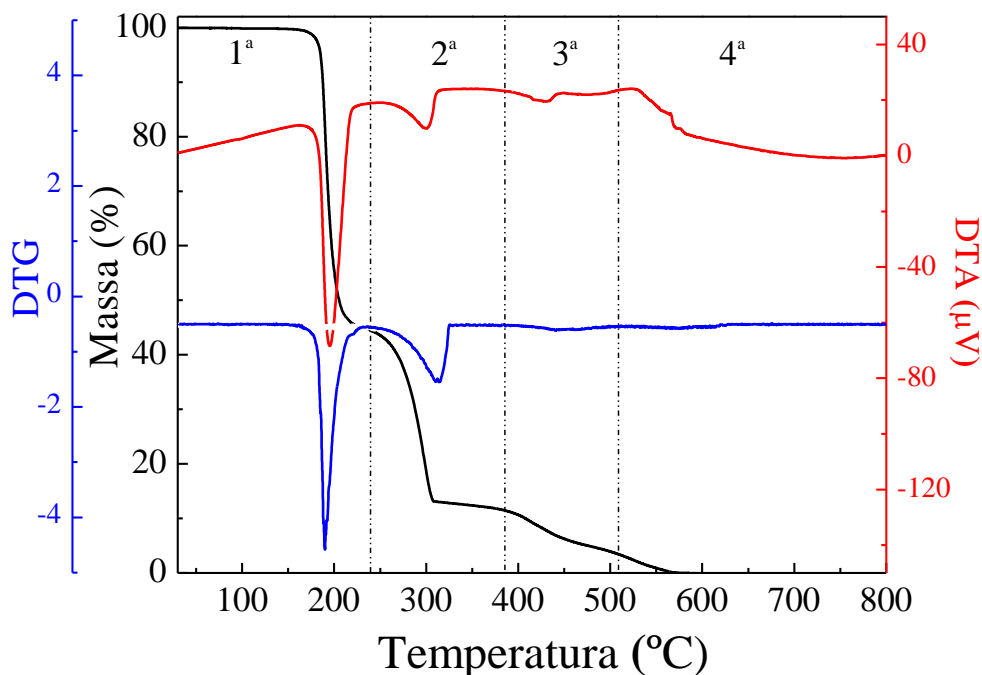


Figura 4.9 – Perfis de TG/DTG e DTA do carbonato de guanidina. Condições: He (50 mL min<sup>-1</sup>) taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

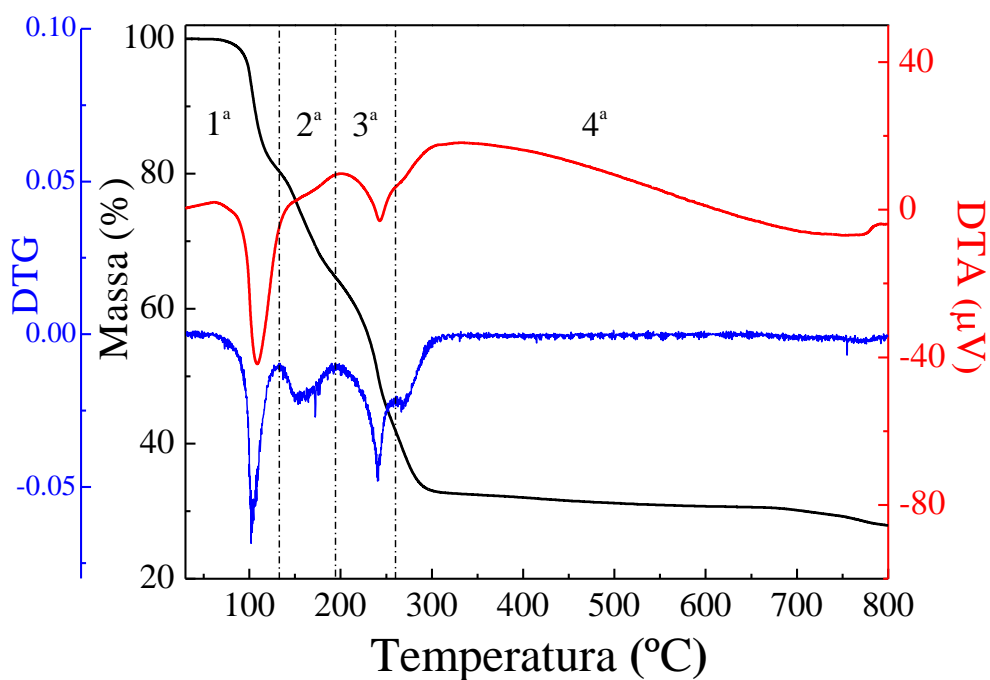


Figura 4.10 – Perfis de TG/DTG e DTA do complexo amoniacal de níbio. Condições: He ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Conforme se pode observar, pelas Figuras 4.9 e 4.10, para ambos os sais pode-se dividir os gráficos em 4 regiões, relacionadas aos eventos de perda de massa. As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram de forma resumida os resultados apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10. Outra informação obtida foi que ambos os sais reagentes exibiram, em todas as etapas de decomposição, picos característicos de fenômenos endotérmicos, conforme identificado pela análise térmica diferencial, DTA.

Tabela 4.5 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição do carbonato de guanidina.

Técnica	Característica do evento	Etapas da decomposição			
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>
TG/DTG	Temperatura inicial	162 °C	238 °C	361 °C	474 °C
	Temperatura final	228 °C	311 °C	467 °C	574 °C
	Temperatura de Maior Intensidade	189 °C	297 °C	420 °C	544 °C
	Variação de massa	54%	33%	7,8%	5%
DTA	Característica do pico	endo	endo	endo	endo

Observa-se, ao se analisar a Tabela 4.5, que na 1ª etapa deve ocorrer liberação de CO<sub>2</sub> e vapor d'água devido à decomposição do carbonato, processo esse fortemente endotérmico, enquanto que nas 2ª, 3ª e 4ª etapas, ocorre formação de vapores de melamina evoluindo para vapores, entre outros, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> atribuídos a decomposição da guanidina (EL-GAMEL *et al.*, 2008, GRAHEK e BUKOVEC, 1993).

Tabela 4.6 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição do complexo amoniacal de nióbio.

Técnica	Característica do evento	Etapas da decomposição			
		1ª	2ª	3ª	4ª
TG/DTG	Temperatura inicial	62 °C	133 °C	197 °C	261 °C
	Temperatura final	131 °C	190 °C	259 °C	317 °C
	Temperatura de Maior Intensidade	102 °C	171 °C	239 °C	267 °C
	Variação de massa	20%	15%	23%	10%
DTA	Característica do pico	endo	endo	endo	endo

Conforme é ilustrado na Tabela 4.6, entre 62 e 131 °C (1ª etapa) houve evaporação de parte da água de hidratação. No intervalo de 133 a 190 °C (2ª etapa) houve liberação de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>, o que corresponde à decomposição parcial dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e oxalato. Entre 197 e 317 °C (3ª e 4ª etapas) ocorreu perda de massa, correspondente à evolução da decomposição dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e oxalato e da água ligada à rede (MEDEIROS *et al.*, 2006).

Os resultados da análise termogravimétrica da amostra Nb150-4 são apresentados na Figura 4.11. De forma semelhante aos casos anteriores, o termograma pode ser dividido em 4 regiões sendo apresentado na Tabela 4.7 um resumo dos resultados obtidos. A primeira perda de massa (1ª etapa) ocorre entre 46 e 124 °C, provavelmente devido à eliminação de água presente na amostra. Entre 133 e 350 °C (2ª e 3ª etapas) a perda de massa está associada à liberação do NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>, conforme observado por espectrometria de massa. Este resultado é outra evidência direta da formação de um novo composto, uma vez que o perfil de decomposição exibido por essa amostra foi distinto dos apresentados pelos sais reagentes.

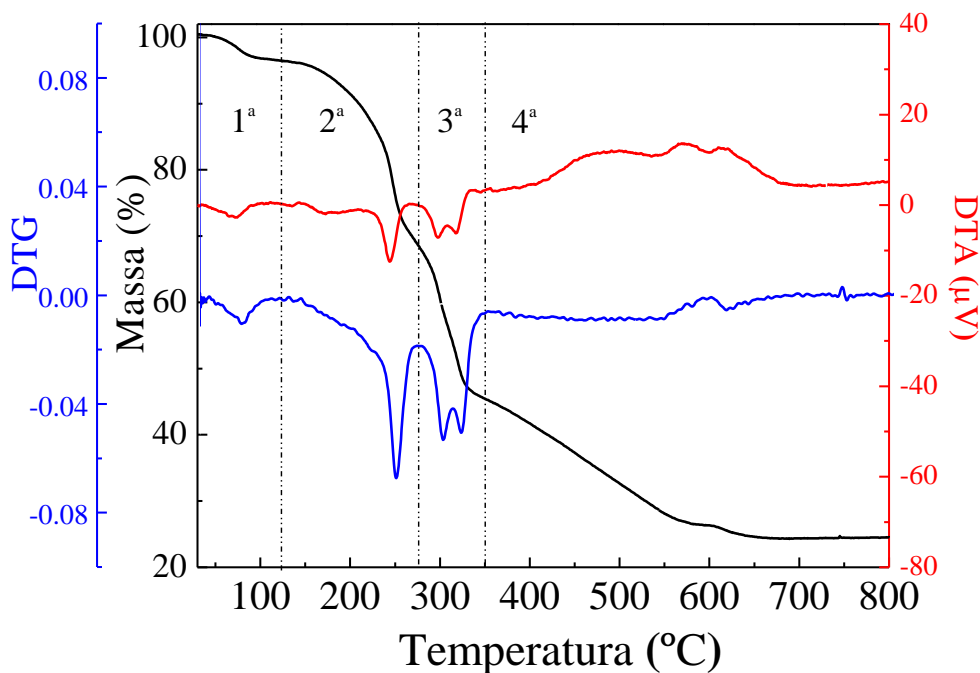


Figura 4.11 – Perfis de TG/DTG e DTA da amostra Nb150-4. Condições: He (50 mL min<sup>-1</sup>) taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 4.7 – Resultados das análises de TG/DTG e DTA da decomposição da amostra Nb150-4.

Técnica	Característica do evento	Etapas da decomposição			
		1 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>	3 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>
TG/DTG	Temperatura inicial	46 °C	133 °C	278 °C	351 °C
	Temperatura final	124 °C	276 °C	349 °C	662 °C
	Temperatura de Maior Intensidade	80 °C	251 °C	303 °C	662 °C
	Variação de massa	4%	28%	23,5%	20,5%
DTA	Característica do pico	endo	endo	endo	endo

Os espectros na região do infravermelho do Nb150-4, complexo amoniacal de nióbio e do carbonato de guanidina são apresentados na Figura 4.12.

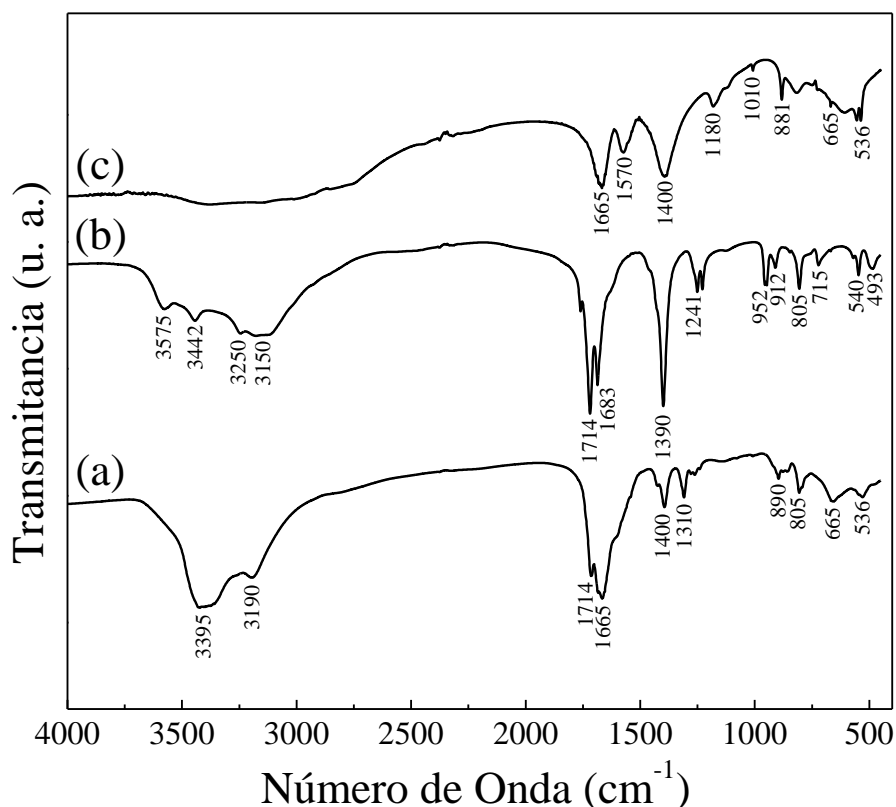


Figura 4.12 – Espectros de infravermelho das amostras Nb150-4 (a), complexo amoniacal de nióbio (b) e do carbonato de guanidina (c).

Observa-se, na Figura 4.12, que os espectros relativos ao carbonato de guanidina (Figura 4.12c) e amostra Nb150-4 (Figura 4.12a) apresentam bandas de absorção características das guanidinas localizadas na faixa 1689–1500  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C=N e deformação das ligações CNH e  $\text{NH}_2$  (COLTHUP *et al.*, 1990). Com efeito, sabe-se da literatura que os espectros de infravermelho dos sais de guanidina apresentam uma banda larga em torno de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao estiramento da ligação  $\text{NH}_2$  (El-GAMEL *et al.*, 2008). Além disso, observam-se também duas bandas localizadas em 1400 e 881  $\text{cm}^{-1}$  e que são atribuídas ao carbonato (MEDEIROS *et al.*, 2006).

O espectro do complexo amoniacal de nióbio (Figura 4.12b) apresenta modos de vibração bem característicos deste composto: bandas a 3250 e 3150  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento da ligação N–H; bandas a 1683 e 1714  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao modo  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; bandas a 1390  $\text{cm}^{-1}$  que são atribuídas à deformação angular da ligação N–H (nitrogênio-hidrogênio  $\nu(\text{N}-\text{H})$ ); bandas a 1241  $\text{cm}^{-1}$  relativas ao estiramento da ligação  $\nu(\text{C}-\text{O})$ ; e bandas a 493 e 540  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao modo

de absorção  $\nu(\text{Nb}-\text{O})$  (MEDEIROS *et al.*, 2006). A banda localizada em  $805\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à ligação  $\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  e outras duas em  $952$  e  $912\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao modo  $\nu(\text{Nb}=\text{O})$  (MEDEIROS *et al.*, 2006).

Além de apresentar modos de vibração característicos das guanidinas na faixa  $1689-1500\text{ cm}^{-1}$ , a amostra Nb150-4 também apresenta em seu espectro de IV modos de absorção  $\nu(\text{Nb}-\text{O})$  e deformação angular da ligação N-H característicos do complexo amoniacal de nióbio. É importante observar que existe uma banda em  $1310\text{ cm}^{-1}$  que é característica da amostra Nb150-4.

Finalmente, observa-se nos espectros da Figura 4.12 que todas as amostras apresentaram bandas largas na faixa  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  que provavelmente estão relacionadas ao estiramento da ligação O-H devido à presença de água.

Apesar dos resultados de DRX (Figura 4.7) e TG-DTA (Figura 4.11) sugerirem que houve a formação de um novo composto após a reação do estado sólido, a sua natureza é desconhecida e, por essa razão, a teoria do funcional de densidade (DFT) foi empregada para determiná-la.

A provável estrutura local da amostra Nb150-4 calculada por DFT foi obtida ligando-se inicialmente o átomo de nióbio a um ânion oxalato e um guanidínio por vez. A principal estrutura local gerada, Figura 4.13, possui carga total zero e multiplicidade 1, descrevendo corretamente o sistema.

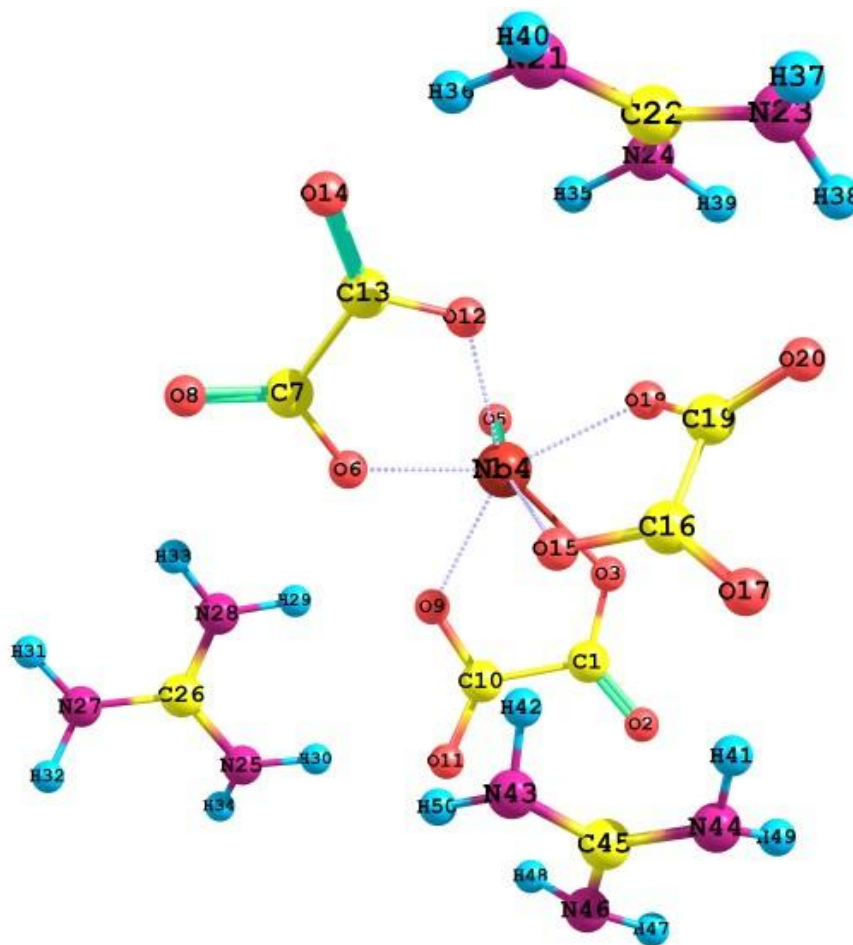


Figura 4.13 – Estrutura otimizada da amostra Nb150-4 (oxaloniobato de guanidina).

O ânion oxalato foi coordenado ao nióbio pelos dois átomos de oxigênio não protonados, que possuem um par de elétrons isolado e que formam uma ligação com o nióbio. Já no caso do guanidíneo, este foi disposto de modo a gerar uma interação intermolecular entre os hidrogênios presentes em sua estrutura e os oxigênios não coordenados ao nióbio.

Experimentos preliminares em atmosfera inerte revelaram que durante a decomposição da amostra Nb150-4 até 400 °C havia a formação de um sólido branco que foi identificado por DRX como sendo carbonato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . A formação deste composto durante a síntese poderia causar eventuais problemas de entupimento das linhas e válvulas à saída do reator e, por esse motivo, houve a necessidade de se realizar uma etapa de pré-decomposição da amostra Nb150-4 a 400 °C anteriormente às decomposições *in situ* em temperaturas mais elevadas. O tempo necessário de tratamento a 400 °C para eliminar todo o carbonato de amônio da



amostra Nb150-4 foi determinado por análise termogravimétrica, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.14.

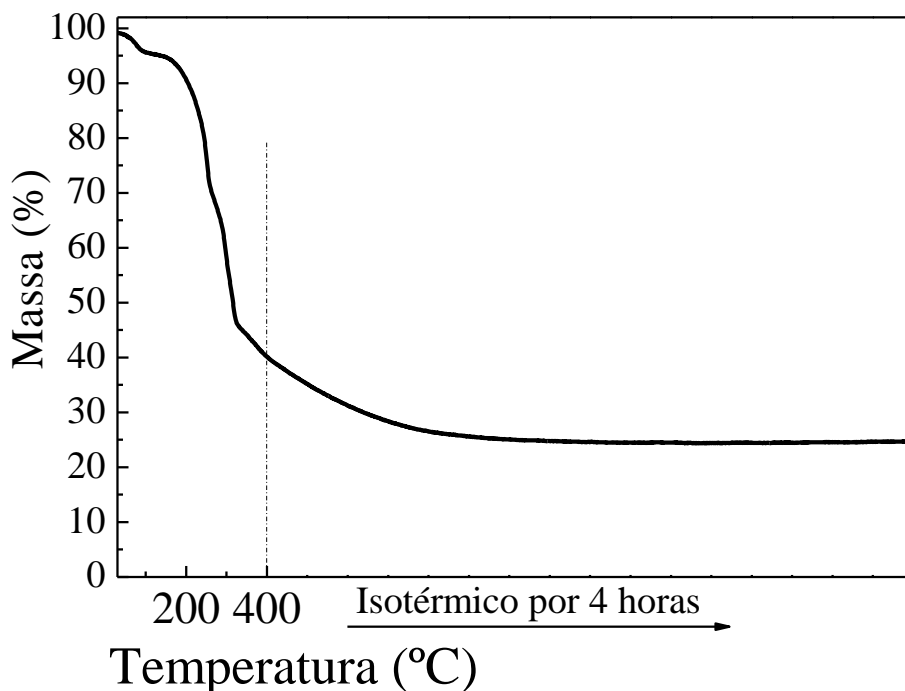


Figura 4.14 - Perfil de TG obtido na pré-decomposição da amostra Nb150-4.

O resultado de TG mostrou que houve uma considerável perda de massa ( $\approx 80\%$ ) decorrente da formação de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  identificados por espectrometria de massas *on line*. Quando esses gases saem do reator e são resfriados reagem entre si formando carbonato de amônio que se deposita nas linhas à saída do reator. A manutenção da temperatura a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 4 horas foi suficiente para completa estabilização do perfil de perda de massa em um patamar constante. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por DFT e IV, que sugerem que a amostra Nb150-4 possui em sua estrutura grupos oxalato e amino que se decompõem formando  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$ , respectivamente.

A fim de se investigar possíveis modificações estruturais ocorridas no precursor após a etapa de pré-decomposição, a amostra Nb400-4 foi submetida à análise de difração de raios-X e a Figura 4.15 mostra e compara o seu difratograma com o pertencente à amostra Nb150-4.

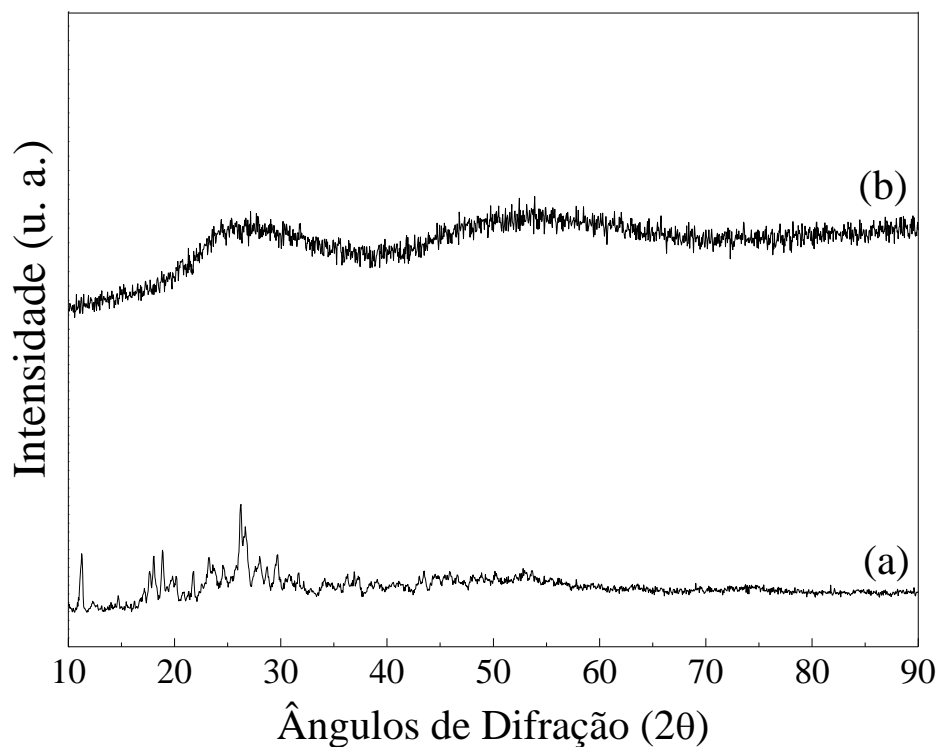


Figura 4.15 - Difratoogramas de raios-X das amostras Nb150-4 (a) e Nb400-4 (b).

Os resultados apresentados na Figura 4.15 indicam que a principal diferença entre os difratogramas da amostra Nb150-4 (Figura 4.15a) e Nb400-4 (Figura 4.15b) é aquela relacionada à maior amorfização da estrutura após a etapa de pré-decomposição a 400 °C por 4 horas.

A amostra Nb400-4 teve a sua morfologia e microestrutura estudadas por MEV. Os resultados são mostrados na Figura 4.16 e comparados com aqueles obtidos para a amostra Nb150-4.

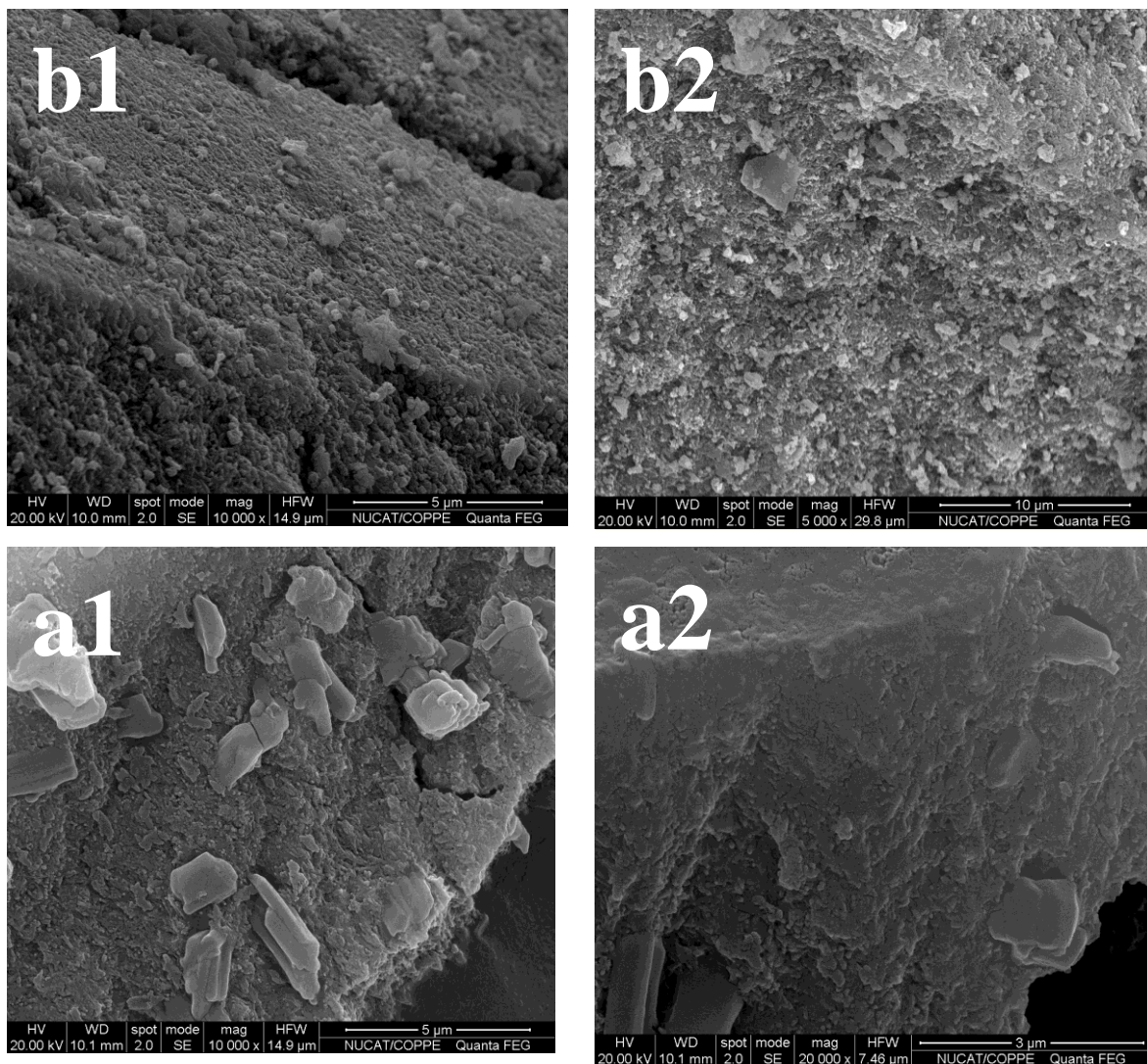


Figura 4.16 - Imagens de MEV representativas da morfologia das amostras Nb150-4 (a1, a2) e Nb400-4 (b1, b2).

A comparação das micrografias da amostra Nb400-4 (Figura 4.16a e 4.16b) com a amostra Nb150-4 (Figura 4.16c e 4.16d) revelou que ocorreram modificações microestruturais significativa após a etapa de pré-decomposição.

Outra análise utilizada para avaliar possíveis modificações estruturais ocorridas no precursor Nb150-4 foi a espectroscopia no infravermelho. Na Figura 4.17 é apresentado o espectro na região do infravermelho para a amostra Nb400-4. Nessa figura também é mostrado, para fins de comparação, o espectro da amostra Nb150-4.

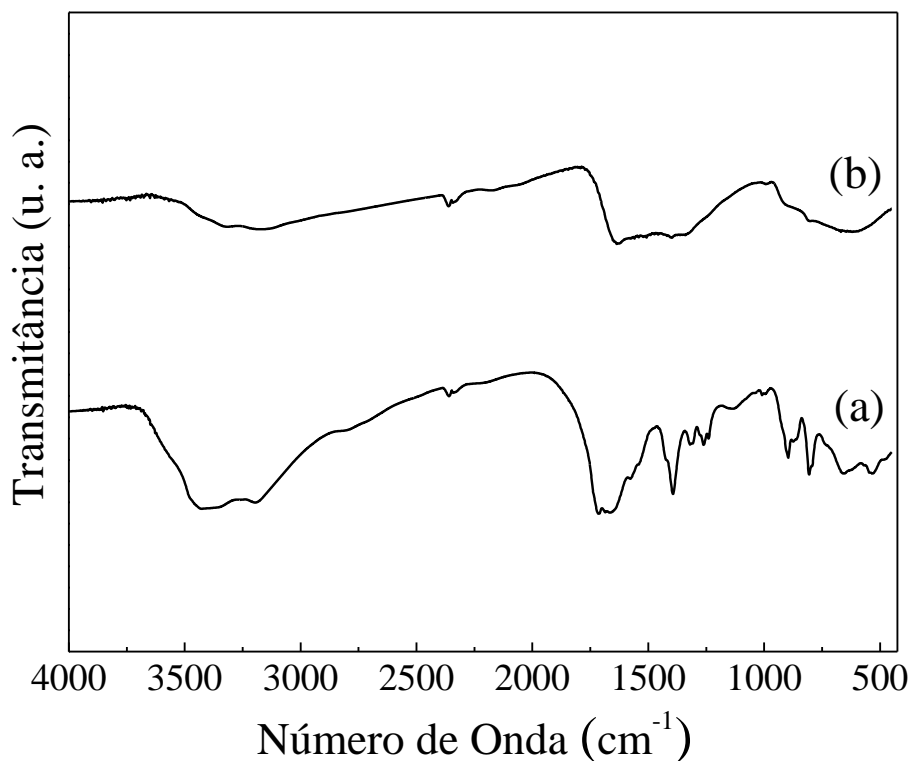


Figura 4.17 - Espectros de infravermelho das amostras Nb150-4 (a) e Nb400-4 (b).

Os resultados mostrados na Figura 4.17 revelam que a pré-decomposição empregada conduziu a mudanças significativas no espectro de infravermelho da amostra Nb150-4. A principal diferença existente entre os espectros da amostra Nb150-4 e a Nb400-4 é aquela relacionada à eliminação de H<sub>2</sub>O (3395 cm<sup>-1</sup>), NH<sub>3</sub> (1665–1500 cm<sup>-1</sup>) e CO<sub>2</sub> (1400 e 881 cm<sup>-1</sup>) após a etapa de pré-decomposição.

Os teores globais de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre das amostras Nb150-4 e Nb400-4 são apresentados na Tabela 4.8 e os resultados mostram uma pequena diminuição dos teores desses três primeiros elementos após a etapa de pré-decomposição a 400 °C por 4 horas.

Tabela 4.8 – Teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre das amostras Nb150-4 e Nb400-4.

Amostra	Teores mássicos (%)			
	Carbono	Nitrogênio	Hidrogênio	Enxofre
Nb150-4	21,3	27,7	3,3	0
Nb400-4	17,4	25,8	1,3	0

#### 4.2.1 Discussão

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.7 para o carbonato de guanidina, complexo amoniacal de nióbio e Nb150-4 mostram diferenças significativas. Enquanto que o carbonato de guanidina e o complexo amoniacal de nióbio apresentaram difratogramas característicos de materiais altamente cristalinos e com reflexões bem definidas, a amostra Nb150-4 apresentou-se amorfa e sem a presença de difrações dos materiais de partida. Este resultado sugere que a reação do estado sólido a 150 °C entre o carbonato de guanidina e o complexo amoniacal de nióbio de fato ocorreu e que um novo composto foi formado.

Os resultados da análise termogravimétrica tanto do carbonato de guanidina quanto do complexo amoniacal de nióbio, apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente, revelaram que esses compostos exibiram perfis de decomposição típicos para esses sais e estão em acordo com os reportados na literatura. Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 4.11 mostram que o perfil de decomposição obtido para a amostra Nb150-4 foi muito diferente daqueles exibidos pelos sais de partida, sugerindo que, em concordância com os resultados de DRX, houve modificações estruturais significativas após a reação do estado sólido.

Outra análise que reforça essa hipótese é a obtida por MEV (Figura 4.8). Observa-se que há diferenças morfológicas e de microestrutura significativas quando se compara o precursor (Nb150-4) com os sais de partida.

No entanto, pelo fato de esse composto não possuir natureza cristalográfica definida não foi possível, usando somente a técnica de DRX, especular-se sobre a sua estrutura. Por esse motivo, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada para se obter mais informações sobre a natureza e estrutura desse novo composto.

Os resultados apresentados na Figura 4.12 revelam que a amostra Nb150-4 exibiu bandas de absorção similares às aquelas apresentadas pelos sais reagentes. Há quatro possíveis explicações para esse resultado. A primeira seria a de que a reação entre os sais de partida ocorreu de forma incompleta havendo, portanto, material residual; a segunda de que existe um excesso dos sais reagentes; a terceira de que o

tratamento térmico a 150 °C por 12 horas conduziu à amorfização dos sais de partida e, finalmente, que houve a preservação de grupamentos funcionais dos sais de partida no novo composto formado.

As hipóteses de reação incompleta e excesso do reagente podem ser a princípio ser descartada, já que nesse caso os sais reagentes seriam necessariamente detectados por DRX. A hipótese de amorfização dos reagentes também pode ser descartada, pois em um experimento complementar onde os sais de partida foram aquecidos individualmente a 150 °C por 12 horas não se observou nenhuma modificação nos seus difratogramas de raios-X. Assim, a hipótese que considera que o novo composto formado preservou os grupos funcionais característicos dos sais reagentes deve ser a verdadeira.

Apesar dos resultados de DRX, TG-DTA e MEV sugerirem a formação de um novo composto, não foi possível identificar sua estrutura. Por essa razão, a teoria da funcional de densidade (DFT) foi empregada como ferramenta para a proposição de uma possível estrutura. A estrutura obtida por DFT (Figura 4.13) sugere que de fato houve a preservação dos grupos oxalato e amino dos reagentes no novo composto, o que está de acordo com os resultados de IV (Figura 4.12) e com a hipótese anteriormente levantada.

Como forma de validar a estrutura proposta para o Nb150-4, o seu espectro de infravermelho teórico foi calculado por DFT sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.18 e comparados com aquele obtido experimentalmente (Figura 4.12a).

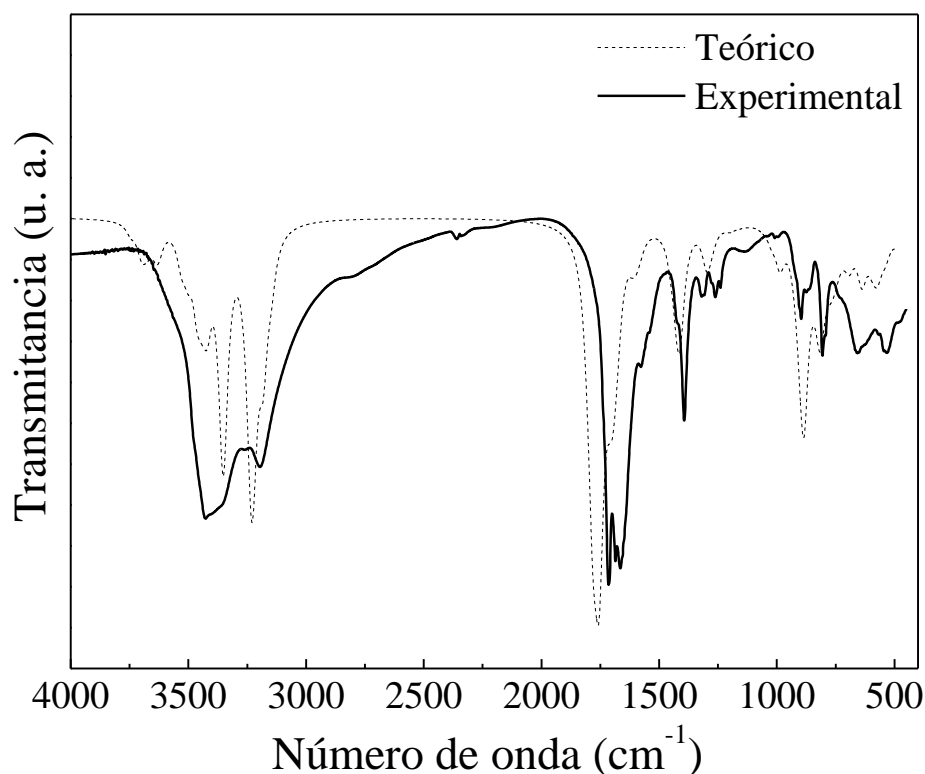


Figura 4.18 – Espectros de infravermelho experimental e teórico da amostra Nb150-4.

Apesar de o espectro teórico ser relativo a um composto em fase gasosa e o experimental a uma amostra em fase sólida, a Figura 4.18 mostra que existe uma boa concordância entre eles, validando assim a estrutura calculada por DFT. Deve-se ainda considerar que as diferenças observadas entre os espectros da Figura 4.18 podem estar associados ao fato de que no cálculo teórico, o sistema foi considerado como sendo finito (uma única molécula), isolado e no vácuo.

Apesar de a formação do carbonato de amônio (precipitado branco) não poder ser evitada, os resultados apresentados na Figura 4.14 mostram que a pré-decomposição a 400 °C por 4 horas resultou em uma perda de massa grande o suficiente para liberar a maior parte da massa a ser decomposta de modo a minimizar a formação do carbonato de amônio à saída do reator durante a decomposição propriamente dita. Assim, a fim de se eliminar o problema de entupimento de linhas e válvulas da unidade experimental que poderia ocorrer durante a síntese, a amostra Nb150-4 foi previamente decomposta a 400 °C por 4 horas anteriormente às decomposições em temperaturas superiores a 400 °C.

É importante ressaltar que a formação de carbonato de amônio (precipitado branco) durante a decomposição foi um problema observado nessa metodologia de síntese que não foi relatado na patente de SHERIF (1995).

Os resultados de caracterização obtidos por DRX (Figura 4.15), MEV (Figura 4.16), IV (Figura 4.17) e CHNS (Tabela 4.8) mostraram que apesar de terem sido observadas diferenças entre as amostras Nb150-4 e Nb400-4 não foi possível avaliar neste trabalho se as condições de pré-decomposição afetam outras características importantes, tais como área específica e quimissorção de CO e por esse motivo as pré-decomposições foram realizadas nas mesmas condições em todas as sínteses realizadas.

### **4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE NIÓBIO**

Tendo sido determinadas as condições de síntese do precursor do carbeto de nióbio, preparou-se uma nova batelada da amostra Nb400-4 através da reação do estado sólido (150 °C por 12 horas) seguida da pré-decomposição (400 °C por 4 horas, sob corrente de hélio e com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>). Posteriormente, a amostra Nb400-4 foi decomposta sob corrente de hélio, sendo o material obtido caracterizado conforme o fluxograma esquemático apresentado na Figura 4.19.



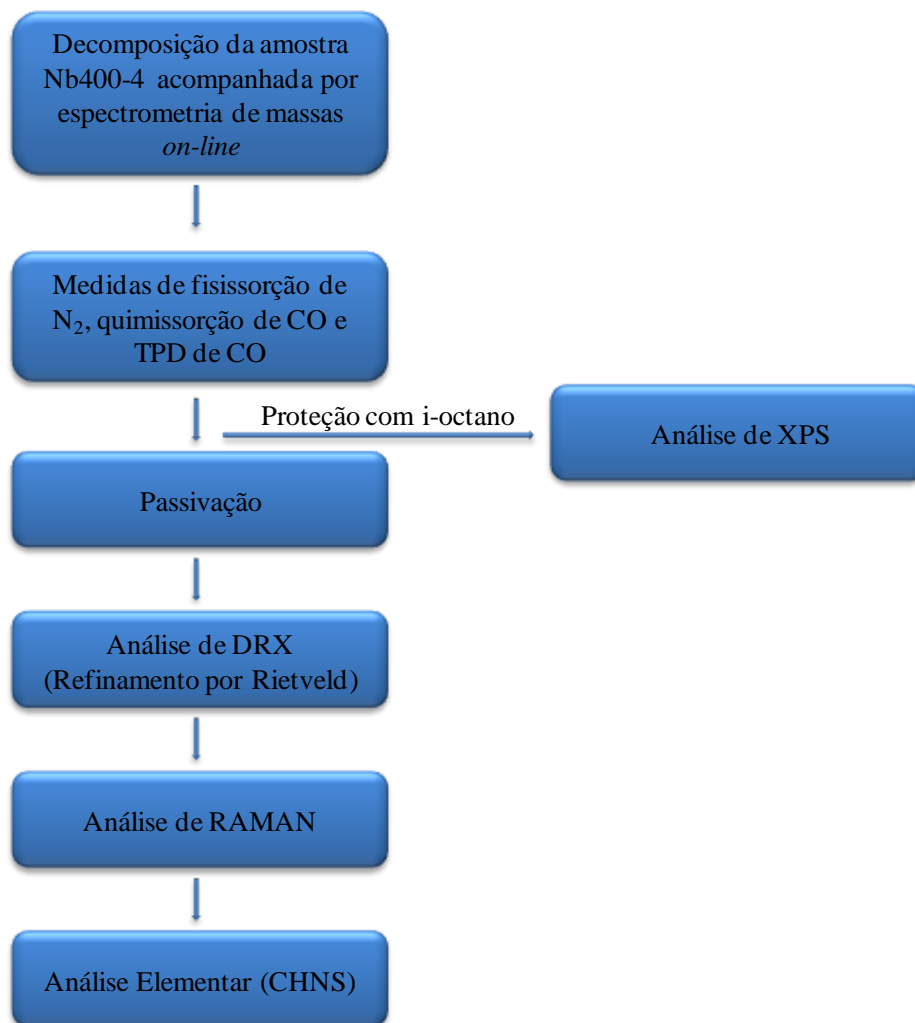
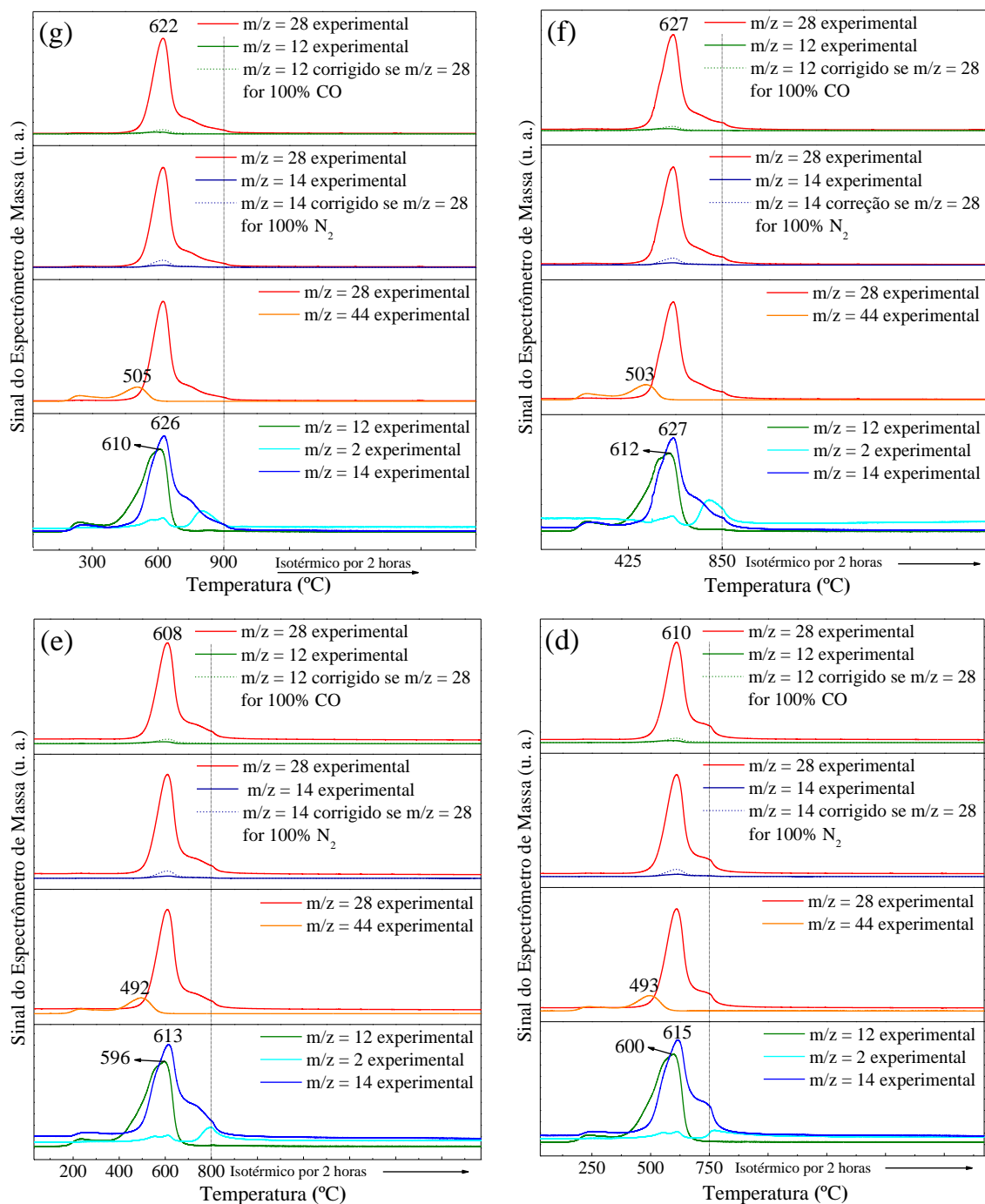


Figura 4.19 – Fluxograma da estratégia de síntese e caracterização do carbeto de nióbio a partir da amostra Nb400-4.

A amostra Nb400-4 (0,5 g) foi decomposta a diferentes temperaturas (600, 650, 700, 750, 800, 850 e 900 °C), por aquecimento desde a temperatura ambiente até à desejada, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob corrente de hélio (100 mL min<sup>-1</sup>). Visando a elucidar as transformações químicas que ocorrem durante a decomposição da amostra Nb400-4, os gases provenientes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas. Pelo fato de os experimentos preliminares indicarem que só houve formação de material de natureza pirofórica em temperaturas superiores a 500 °C, a análise e discussão serão concentradas apenas para os sinais dos íons m/z obtidos acima desta temperatura. Os perfis obtidos para todas as amostras são apresentados na Figura 4.20. Anteriormente a cada decomposição foi realizado uma secagem da amostra Nb400-4 a 150 °C por 30 minutos, com uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob corrente de 100 mL min<sup>-1</sup> de He.



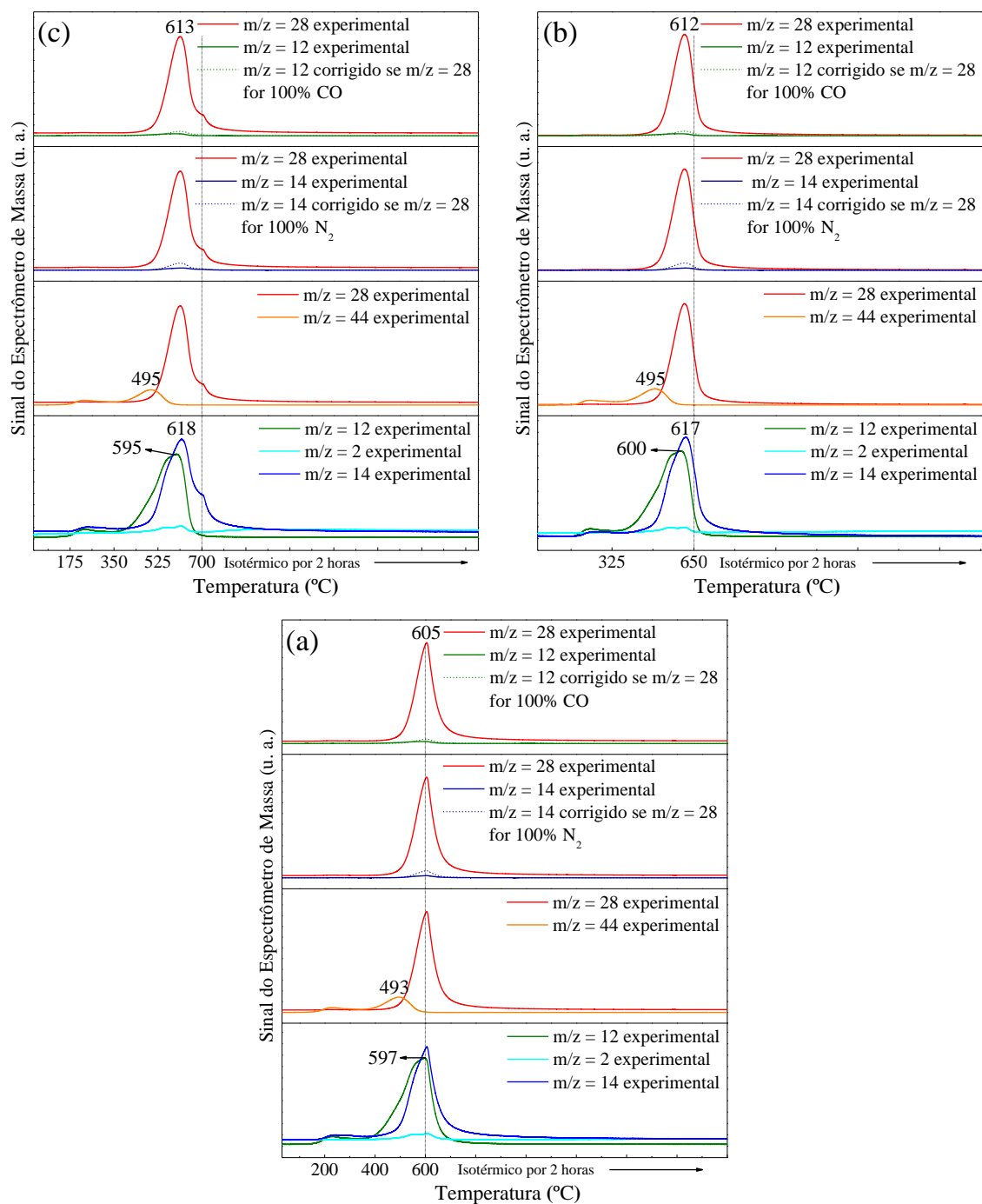


Figura 4.20 – Perfis dos íons  $m/z = 2, 12, 14, 28$  e  $44$  obtidos por espectrometria de massas durante a síntese das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).

Os perfis obtidos para todas as temperaturas de decomposição foram bem similares. Além disso, os resultados mostraram que, dentre todos os fragmentos acompanhados, houve o aparecimento, acima de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , apenas dos sinais dos íons  $m/z = 44, 28,$  e  $2$  que correspondem ao dióxido de carbono, monóxido de carbono e/ou

nitrogênio e hidrogênio, este último apenas acima de 700 °C mas com um sinal muito baixo. Os íons  $m/z = 12$ ,  $14$  foram atribuídos aos fragmentos derivado do monóxido de carbono e nitrogênio, respectivamente. A Figura 4.20 também mostra que o sinal do íon  $m/z = 28$  começou a aparecer para todas as amostras aproximadamente em 450° C, transformando-se em um pico perfeitamente definido e com máximo em temperaturas muito semelhantes para todas as amostras avaliadas neste estudo. A evolução do sinal do íon  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) pode ser atribuída à decomposição dos íons oxalato ligados ao nióbio. Admitindo que o processo de carburação esteja associado à formação de CO, então o seu término foi marcado pelo retorno do sinal do fragmento do íon  $m/z = 28$  à linha de base. Foi também observado, para quase todas as amostras, a presença de uma pequena quantidade de  $\text{H}_2$ , sinal  $m/z = 2$ , ao final da etapa de carburação.

Observa-se, na Figura 4.20, que o sinal do fragmento do íon  $m/z = 12$  obtido experimentalmente é menor do que aquele resultante da correção do íon  $m/z = 28$  se for considerado que este último é formado somente por CO. Como simultaneamente à formação do sinal do íon  $m/z = 12$  existe a formação do sinal do íon  $m/z = 14$ , então pode-se supor que o sinal observado para o íon  $m/z = 28$  é composto pela evolução simultânea de CO e  $\text{N}_2$

Para se confirmar que o sinal do íon  $m/z = 28$  era referente à formação de CO e  $\text{N}_2$ , acompanhou-se a evolução da decomposição através da análise cromatográfica dos gases efluentes do reator. Os resultados obtidos por cromatografia revelaram a presença de CO e  $\text{N}_2$ , confirmando assim a formação simultânea desses dois compostos.

Os valores de área específica e quimissorção de CO obtidos *in situ* para as amostras sintetizadas em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.21.

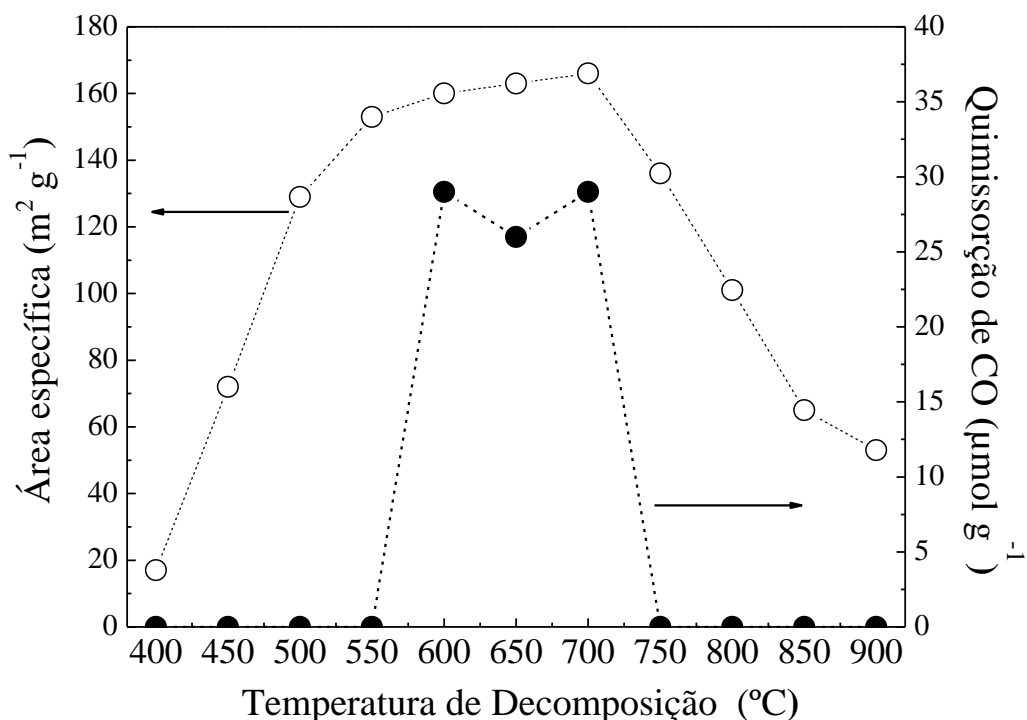


Figura 4.21 – Valores de área específica e quimissorção de CO em função da temperatura final de decomposição da amostra Nb150-4.

Observa-se, na Figura 4.21, que os valores de área específica aumentam com a elevação da temperatura de decomposição entre 400 e 700 °C e apresentam uma redução praticamente linear para temperaturas de decomposição entre 700 e 900 °C. Além disso, é importante notar que todas as amostras, com a exceção das obtidas a 600, 650 e 700 °C apresentaram valores de quimissorção de CO nulos. Em particular, enquanto que o valor de área específica aumentou quando a temperatura de decomposição foi elevada de 600 para 650 °C, o valor de quimissorção diminuiu. Por outro lado, o aumento da temperatura de decomposição de 650 para 700 °C foi acompanhado por aumentos nos valores de área específica e quimissorção de CO. Réplicas destas amostras foram efetuadas tendo-se obtido os mesmos valores de área específica e quimissorção de CO indicando que a variação do valor de quimissorção de CO é real e provavelmente está associado a mudanças na natureza superficial do composto obtido, conforme será discutido posteriormente.

Após as medidas de área específica e quimissorção de CO, as amostras foram passivadas e posteriormente analisadas por difração de raios-X, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.22. De modo a aprimorar as análises de difração de

raios-X, algumas modificações na coleta dos dados como o aumento da faixa de varredura em  $2\theta$  e tempo de coleta por passo foram efetuadas. Essas modificações foram feitas porque em elevados valores de ângulo de difração as diferenças existentes entre as fases NbC e NbN são mais evidentes.

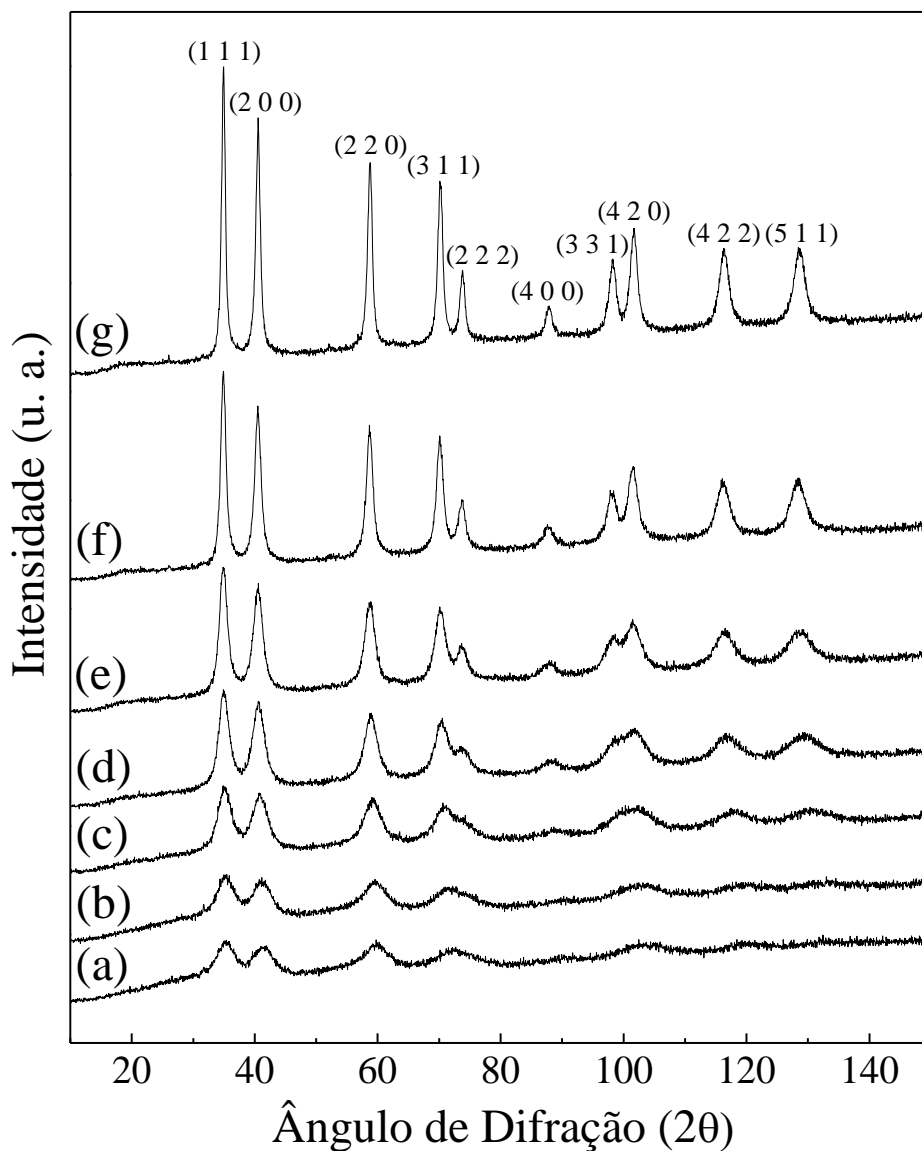


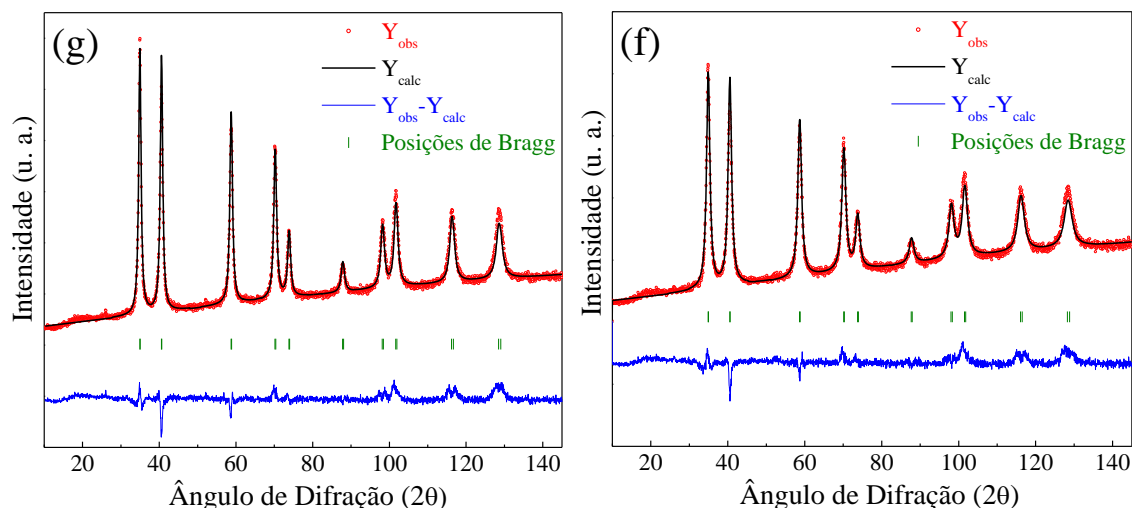
Figura 4.22 – Difratomogramas de raios-X das amostras passivadas em função da temperatura de síntese: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).

Nota-se que as amostras sintetizadas em temperaturas iguais ou superiores a 600 °C apresentaram reflexões praticamente nos mesmos ângulos de difração e que um padrão de difração semelhante ao existente em estruturas com simetria cúbica de face

centrada (*cfc*) foi obtido. Além disso, a intensidade dos picos de difração aumentou com a elevação da temperatura final de decomposição o que está de acordo com os resultados de área específica obtidos.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas apresentados na Figura 4.22 e empregando o software JADE revelou que o aumento da temperatura de decomposição conduziu a um deslocamento dos ângulos de difração no sentido de menores valores de  $2\theta$ . Como os ângulos de difração obtidos se mostraram muitos próximos tanto aos da fase NbC (JCPDS38-1364) quanto aos da fase NbN (JCPDS38-1155) não foi possível identificar de forma inequívoca qual a fase presente nessas amostras.

De modo a se esclarecer essa dúvida, os diversos difratogramas foram refinados utilizando-se o método de Rietveld e os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.23. As amostras sintetizadas em temperaturas inferiores a 600 °C não apresentaram picos de difração bem definidos e, por essa razão, não foram submetidas ao refinamento. A aferição dos resultados de refinamento foi feita através dos parâmetros estatísticos e da qualidade dos gráficos (resíduo) gerados durante os cálculos.



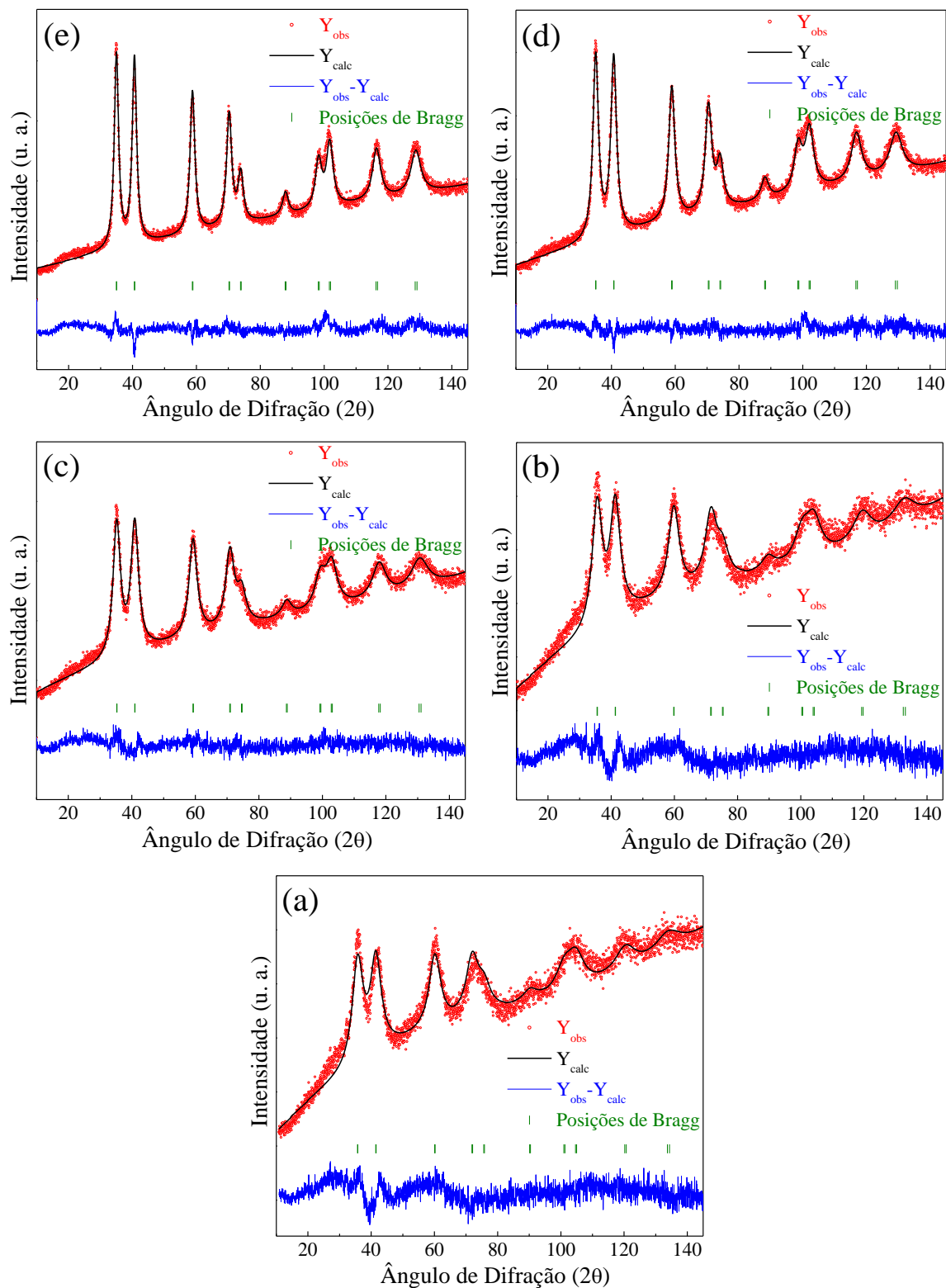


Figura 4.23 – Padrões de DRX observados, calculados e diferença obtida pelo refinamento de Rietveld para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g). As posições de Bragg se referem a uma estrutura com simetria *cfc*.



A Figura 4.23 mostra que existe uma boa concordância entre a curva experimental (círculos vazados vermelhos) e a teórica (linha preta) para todas as amostras. Tal concordância é melhor observada através da diferença entre as curvas, representada pela linha azul que, de forma geral, se apresenta como uma linha contínua, com alguns ruídos. Apesar dos ruídos, o refinamento pode ser considerado como adequado e realizado com sucesso. Na Tabela 4.9 apresentam-se os principais parâmetros da estrutura cristalina obtidos pelo método de Rietveld, juntamente com os indicadores estatísticos de qualidade do ajuste.

Tabela 4.9 – Parâmetros estruturais obtidos, juntamente com os indicadores estatísticos obtidos após refinamento dos dados de difração de todas as amostras pelo método de Rietveld.

Amostra	(h k l)	2 $\theta$	FWHM (°)	a <sub>0</sub> (Å)	V <sub>m</sub> (Å)	L <sub>c</sub> (nm)	Indicadores Estatísticos do Refinamento				
							R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)	$\chi^2$
Nb600-4-2	(1 1 1)	35,70	4,1464	4,35 <u>11</u> (42)	82,3 <u>74</u> (138)	2,01	3,55	4,53	4,12	11,3	1,21
Nb650-4-2	(1 1 1)	35,53	3,8552	4,37 <u>21</u> (33)	83,5 <u>75</u> (81)	2,16	3,45	4,43	4,10	9,94	1,17
Nb700-4-2	(1 1 1)	35,23	2,8089	4,40 <u>85</u> (15)	85,6 <u>80</u> (48)	2,97	3,06	3,96	4,18	4,79	0,897
Nb750-4-2	(1 1 1)	35,03	2,0946	4,43 <u>28</u> (8)	87,1 <u>05</u> (30)	3,98	3,01	3,86	4,13	3,39	0,874
Nb800-4-2	(1 1 1)	34,95	1,6179	4,44 <u>38</u> (6)	87,7 <u>53</u> (24)	5,15	3,43	4,41	4,12	5,19	1,14
Nb850-4-2	(1 1 1)	34,90	1,0433	4,44 <u>46</u> (3)	87,8 <u>03</u> (15)	7,98	4,07	5,26	4,22	4,98	1,55
Nb900-4-2	(1 1 1)	34,94	0,7233	4,44 <u>88</u> (4)	88,0 <u>52</u> (9)	11,52	4,06	5,31	4,05	6,59	1,72

a<sub>0</sub> = parâmetro de rede, V<sub>m</sub> = volume de célula, L<sub>c</sub> = Tamanho de cristalito, R<sub>wp</sub> = Fator ponderado, R<sub>exp</sub> = Fator esperado, R<sub>Bragg</sub> = Fator de Bragg,  $\chi^2$  = Chi-quadrado, Os erros envolvidos nos cálculos dos parâmetros referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses e se referem aos algarismos sublinhados.

Quando se analisa a Tabela 4.9, observa-se, de imediato, um aumento nos parâmetros de rede e, conseqüente, expansão da célula unitária à medida que se aumenta a temperatura final de decomposição. Os coeficientes estatísticos de refino obtidos após concluído o refinamento podem ser considerados satisfatórios e com boa qualidade, indicando uma boa concordância entre os perfis observados e calculados.

Dando continuidade à estratégia anteriormente apresentada no fluxograma da Figura 4.19, análises de espectroscopia RAMAN foram realizadas. Essas análises visaram verificar a possível existência de material carbonoso nessas amostras após sua síntese. É sabido da literatura que os espectros RAMAN dos materiais carbonosos exibem duas bandas características na região compreendida entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ . A primeira, situada em torno de 1350  $\text{cm}^{-1}$ , a banda D, é característica de modos vibracionais de estiramento C-C com estrutura desordenada e hibridização  $\text{sp}^3$ . Uma segunda banda situada entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , chamada banda G, é associada aos modos de vibração em materiais grafíticos com hibridização  $\text{sp}^2$  (MOMINUZZAMAN *et al.*, 2000). A Figura 4.24 mostra os espectros RAMAN das amostras obtidas em diferentes temperaturas de decomposição.

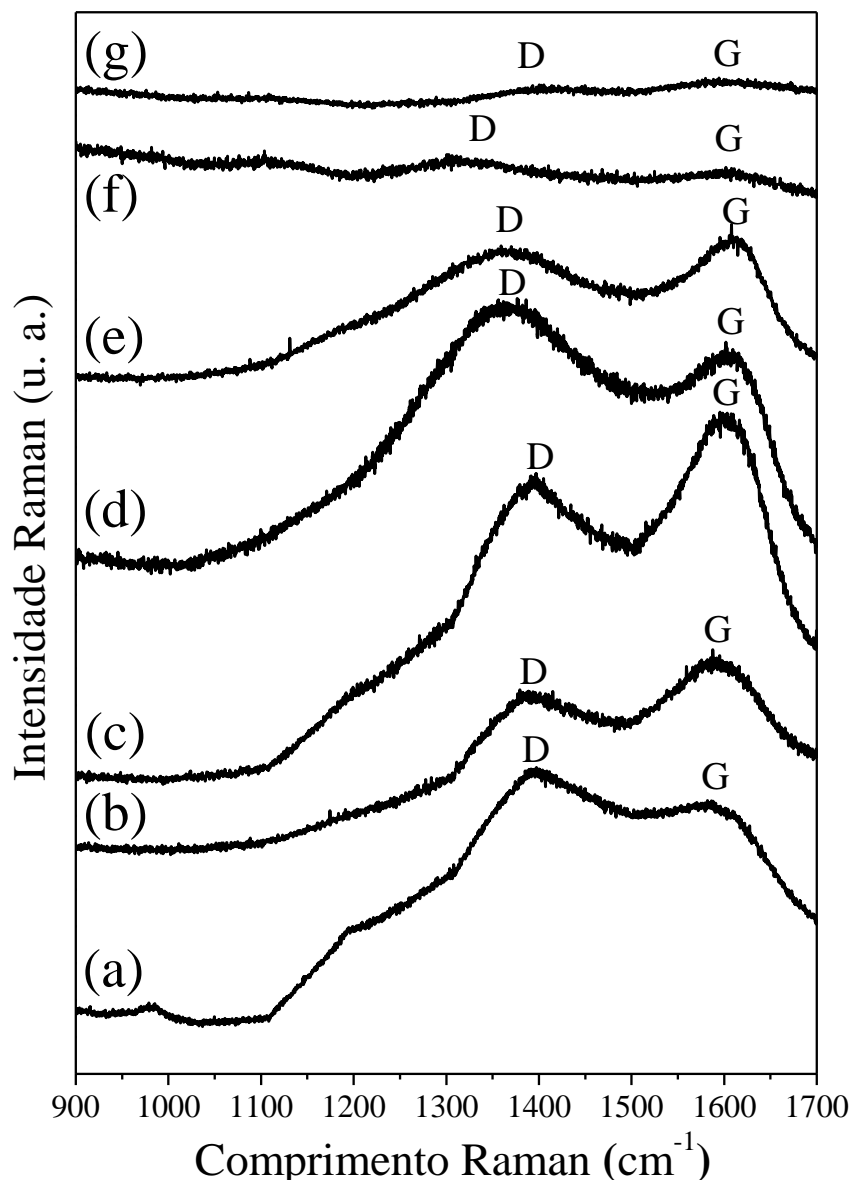


Figura 4.24 – Espectros RAMAN das amostras obtidas após decomposição térmica em diferentes valores de temperatura. Amostras: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb800-4-2 (e), Nb850-4-2 (f) e Nb900-4-2 (g).

A Figura 4.24 revela que o aumento da temperatura final de decomposição conduz a uma atenuação progressiva nas intensidades das bandas D e G, sugerindo uma diminuição da quantidade de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  presente nessas amostras por efeito térmico. Esse resultado está de acordo com o obtido por KODAMA *et al.* (2008) que observaram a existência de uma correlação entre a formação de carbono pirolítico na superfície do NbC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido por TPC e as bandas D e G. Neste trabalho, os autores observaram que um aumento na intensidade das

bandas D e G era acompanhada por um aumento do teor de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  depositado sobre a superfície do carbeto de nióbio.

A composição elemental das diversas amostras é apresentada na Figura 4.25, onde se observa que o aumento da temperatura de decomposição conduziu a uma drástica redução nos teores de nitrogênio. Por outro lado, os teores de carbono se mantiveram praticamente constantes independentemente da temperatura de decomposição empregada. Vale a pena chamar à atenção que todas as amostras apresentam teores de hidrogênio abaixo de 0,5% (m/m) e que os teores de enxofre se encontravam abaixo do limite de detecção do equipamento.

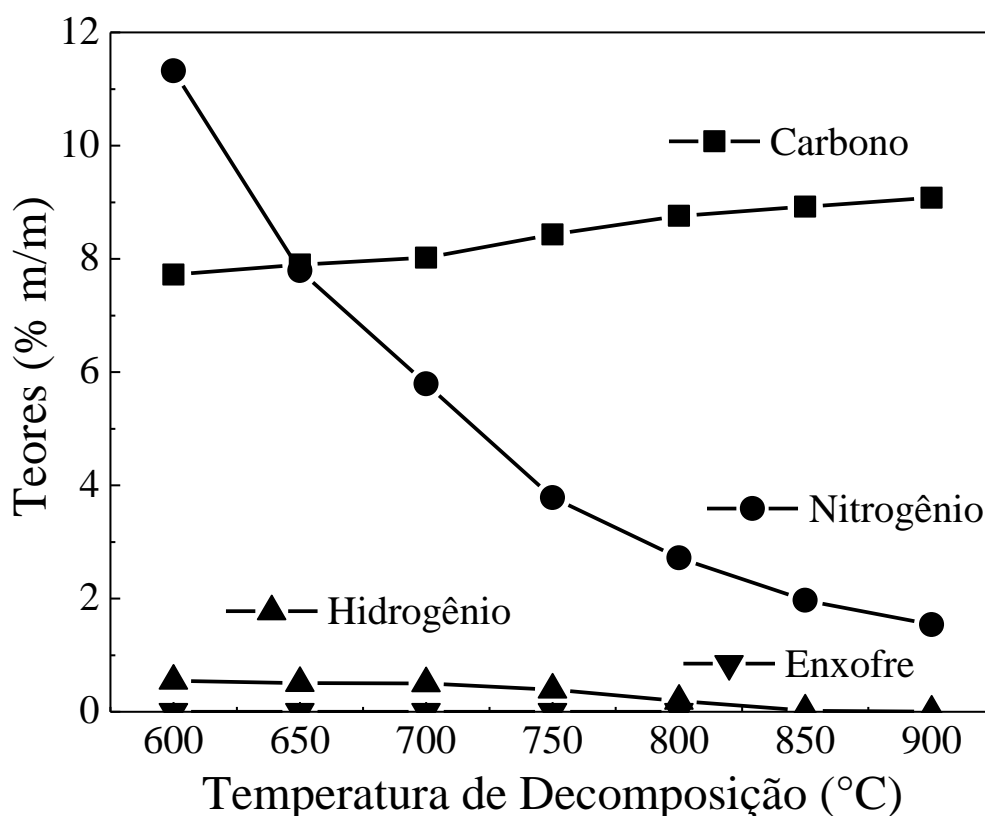


Figura 4.25 – Resultados da análise elemental (CHNS) para as amostras obtidas em diferentes temperaturas de decomposição.

A superfície das amostras obtidas em diferentes temperaturas de decomposição foi estudada por XPS. Os espectros referentes ao Nb 3d são apresentados na Figura 4.26. Os perfis para o Nb 3d indicam a presença de três dubletos para as amostras decompostas a partir de 650 °C, enquanto que para a amostra decomposta a

600 °C foram observados apenas dois dubletos. O primeiro dubleto centrado em 203,3 e 206,1 eV, que aparece para as amostras decompostas a partir de 650 °C, é característico das espécies NbC e/ou NbN (MARQUES *et al.*, 2008, JOUVE *et al.*, 1996). O fato de as energias de ligação do NbC e NbN serem muito próximas dificulta a discriminação destas espécies. Os outros dois dubletos estão presentes em todas as amostras, sendo o primeiro centrado em 204,5 e 207,2 eV característico de Nb<sup>+4</sup> e o segundo centrado em 206,7 e 209,5 eV típico do Nb<sup>+5</sup> (MARQUES *et al.*, 2008, MARTÍNEZ-MÉNDEZ *et al.*, 2006). Da Figura 4.27 pode-se observar um deslocamento no sentido de menores energias de ligação do máximo do primeiro dubleto em função do aumento da temperatura de decomposição, indicando que o número de oxidação do nióbio diminuiu.

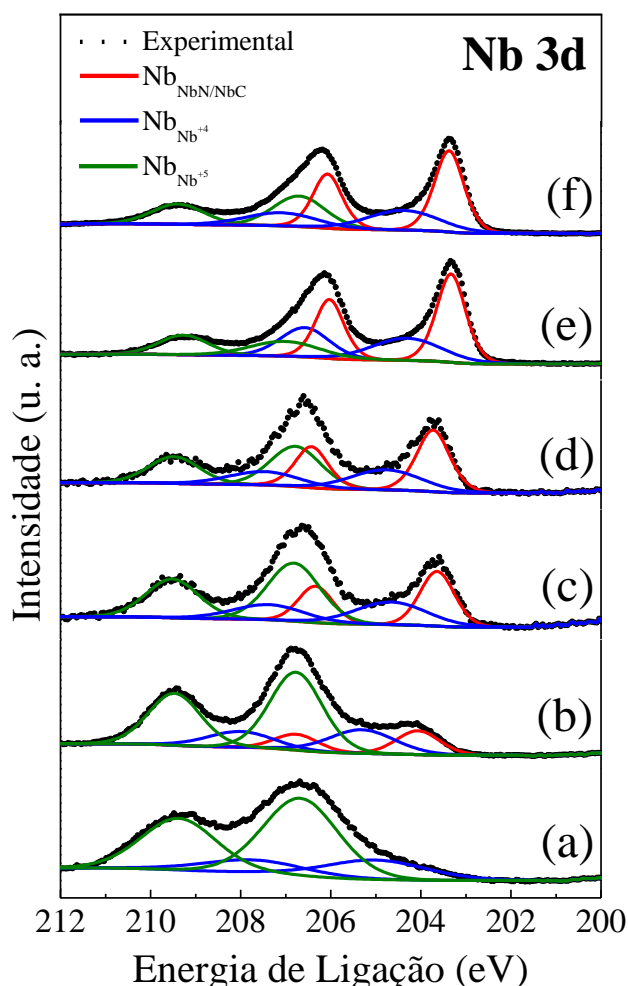


Figura 4.26 – Espectros de XPS na região do Nb 3d das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).

Os espectros referentes ao N 1s são apresentados na Figura 4.27. Observa-se que o perfil para o N 1s apresenta três componentes para a amostra decomposta a 600 e 650 °C. A primeira componente centrada em 396,8 eV foi observada para todas as amostras e pode ser atribuída à espécie NbN (HAVEY *et al.*, 1997, BEKERMAN *et al.*, 2009). A segunda, centrada em 398,8 eV, foi observada apenas para as amostras decompostas a 600, 650 e 850 °C, podendo ser associada à espécie N<sub>2</sub> incorporada na rede do NbN. Finalmente, a terceira espécie centrada em 400,9 eV e observada apenas para as amostras decompostas a 600 e 650 °C é atribuída a espécies de nitrogênio oxidadas (NOSAKA *et al.*, 2005, CHEN e BURDA, 2004). De forma semelhante ao Nb 3d, foi observado um deslocamento do máximo da primeira componente do N 1s em função do aumento da temperatura de decomposição. No entanto, de forma contrária à observada para o Nb 3d, esse deslocamento ocorreu no sentido de maiores energia de ligação.

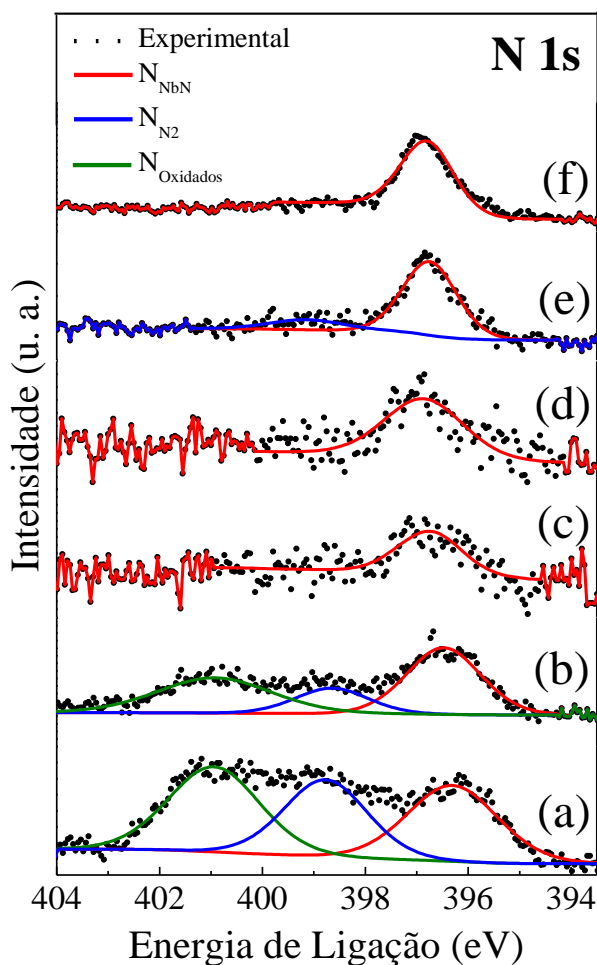


Figura 4.27 – Espectros de XPS na região do N 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).

Na Figura 4.28 são apresentados os espectros referentes ao C 1s. Todas as amostras apresentaram picos centrados em 284,6 eV que são associados a presença de carbono pirolítico e, por essa razão, a energia de ligação desta espécie foi utilizada como padrão de calibração em todos os experimentos. A segunda e terceira componentes centradas em maiores valores de energia de ligação 286,5 e 288,6 eV, respectivamente, podem ser associadas as espécies de carbono oxidadas. Finalmente, nas amostras obtidas por decomposição em temperaturas iguais ou superiores a 700 °C observa-se a presença de uma componente centrada em 282,3 eV e que corresponde à fase NbC (JOUVE *et al.*, 1996).

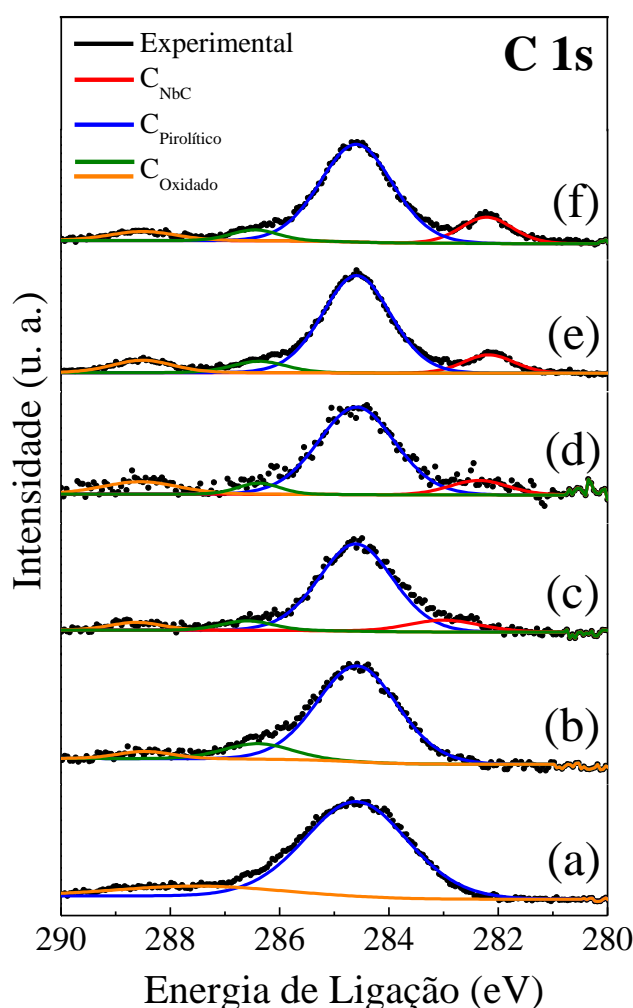


Figura 4.28 – Espectros de XPS na região do C 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).



Finalmente, os espectros referentes ao O 1s são apresentados na Figura 4.29 e estes evidenciam informações adicionais a respeito do ambiente químico da superfície. Todas as amostras apresentaram um pico centrado em 530 eV típicos de oxigênio ligado ao nióbio. As componentes centradas 531,9 e 533,4 eV correspondem ao oxigênio ligado a silício (SiO<sub>2</sub>) resultante de uma contaminação das amostras por lã de quartzo. A presença de sílica foi um problema encontrado e que não pôde ser evitado durante os experimentos de preparação das amostras *ex situ*.

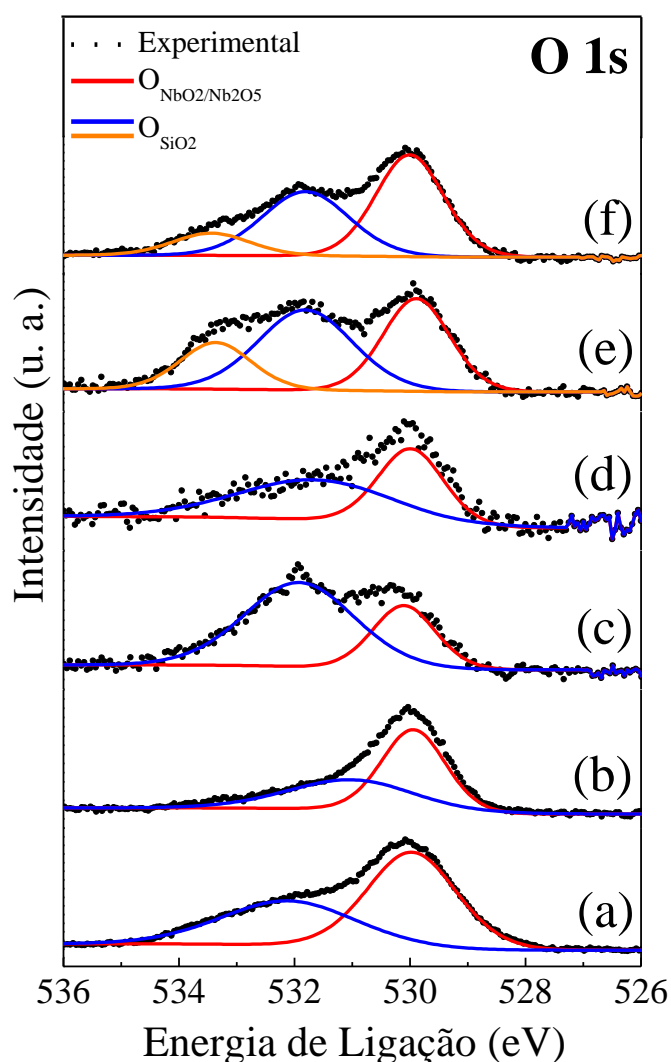


Figura 4.29 – Espectros de XPS na região do O 1s para as amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b), Nb700-4-2 (c), Nb750-4-2 (d), Nb850-4-2 (e) e Nb900-4-2 (f).

Para verificar o efeito do tratamento com hidrogênio sobre a natureza das fases cristalinas dos produtos obtidos por decomposição da amostra Nb400-4, experimentos complementares foram realizados e são apresentados no Apêndice E.

### 4.3.1 Discussão

Os resultados mostrados na Figura 4.20 revelaram que a formação do sinal do íon  $m/z = 28$  teve início na região de programação de temperatura e o seu retorno à linha de base se deu na região isotérmica. Dessa maneira, ao invés de uma reação com programação de temperatura, o processo pode ser melhor descrito como sendo um misto de TPC/processo isotérmico. A ausência do sinal  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ) durante o processo de decomposição indica a não ocorrência de reações de redução com  $H_2$ . Sendo assim, enquanto que no método clássico de carburação com temperatura programada, TPC, além da formação de CO (processo carburante), há também a formação de  $H_2O$  (processo redutivo), a síntese via rota da guanidina conduz a um processo de carburação sem a etapa de redução com formação de  $H_2O$  do precursor na faixa de temperatura investigada. Admitindo que o retorno à linha de base do sinal correspondente ao íon  $m/z = 28$  representa o término do processo de carburação, este resultado sugere que a manutenção da temperatura final de decomposição por um tempo de duas horas foi suficiente para que o processo de carburação se completasse.

Outra informação importante obtida foi a de que o sinal do íon  $m/z = 28$  durante a decomposição teve início apenas acima de  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , mesma temperatura onde se observou o início da formação de um composto com simetria cúbica de face centrada (*cfc*) (Figura 4.22).

Apesar de ter sido observada a formação de hidrogênio acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , o seu conteúdo nas amostras sintetizadas foi tão baixo que os resultados da análise elementar praticamente não o detectaram em amostras sintetizadas acima dessa temperatura. A formação de hidrogênio pode estar associada à decomposição térmica dos grupamentos amino originalmente presentes na amostra Nb150-4 e remanescentes na amostra Nb400-4.

Quando se analisa os resultados de área específica apresentados na Figura 4.21, observa-se que as amostras obtidas após decomposição possuem, na sua maioria, valores elevados. Se for considerado que durante a síntese há a evolução de gases que criam porosidade nos materiais, então o aumento de área específica com a elevação da

temperatura na faixa 400–750 °C pode ser explicado. É particularmente interessante observar que o valor de área específica obtido pela metodologia de síntese proposta nesta presente Tese é, de longe, superior a qualquer outro reportado na literatura para o carbeto de nióbio (RAMANATHAN e OYAMA, 1995, TEIXEIRA DA SILVA *et al.*, 1996). Por outro lado, a Figura 4.21 revela que todas as amostras apresentaram um baixo valor para a quimissorção de CO, que foi nula com exceção das amostras Nb600-4-2, Nb650-4-2 e Nb700-4-2.

Apesar de os resultados de difração de raios-X apresentados na Figura 4.22 não indicarem diferenças estruturais entre os compostos obtidos, os resultados obtidos por refinamento empregando o método de Rietveld revelam que a variação da temperatura de decomposição conduziu a amostras com parâmetros de rede diferentes. Conforme observado na Tabela 4.9, o aumento da temperatura de decomposição conduziu a um aumento dos parâmetros de rede par todas as amostras apresentando valores intermediários entre às fases NbN (4,39 Å, JCPDS38-1155) e NbC (4,47 Å, JCPDS38-1364).

Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar a variação dos parâmetros de rede com o aumento da temperatura de decomposição. A primeira é a que considera que os compostos sintetizados poderiam ser um carbeto de nióbio não estequiométrico do tipo NbC<sub>x</sub> com  $x \leq 1$ . Uma outra hipótese que não pode ser descartada é aquela que leva em consideração a possível formação de um nitreto de nióbio não estequiométrico do tipo NbN<sub>x</sub> com  $x \leq 1$ , já que o nitreto de nióbio apresenta parâmetro de rede (4,39 Å, JCPDS38-1155) menor do que o do NbC (4,47 Å, JCPDS38-1364). A terceira hipótese seria a de formação de um carbonitreto de nióbio do tipo NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>, com  $x \leq 1$ .

A hipótese de formação de um carbonitreto de nióbio (NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) encontra respaldo no fato de que os reagentes possuem uma considerável quantidade de nitrogênio e carbono, oriundos dos sais reagente, e os valores de parâmetro de rede medidos terem sido intermediários aos das fases NbN e NbC. Além disso, os resultados de análise elementar (Figura 4.25) mostram que todas as amostras sintetizadas possuem em sua composição nitrogênio e carbono. Além de plausível, esta hipótese é confirmada

quando se analisam os perfis de decomposição apresentados na Figura 4.20. Os resultados revelam que a houve a formação dos sinais dos íons  $m/z = 12, 14$  e  $28$ , indicativos da formação de  $N_2$  e  $CO$ . Tal resultado sugere que, com o aumento da temperatura de decomposição, o carbono é incorporado à rede (aumento do parâmetro de rede) e uma parte deste carbono reage com o oxigênio (formação de  $CO$ ), enquanto que o nitrogênio é expulso do sistema. Com o efeito, ocorre um aumento gradativo no valor do parâmetro de rede da solução sólida, o que está de acordo com a hipótese de incorporação de carbono à rede.

Se a hipótese de que o nitrogênio contido na rede é expulso com a elevação da temperatura e substituído pelo carbono presente na amostra precursora for verdadeira, e se for admitido que essa substituição ocorre devido à difusão do carbono para o interior da estrutura do  $NbC_xN_{1-x}$  em função do aumento da temperatura, é então possível explicar a variação no tamanho dos parâmetros de rede com o teor de carbono fazendo-se uso da Lei de Vegard (KASPER *et al.*, 1995)

A Lei de Vegard é uma generalização aplicada a soluções sólidas e supõe que a variação nos parâmetros de rede com a composição é governada somente pelo tamanho dos átomos ou íons adicionados. Assim, pode-se propor que a composição da solução sólida  $NbC_xN_{1-x}$  seja dada por:

$$a_{NbC_xN_{1-x}}(x) = xa_{NbC} + (1-x)a_{NbN} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde  $a_{NbC_xN_{1-x}}(x)$  é o parâmetro de rede constante do  $NbC_xN_{1-x}$ ,  $a_{NbC}$  é o parâmetro de rede do  $NbC$ ,  $a_{NbN}$  é o parâmetro de rede do  $NbN$  e  $x$  é a composição atômica.

De posse dos valores experimentais obtidos para os parâmetros de rede (Tabela 4.9) e utilizando o modelo proposto pela Lei de Vegard (Equação 4.1), é possível estimar a composição das diversas amostras conforme apresentado na Tabela 4.10. Nesta tabela também são apresentados, para fins de comparação, os teores das amostras obtidos por análise elementar (Figura 4.25).

Tabela 4.10 – Composição das soluções sólidas obtidas em diferentes temperaturas de decomposição obtidas pelo modelo proposto pela Equação 4.1. Comparação com os teores reais.

Amostra	Composição da solução sólida (Lei de Vegard)	Teor na solução sólida pela Lei de Vegard (% m/m)		Teor total da amostra obtido por CHNS* (% m/m)	
		Carbono	Nitrogênio	Carbono	Nitrogênio
Nb600-4-2	NbC <sub>-0.53</sub> N <sub>1.53</sub>	-5,91	19,87	7,72	11,32
Nb650-4-2	NbC <sub>-0.26</sub> N <sub>1.26</sub>	-2,89	16,41	7,90	7,79
Nb700-4-2	NbC <sub>0.21</sub> N <sub>0.79</sub>	2,42	10,34	8,02	5,79
Nb750-4-2	NbC <sub>0.53</sub> N <sub>0.47</sub>	6,01	6,22	8,43	3,78
Nb800-4-2	NbC <sub>0.67</sub> N <sub>0.33</sub>	7,65	4,34	8,76	2,72
Nb850-4-2	NbC <sub>0.68</sub> N <sub>0.32</sub>	7,77	4,21	8,92	1,97
Nb900-4-2	NbC <sub>0.74</sub> N <sub>0.26</sub>	8,40	3,49	9,08	1,54

\*Adaptado da Figura 4.25.

A análise da Tabela 4.10 mostra que enquanto que as amostras decompostas acima de 700 °C obedecem à Lei de Vegard, o mesmo não acontece com as amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2, já que os resultados obtidos para sua composição são inconsistentes e sugerem que nessas amostras não houve a formação de uma solução sólida do tipo NbC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>. No entanto, os resultados de difração de raios-X confirmam que essas amostras possuem uma estrutura *cfv*, o que pode ser explicado se for considerado que nessas temperaturas de decomposição houve a formação de um oxinitreto de nióbio não estequiométrico do tipo NbO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (x ≤ 1), em semelhança aos resultados obtidos por WANG *et al.* (2007) e CHOUZIER *et al.* (2011) para a síntese do Mo<sub>2</sub>C. De fato, os valores dos parâmetros de rede das amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2 foram ligeiramente inferiores aos do NbN (JCPDS38-1155) indicando que nessas amostras há uma deficiência de nitrogênio. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 4.10 mostram que todas as amostras apresentaram teores de carbono na rede da solução sólida inferiores aos obtidos pela análise elementar, o que pode ser uma indicação de que nem todo o carbono quantificado por análise elementar esteja presente na rede cristalina.

Por outro lado, o teor total de nitrogênio obtido pela análise elementar para todas as amostras é sempre inferior ao estimado pela Lei de Vegard. A aparente discrepância pode ser esclarecida se for considerada a presença de vacâncias na rede cristalina, já que a Lei de Vegard não leva em consideração a sua existência. Assim, caso haja vacâncias formadas pela difusão dos átomos de nitrogênio durante o aquecimento, as mesmas seriam consideradas como se fossem átomos de nitrogênio e, desse modo, o teor de nitrogênio estimado para rede cristalina seria maior do que o valor real.

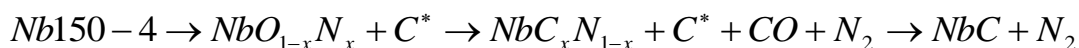
Uma outra possibilidade que pode explicar os resultados obtidos é a que considera a presença de oxigênio na rede. A existência de átomos de oxigênio na rede cristalina também resultaria em uma diminuição do tamanho da célula unitária a qual poderia conduzir a uma quantificação de nitrogênio superestimada e, por isso, bem maior do que a medida por análise elementar. Como os resultados obtidos para os perfis de decomposição (Figura 4.20) confirmam a presença de oxigênio (formação de CO) e os materiais reagentes possuem em sua composição oxigênio, essa hipótese se torna bastante plausível.

As duas hipóteses anteriores são consistentes com os valores obtidos para os parâmetros de rede das amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2, desde que a substituição parcial de átomos de nitrogênio por vacâncias e/ou átomos de oxigênio durante a formação da estrutura *cfc* causasse uma contração da célula unitária o que conduziria a uma diminuição nos valores medidos para os parâmetros de rede, conforme foi confirmado pela análise de refinamento por Rietveld (Tabela 4.9). Além de plausível, essa explicação é confirmada quando se analisam os perfis de decomposição apresentados na Figura 4.20. Os resultados revelam que houve a formação do sinal dos íons  $m/z = 12, 14$  e  $28$  que indicam a formação de  $N_2$  e CO.

Os perfis obtidos por RAMAN apresentados na Figura 4.24 também fornecem informações que reforçam a hipótese anterior. A atenuação das bandas D e G (indicativas da presença de ligações carbono-carbono) com o aumento da temperatura é atribuída à migração do carbono presente fora da rede (carbono amorfo) para o interior da estrutura do  $NbC_xN_{1-x}$  por efeito térmico, já que a análise elementar mostrou

(Figura 4.25) que o teor total de carbono permaneceu praticamente constante em toda faixa de temperatura estudada.

Em função dos resultados obtidos e da discussão anterior, pode-se especular que as transformações ocorridas durante a decomposição do oxaloniobato de guanidina ocorram segundo:



onde C\* representa o carbono amorfo fora da rede cristalina.

O mecanismo proposto supõe que a amostra Nb150-4 (oxaloniobato de guanidina) é primeiramente convertido em um oxinitreto de nióbio não estequiométrico do tipo  $NbO_{1-x}N_x$ . Posteriormente, há difusão de átomos de carbono para a rede cristalina, enquanto o nitrogênio, oxigênio e uma pequena parte do carbono são expulsos do sistema por um efeito térmico conduzindo a um aumento gradativo nos valores dos parâmetros de rede da solução sólida.

Uma rota de síntese semelhante à estudada neste trabalho foi descrita por WANG *et al.* (2007) e CHOUZIER *et al.* (2011) para a síntese do  $Mo_2C$ . Nesses trabalhos os autores fizeram uso de uma metodologia de síntese que envolvia, numa primeira etapa, a reação do estado sólido entre uma fonte de carbono (HMT - hexametenotetramina) e de molibdênio (HMA – heptamolibdato de amônio) formando um complexo HMT-HMA para, em seguida promover a sua decomposição térmica em atmosfera inerte. Os autores observaram que a decomposição do complexo HMT-HMA em diferentes temperaturas levou à formação, inicialmente, de nitreto de molibdênio ( $Mo_2N$ ) o qual foi transformado em carbeto de molibdênio ( $Mo_2C$ ) com o aumento de temperatura de decomposição.

Em relação à superfície, os resultados de XPS apresentados nas Figuras 4.26 mostram que o duplete do Nb 3d associado à espécie NbN/NbC apresenta-se ligeiramente deslocado no sentido de menores energia de ligação em relação aos valores reportados na literatura para essas espécies puras. Esse deslocamento é mais evidente

nas amostras decompostas a menores temperaturas e pode ser atribuído à presença de oxigênio na rede do NbN superficial. De fato, a presença de oxigênio na rede do NbN leva a esse deslocamento como reportado na literatura (MILLER *et al.*, 2000, MARQUES *et al.*, 2008). No entanto, o aumento da temperatura de decomposição conduz a uma atenuação contínua desse deslocamento, sugerindo que o oxigênio inserido na rede do NbN superficial tenha sido expulso do sistema por um efeito térmico. Em relação ao N 1s, o deslocamento observado da posição do máximo do pico referente à espécie NbN se deu no sentido de maiores energias de ligação, sendo mais significativo para as amostras obtidas em temperaturas de decomposição superiores a 700 °C. Esse deslocamento é provavelmente devido à presença do carbono como mostrado na Figura 4.28.

Os espectros de XPS do C 1s apresentados na Figura 4.28 mostram que a formação da espécie NbC superficial teve início apenas em temperaturas de decomposição superiores a 700 °C. A associação deste resultado com aqueles obtidos para o espectro de N 1s e Nb 3d são indicativos de que a superfície das amostras decompostas a 600 e 650 °C é provavelmente a de um oxinitreto, o qual foi transformado em um carbonitreto com o aumento da temperatura de decomposição a partir de 700 °C.

#### 4.4 ATIVIDADE CATALÍTICA

Por terem sido as únicas que apresentaram quimissorção de CO não nula, as amostras Nb600-4-2, Nb650-4-2 e Nb700-4-2 foram selecionadas para serem avaliadas cataliticamente na reação de HDS do DBT. Anteriormente à avaliação catalítica, cada amostra foi sintetizada *ex situ* e em seguida carregada no reator conforme descrito na Seção 3.2.5.2.1. Para fins comparativos, uma amostra de um catalisador 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado *in situ* por TPC (ver Apêndice C) e submetido à mesma reação de avaliação catalítica.

A Figura 4.30 mostra os resultados de conversão do DBT em função do tempo de reação para as amostras 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb600-4-2, Nb650-4-2 e



Nb700-4-2. Nessa figura também é mostrado o teste em branco (sem catalisador) a fim de verificar a extensão do efeito térmico na conversão do DBT.

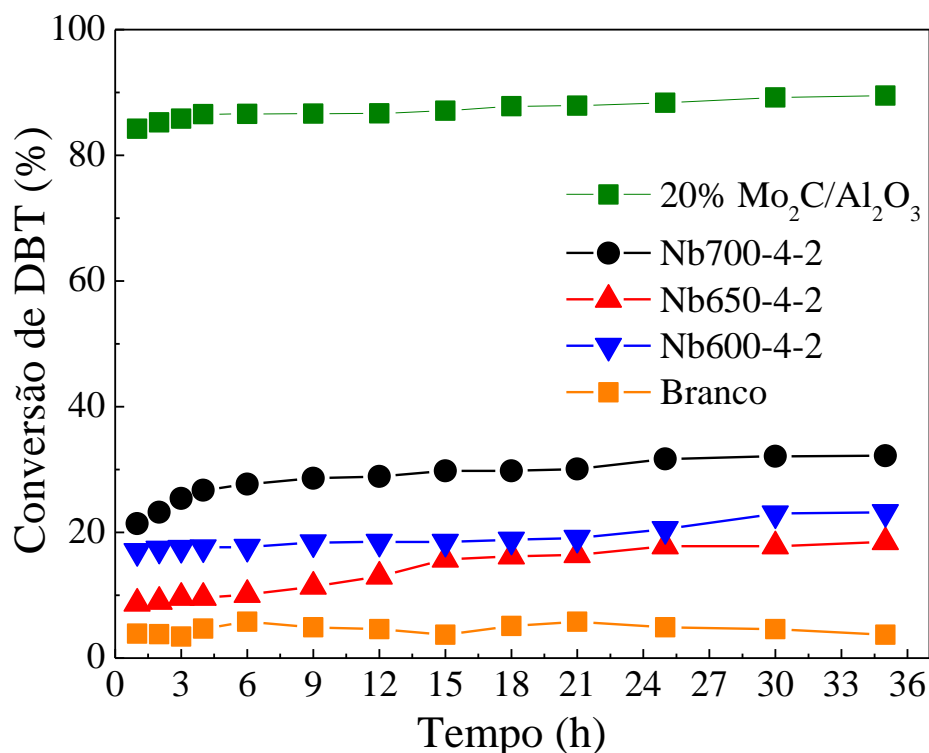


Figura 4.30 – Conversão do DBT em função do tempo de reação para as amostras 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb700-4-2, Nb650-4-2, Nb600-4-2 e branco. Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [S] = 3400 ppm.

A amostra 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi a mais ativa apresentando valores de conversão na faixa de 85–90%. Já a amostra Nb700-4-2 apresentou uma conversão inicial de 21%, alcançando 32% após 35 horas de reação. No caso das amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2, a conversão ficou na faixa de 9–19% e 17–23%, respectivamente. Para todas as amostras foi observado que a conversão aumenta continuamente nas primeiras horas de reação até se estabilizar nas horas seguintes. O valor de conversão para o teste em branco ficou na faixa 7–9%, indicando que nas condições empregadas ocorre pequena conversão do DBT. Além disso, a Figura 4.30 também indica que nenhuma das amostras apresentou desativação ao longo da reação.

Nas Figuras 4.31 e 4.32 são mostrados os rendimentos dos produtos de reação na HDS do DBT para todas as amostras.

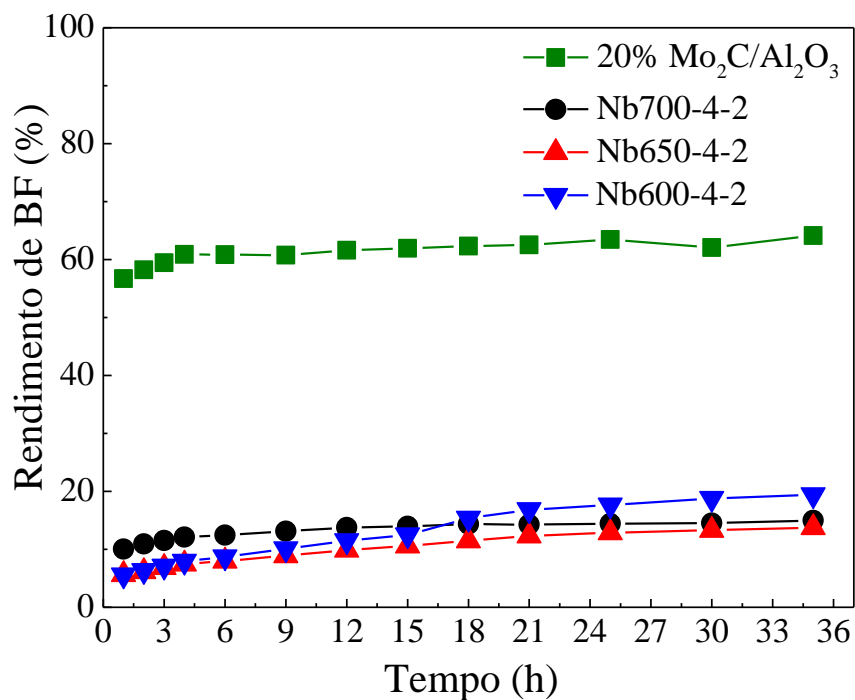


Figura 4.31 – Rendimentos de BF em função do tempo de reação para as amostras 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2. Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [S] = 3400 ppm.

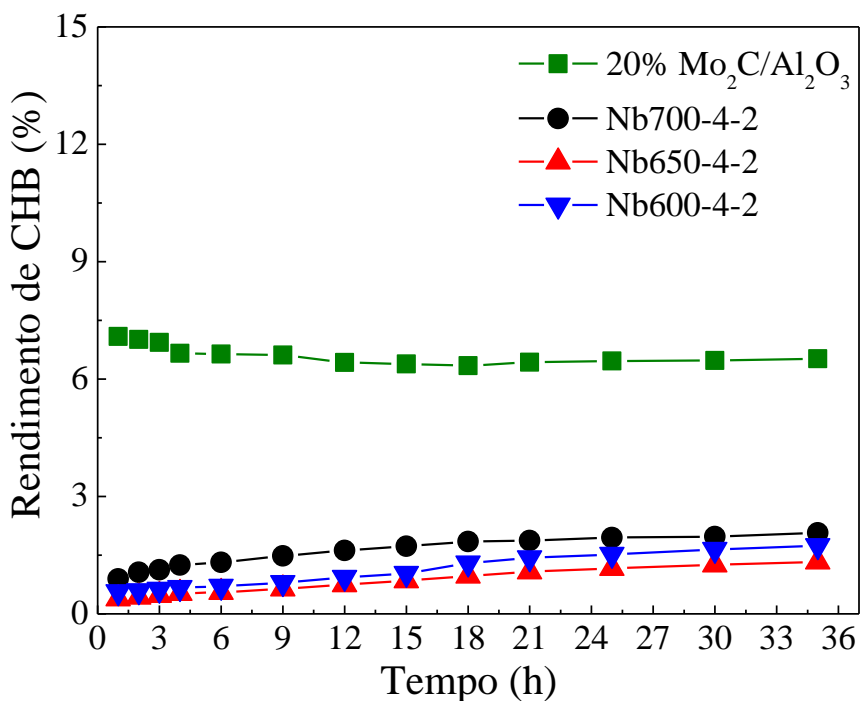


Figura 4.32 – Rendimentos de CHB em função do tempo de reação para as amostras 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2. Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [S] = 3400 ppm.

Nota-se que para todas as amostras avaliadas neste estudo, o BF foi formado como produto majoritário enquanto que a quantidade de CHB formada foi muito pequena.

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores estimados do TOF (*Turnover frequency*) para todos os catalisadores. Para isso, as reações foram consideradas como sendo de pseudo-primeira ordem em relação ao DBT, conforme reportado por vários autores (CHEN *et al.*, 2010, FARAG, 2010, KIM *et al.*, 2005, FARAG *et al.*, 2000).

Tabela 4.11 – Valores estimados para o TOF das amostras 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.

Amostra	20% (m/m) Mo <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb700-4-2	Nb650-4-2	Nb600-4-2
TOF (x 10 <sup>3</sup> , s <sup>-1</sup> )	7,2	3,1	1,9	2,1

Após os testes de avaliação, as amostras Nb600-4-2, Nb650-4-2 e Nb700-4-2 foram analisadas por difração de raios-X, sendo os difratogramas obtidos apresentados na Figura 4.33.

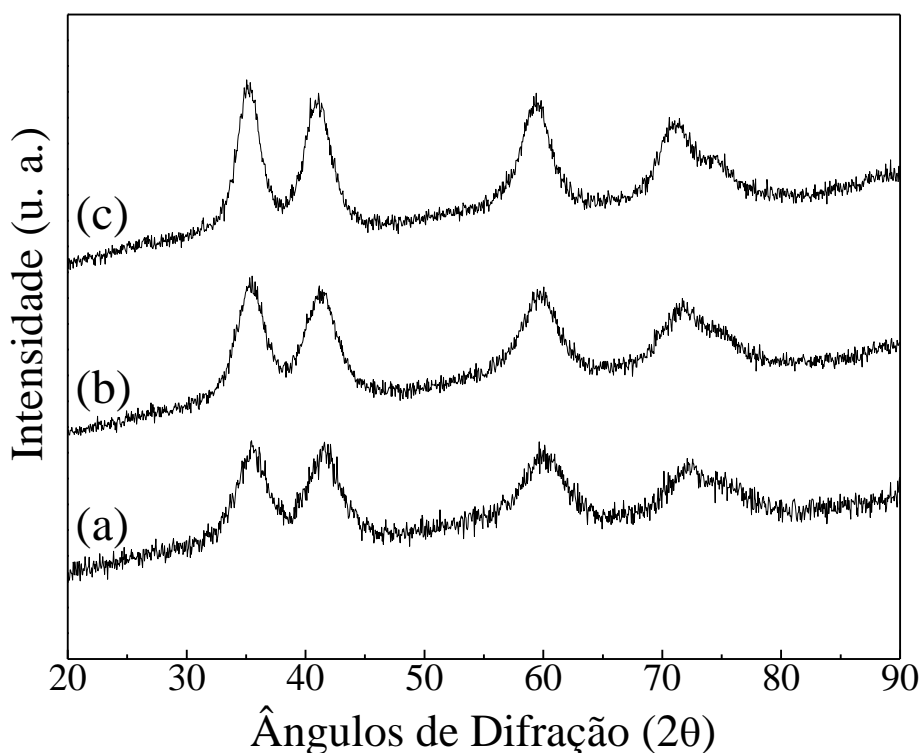


Figura 4.33 – Difratogramas de raios-X após os testes catalíticos para as amostras: Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b) e Nb700-4-2 (c).

A comparação desses difratogramas com os obtidos para as mesmas amostras anteriormente aos testes de avaliação catalítica mostra que não ocorreu nenhuma modificação estrutural significativa durante a reação. Esses difratogramas foram refinados empregando o método de Rietveld e os resultados dos principais parâmetros da estrutura cristalina são apresentados na Tabela 4.12. A comparação dos parâmetros de rede das amostras antes (Tabela 4.9) e após a reação revela que não ocorreram mudanças significativas.

Tabela 4.12 - Parâmetros de rede obtidos após refinamento dos dados de difração pelo método de Rietveld das amostras Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2 após e antes da reação de HDS do DBT.

Amostra	FWHM (°)	$a_0$ (Å)	$L_c$ (nm)
Nb600-4-2	4,1464 (3,2575)*	4,3511 (4,3423)*	2,01 (2,56)*
Nb650-4-2	3,8552 (3,0178)*	4,3721 (4,3739)*	2,16 (2,76)*
Nb700-4-2	2,8089 (2,3876)*	4,4085 (4,3979)*	2,97 (3,49)*

\*Valores medidos antes dos testes catalíticos (Adaptados da Tabela 4.9), FWHM = Largura a meia altura do pico de maior intensidade,  $a_0$  = parâmetro de rede. Os erros envolvidos nos cálculos dos parâmetros referentes à fase NbC são os algarismos sublinhados.

A composição das amostras Nb600-4-2, Nb650-4-2 e Nb700-4-2 após os testes catalíticos foi determinada por análise elementar, sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.13 e comparados com os obtidos para as mesmas amostras anteriormente aos testes de avaliação catalítica.

Tabela 4.13 – Resultados da análise elementar (CHNS) após e antes dos testes catalíticos para as amostras Nb700-4-2, Nb650-4-2 e Nb600-4-2.

Amostra	Teores mássicos (%)			
	Carbono	Nitrogênio	Enxofre	Hidrogênio
Nb700-4-2	6,54 (8,1)*	4,42 (5,79)*	1,94 (0)*	0,78 (0,5)*
Nb650-4-2	5,97 (7,9)*	4,8 (7,79)*	1,79 (0)*	0,88 (0,5)*
Nb600-4-2	5,45 (7,72)*	6,21 (11,32)*	2,27(0)*	0,95 (0,54)*

\*Teores medidos antes dos testes catalíticos (Adaptados da Figura 4.26).

Pode-se observar, na Tabela 4.13, que após a avaliação catalítica houve uma modificação na composição global das amostras tendo havido um aumento do teor de enxofre e diminuição dos teores de carbono e nitrogênio.

A presença de compostos nitrogenados e seu efeito inibitório sobre a reação de HDS do DBT foi avaliado, já que, nas mesmas condições da reação de HDS, os compostos nitrogenados competem pelos mesmos sítios ativos responsáveis pela dessulfurização dos organo-sulfurados, proporcionando a inibição desta reação.

Na Tabela 4.14 são apresentados os efeitos da adição de diferentes teores de quinolina na conversão dos reagentes e distribuição dos produtos formados na HDS do DBT empregando-se a amostra Nb700-4-2. Os valores descritos na Tabela 4.14 foram obtidos após 35 horas de reação.

Tabela 4.14 – Efeitos da quinolina na HDS do DBT para a amostra Nb700-4-2. Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [S] = 3400 ppm.

Concentração de N (mg kg <sup>-1</sup> )	Conversão de DBT (%)	Rendimento (%)	
		BF	CHB
0	32	15	2,1
25	28	16	1,8
50	28	17	1,3
100	30	19	0,6

Da Tabela 4.14 pode-se observar que a presença de quinolina não modificou significativamente a conversão de DBT, mas levou a uma significativa alteração na distribuição dos produtos de reação.

#### 4.4.1 Discussão

Quando se analisam os resultados de conversão do DBT apresentados na Figura 4.30 para as diferentes amostras conclui-se, de imediato, que a amostra referência 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi a mais ativa. Em relação às amostras preparadas pela rota da guanidina, a amostra Nb700-4-2 foi a que apresentou maior atividade

enquanto que as amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2 apresentaram atividades comparáveis após 12 horas de reação.

A maior atividade apresentada pela amostra Nb700-4-2 pode estar relacionada a uma das quatro hipóteses: o número, a acessibilidade, a força ou natureza dos sítios ativos. Como em todos os testes catalíticos a massa carregada ao reator foi de tal modo a se ter o mesmo número de sítios, então a primeira hipótese pode ser imediatamente descartada. A hipótese de que a diferença de atividade está relacionada à acessibilidade aos sítios ativos também pode ser descartada, pois os resultados apresentados na Tabela 4.15 mostram que as diferentes amostras apresentam valores de área específica e tamanho de partícula muito próximos entre si, e, por esse motivo, suas propriedades texturais podem ser consideradas semelhantes.

Tabela 4.15 – Área específica, tamanho de cristalitos e tamanho de partícula para as amostras avaliadas cataliticamente na reação de HDS do DBT.

Amostra	$S_g$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$L_c$ (nm)	$D_p$ (nm)
Nb600-4-2	160	2,0	4,5
Nb650-4-2	163	2,2	4,4
Nb700-4-2	166	3,0	4,3

$S_g$  = Área específica adaptada da Figura 4.21;  $L_c$  = Tamanho de cristalitos (Adaptado da Tabela 4.9),  $D_p$  = Diâmetro de partícula (Calculado pela equação  $D_p = 6/S_g\rho$ , com  $\rho = 8,42 g cm^{-3}$ ).

A hipótese que considera a força dos sítios ativos como a responsável pela diferença de atividade foi verificada através da dessorção de CO à temperatura programada. Os resultados apresentados na Figura 4.34 indicam que não há diferença na força dos sítios ativos já que os perfis são muito similares.

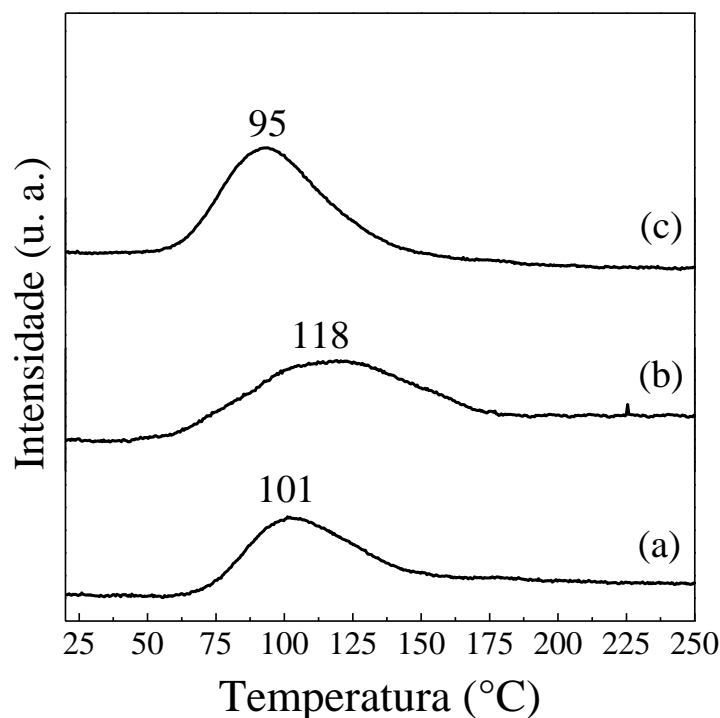


Figura 4.34 – Perfis de dessorção de CO durante o TPD de CO das amostras Nb600-4-2 (a), Nb650-4-2 (b) e Nb700-4-2 (c).

Assim, a hipótese que considera que a natureza do sítio ativo é a responsável pela diferença nas atividades observadas parece ser a mais provável, uma vez que os resultados de XPS (Figuras 4.26, 4.27 e 4.28) mostraram que a superfície das amostras Nb600-4-2 e Nb650-4-2 é provavelmente constituída por um oxinitreto de nióbio não estequiométrico e que por isso apresentaram atividades semelhantes, enquanto que a amostra Nb700-4-2 trata-se de um carbonitreto de nióbio que apresentou maior atividade.

A hipótese de que a natureza dos sítios ativos é a responsável pela diferença de atividade observada também pode ser confirmada quando se analisam os valores de TOF mostrados na Tabela 4.12.

A análise da distribuição de produtos apresentada nas Figuras 4.31 e 4.32 mostra que para todas as amostras o principal produto formado foi o BF, enquanto que o CHB foi formado em menores quantidades, indicando que a rota preferencial da reação se dá segundo a dessulfurização direta (DDS).

Para confirmar se de fato a rota DDS é a preferencial, outros experimentos foram efetuados empregando-se as mesmas condições operacionais que as utilizadas anteriormente, porém adicionando à carga reacional BF (2700 ppm, BF) como forma de avaliar seu efeito na conversão de DBT. Os resultados para conversão do DBT são mostrados na Figura 4.35. Nessa figura também é mostrado, para fins de comparação, a conversão de DBT para a amostra Nb700-4-2 sem BF na carga reacional mostrada na Figura 4.30.

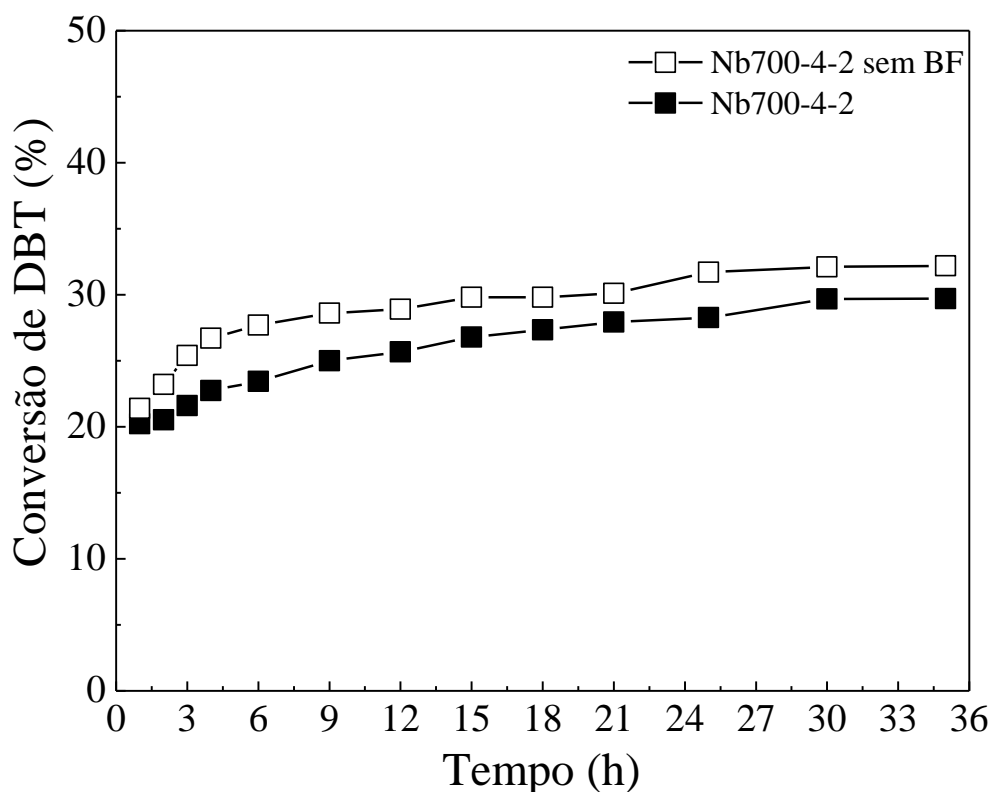


Figura 4.35 – Conversão do DBT em função do tempo de reação para a amostra Nb700-4-2 utilizando uma carga com e sem BF (2700 ppm). Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [S] = 3400 ppm.

Analisando-se a Figura 4.35 pode-se observar que a adição de BF à carga reacional leva a uma pequena diminuição nos valores de conversão em relação à mesma amostra sem o BF.

Para verificar a existência de sítios de hidrogenação na amostra Nb700-4-2, outro experimento foi realizado empregando-se apenas BF na carga reacional (2700 ppm, BF), sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.36.



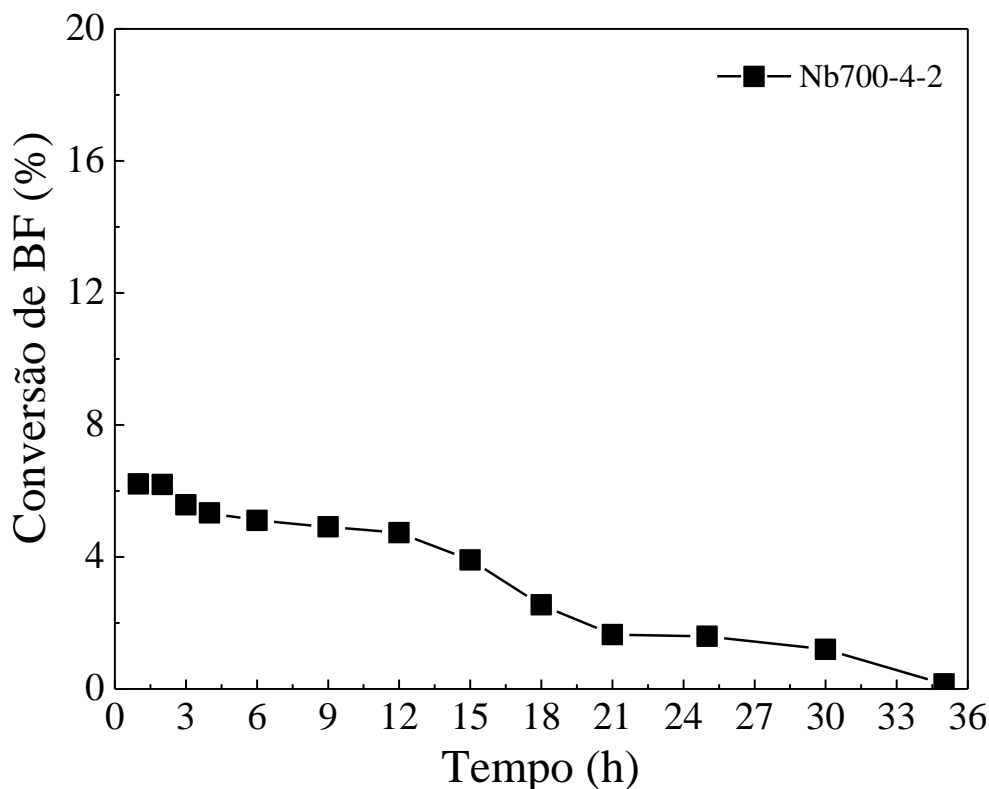


Figura 4.36 – Conversão do BF em função do tempo de reação para a amostra Nb700-4-2. Condições: T = 370 °C, P = 31 bar, [BF] = 2700 ppm.

A Figura 4.36 mostra que, mesmo na ausência do DBT, ocorre uma baixa conversão de BF. Esses resultados indicam que a amostra Nb700-4-2 possui poucos sítios de hidrogenação e também permitem concluir de forma inequívoca que a HDS do DBT para esses sistemas ocorre preferencialmente através da dessulfurização direta (DDS). Além disso, o fato da conversão do BF ter diminuído incontinua até atingir um valor nulo indica que ocorre uma desativação destes sítios, provavelmente devido a uma forte adsorção.

Os resultados de DRX da Figura 4.33 mostram que as estruturas mássicas das amostras foram preservadas após a reação de avaliação catalítica, uma vez que nenhuma mudança foi observada em relação aos difratogramas originais. No entanto, os resultados da análise elementar apresentados na Tabela 4.14 indicam que houve a incorporação de enxofre às amostras após a avaliação catalítica.

São duas as possíveis causas que poderiam explicar os resultados obtidos. A primeira seria que a sua incorporação às amostras ocorreu de forma superficial, uma vez

que o aumento do teor de enxofre nas amostras Nb600-4-2, Nb650-4-2 e Nb700-4-2 não foi acompanhado por uma modificação dos difratogramas de raios-X. Entretanto, seria necessária a realização de análises de XPS para confirma essa suspeita.

A outra seria que o enxofre não reagido da carga que ficou retido nos poros do catalisador ainda úmido ao final dos testes catalíticos conduziu a estes valores. O fato de as amostras terem sido retiradas do reator ainda molhadas com a carga reacional faz com que essa explicação seja a mais provável.

Os resultados apresentados na Tabela 4.15 mostram que a adição de quinolina não levou a modificações significativas na conversão do DBT para a amostra Nb700-4-2. A provável explicação para esse resultado é a de que a amostra Nb700-4-2 segue a rota de dessulfurização direta (DDS), uma vez que o efeito inibitório dos compostos nitrogenados é relatado como sendo mais pronunciado em reações de HDS que seguem preferencialmente a rota de hidrogenação (HID), como é o caso do 4, 6-DMDBT. Esses resultados estão em pleno acordo com os apresentados na Figura 4.34 que revelou um baixo número de sítios de hidrogenação.

## Capítulo 5 Conclusões e Sugestões

### 5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e que foram discutidos no Capítulo 4 foi possível concluir:

- Em relação à síntese do precursor que:
  - ✓ A reação do estado sólido entre o carbonato de guanidina e o complexo amoniacal de nióbio levou à formação de um novo composto e não apenas de uma mistura física dos reagentes. A estrutura desse precursor formado é a de um oxaloniobato de guanidina.
  - ✓ A variação da temperatura utilizada na reação do estado sólido entre os sais reagentes não afetou a natureza cristalográfica dos produtos obtidos após decomposição.
- Em relação à pré-decomposição do precursor que:
  - ✓ A pré-decomposição não leva à formação de estruturas cristalinas.
- Em relação à decomposição do precursor que:
  - ✓ A razão molar guanidina/nióbio afeta de forma significativa a natureza das fases cristalinas obtidas após a decomposição.
  - ✓ A razão molar guanidina/nióbio igual a 4 foi a que se mostrou mais adequada para a síntese do precursor, levando-se em conta as fases cristalinas obtidas após a decomposição. Para razões molares Gu/Nb menores do que 4, a quantidade de carbono aproveitado é insuficiente para formação da fase desejada.

- ✓ A temperatura de decomposição afeta de forma significativa a natureza das fases do produto obtido.
- ✓ Com a metodologia proposta somente foi possível sintetizar carbeto de nióbio em temperaturas superiores a 850 °C, o que não representa uma redução significativa na temperatura de síntese relativamente à carburação com programação de temperatura.
- Em relação à atividade catalítica que:
  - ✓ Os catalisadores obtidos pela metodologia proposta neste trabalho apresentaram atividade na reação de hidrodessulfurização do dibenzotiofeno em oposição aos resultados reportados por RAMANATHAN e OYAMA (1995) para o carbeto de nióbio sintetizado por TPC.
  - ✓ A rota DDS ocorre preferencialmente já que o bifenil foi o principal produto obtido.
  - ✓ A adição de quinolina não levou a modificações significativas na conversão do DBT para a amostra Nb700-4-2.

## 5.2 SUGESTÕES

- ❖ Desenvolver uma metodologia na qual seja possível preparar esses catalisadores suportados.
- ❖ Avaliar o efeito da utilização de outros sais orgânicos como fonte de carbono como, por exemplo, a ureia na natureza e estrutura das fases obtidas após decomposição.

## Capítulo 6 Referências Bibliográficas

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEGERTER, P. A., QUIGLEY, W. W. C., SIMPSON, G. J., et al., 1996, “ Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts: Adsorption Sites, Catalytic Activities, and Nature of the Active Surface”, *Journal of Catalysis*, v. 164, pp. 109 – 121.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, 2011. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal2011.aspx>. Acesso em: 10/04/2012.

BATAILLE, F., LEMBERTON, J. L., MICHAUD, P., et al., 2000, “Alkyldibenzothiophene Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism”, *Journal of Catalysis*, v. 191, pp. 409 – 422.

BEKERMANN, D., BARRECA, D., GASPAROTTO, A., et al., 2009, Investigation of niobium nitride and oxy-nitride films grown by MOCVD”, *Surface & Coatings Technology*, v. 204, pp. 404 – 409.

BOELHOUWER, J. G., 2001, Nonsteady Operation of Trickle-bed Reactors: Hydrodynamics, Mass and Heat Transfer. Ph.D. dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Netherlands.

BOUDART, M., OYAMA, S. T., LECLERCQ, L., 1981, in “Proceedings, 7th International Congress on Catalysis, Tokyo 1980”, v. 1, pp. 578. Elsevier, Amsterdam.

- BRAYNER, R., DJÉGA-MARIADASSOU, G., MARQUES DA CRUZ, G., et al., 2000, “Hydrazine decomposition over niobium oxynitride with macropores generation”, *Catalysis Today*, v. 57, pp. 225 – 229.
- BREWER, L., 1968, “Bonding and Structures of Transition Metal”, *Science*, v. 161, pp. 115 – 122.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., 1938, “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, pp. 309 – 319.
- CHAGAS, C. A. C., 2008, “*Oxidação parcial do propano com catalisadores óxidos de vanádio e cério*” Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CHEN, T., WANG, C., WANG, I., TSAI, T., 2010, “Promoter effect of vanadia on Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for deep hydrodesulfurization via the hydrogenation reaction pathway”, *Journal of Catalysis*, v. 272, pp. 28 – 36.
- CHEN, Y., ZHANG, H., YE, H., et al., 2011, “A simple and novel route to synthesize nano-vanadium carbide using magnesium powders, vanadium pentoxide and different carbon source”, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.29, pp. 528 – 531.
- CHEN, X., BURDA, C., 2004, “Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles”, *Journal Physics Chemical B*, v. 108, pp. 15446 – 15449.
- CHOUZIER, S., CZERI, T., ROY-AUBERGER, M., et al., 2011, “Decomposition of molybdate-hexamethylenetetramine complex: One single source route for different catalytic materials”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, pp. 2668 – 2677.

- CLAIR, T. P. S., DANDHAPANI, B., OYAMA, S. T., 1999, “Cumene hydrogenation turnover rates on Mo<sub>2</sub>C: CO and O<sub>2</sub> as probes of the active site”, *Catalysis Letters*, v. 58, pp. 169 – 171.
- COLTHUP, N.B., DALY, L.H., WIBERLEY, S.E., 1990, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, 3<sup>a</sup> ed. Academic Press, New York.
- CULLITY, B. D., 1978, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>a</sup> ed., Addison-Wesley Publishing Company, MA, USA.
- DA COSTA, P., MANOLI, J. M., POTVI, C., et al., 2005, “Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks”, *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 520 – 530.
- DA COSTA, P., POTVI, C., MANOLI, J. M., et al., 2002, “New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide”, *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, v. 184, pp. 323 – 333.
- DHANDAPANI, B., CLAIR, T. S., OYAMA, S. T., 1998, “Simultaneous hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide”, *Applied Catalysis A: General*, v. 168, pp. 219 – 228.
- EL-GAMEL, N. A. E., WAGLER, J., KROKE, E., 2008, “Guanidinium cyanurates versus guanidinium cyamelurates: Synthesis, spectroscopic investigation and structural characterization”, *Journal of Molecular Structure*, v. 888, pp. 204 – 213.
- EROGOVA, M., PRINS, R., 2004, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 225, pp. 417 – 427.

- FARAG, H., 2010, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo and CoMo sulfide catalysts: Kinetics modeling approach for estimating selectivity”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 194-195, pp. 147 – 157.
- FARAG, H., MOCHIDA, I., SAKANISHI, K., 2000, “Fundamental comparison studies on Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 194-195, pp. 147 – 157.
- FROMENT, H. S., 1979, *Chemical Reactor Analysis and design*, John Wiley & Sons, Canada.
- FURIMSKY, E., 2003, “Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing”, *Applied Catalysis A: General*, v. 240, pp. 1 – 28.
- GATES, B. C., KATZER, J. R., SCHUIT, G. C. A., 1979, *Chemistry of Catalytic Processes*, 1<sup>a</sup> ed., Advisory Board, Delaware.
- GIORDANO, C., ERPEN, C., WEITANG, Y., et al., 2009, “Metal Nitride and Metal Carbide Nanoparticles by a Soft Urea Pathway”, *Chemistry of Materials*, v. 21, pp. 5136 – 5144.
- GIRAUDON, J. M., LECLERCQ, L., LECLERCQ, G., et al., 1993, “Organometallic route to dimolybdenum carbide via a low-temperature pyrolysis of a dimolybdenum alkyne complex”, *Journal of Materials Science*, v. 28, pp. 2449 – 2454.
- GOMES, A. C. L., NUNES, M.H.O., DA SILVA, V. T., et al., 2004, “Thiophene Hydrodesulfurization using  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/MCM-41 as catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, pp. 2432 – 2440.
- GRAHEK, T. M., BUKOVEC, P., 1993, “Thermal decomposition of guanidinium hexafluoroferrate(III)”, *Thermochimica Acta*, v. 215, pp. 241 – 246.



- HAVEY, K.S., ZABINSKI, J.S., WALCK, S.D., 1997, “The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films”, *Thin Solid Films*, v. 303, pp. 238 – 245.
- HYNAUX, A., SAYAG, C., SUPPAN, S., et al., 2007, “Kinetic study of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbides supported on functionalized carbon black composite Influence of indole”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 72, pp. 62 – 70.
- II'CHENKO, N. I., 1977, “Oxidative Catalysis on Transition-Metal Carbides”, *Kinet. Katal.*, v. 18, p. 126 – 134.
- JOUBE, G., SÉVERAC, C., CANTACUZENE, S., 1996, “XPS study of NbN and (NbTi) superconducting coatings”, *Thin Solid Films*, v. 287, pp. 146 – 153.
- KASPER, E., SCHUH, A., BAUER, G., et al., 1995, “Test of Vegard's law in thin epitaxial SiGe layers”, *Journal of Crystal Growth*, v. 157, pp. 68 – 72.
- KIM, H., MA, X., SONG, C., 2005, “Kinetics of two Pathways for 4,6-Dimethyldibenzothiophene Hydrodesulfurization over NiMo, CoMo Sulfid, and Nickel Phosphide catalysts”, *Energy & Fuels*, v. 19, pp. 353 – 364.
- KODAMA, S., ICHIKUNI, N., BANDO, K. K., et al., 2008, “Preparation of supported NbC catalysts from peroxoniobic acid and in situ XAFS characterization”, *Applied Catalysis A: General*, v. 343, pp. 25 – 28.
- LAMIC, A. F., PHAM, T. L. H., POTVIN, C., et al., 2005, “Kinetics of bifunctional isomerization over carbides (Mo, W)”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 237, pp. 109 – 114.
- LEDOUX, M. J., PHAM HUU, C., GUILLE, J., et al., 1992, “Compared activities of platinum and high specific surface area Mo<sub>2</sub>C and WC catalysts for reforming reactions: I. Catalyst activation and stabilization: Reaction of n-hexane”, *Journal of Catalysis*, v. 134, pp. 383 – 398.

- LEE, J. S., BOUDART, M., 1985, “Hydrodesulfurization of thiophene over unsupported molybdenum carbide”, *Applied Catalysis*, v. 19, pp. 207 – 210.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., 1987, “Molybdenum Carbide Catalysts – I. Synthesis of Unsupported Powders”, *Journal of Catalysis*, v. 106, pp. 125 – 133.
- LEVY, R. B., 1977, “Properties of carbides, Nitrides, and Borides: Implications for Catalysis”, In: *Advanced Materials in Catalysis*, p. 101, J. J. BURTON e R. L. GARTEN (Eds), Academic Press, New York.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., 1973, “Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis”, *Science*, v. 181, pp. 547 – 549.
- LI, P. G., LEI, M., TANG, W. H., 2008, “Route to Transition Metal Carbide Nanoparticles Through Cyanamide and Metal Oxides”, *Materials Research Bulletin*, v. 43, pp. 3621 – 3626.
- LI, X. L.; LI, Y. D., 2004, “Synthesis of Scroll-Type Composite Microtubes of Mo<sub>2</sub>C/MoCO by Controlled Pyrolysis of Mo(CO)<sub>6</sub>”, *Chemistry - A European Journal*, v. 10, pp. 433 – 439.
- MA, J., WU, M., DU, Y., et al, 2009a, “Formation of nanocrystalline niobium carbide (NbC) with a convenient route at low temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, pp. 415 – 417.
- MA, J., WU, M., DU, Y., et al, 2009b, “Low temperature synthesis of vanadium carbide”, *Materials Letters*, v. 63, pp. 905 – 907.
- MARQUES, M. T., FERRARIA, A. M., CORREIA, J. B., et al., 2008, “XRD, XPS and SEM characterisation of Cu-NbC nanocomposite produced by mechanical alloying”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, pp. 174 – 180.

- MARTÍNEZ-MÉNDEZ, S., HENRÍQUEZ, Y., DOMÍNGUEZ, O., et al., 2006, “Catalytic properties of silica supported titanium, vanadium and niobium oxide nanoparticles towards the oxidation of saturated and unsaturated hydrocarbons”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 252, pp. 226 – 234.
- McCREA, K. R., LOGAN, J. W., TARBUCK, T. L., et al., 1997, “Thiophene Hydrodesulfurization over Alumina-Supported Molybdenum Carbide and Nitride Catalysts: Effect of Mo Loading and Phase”, *Journal of Catalysis*, v. 171, pp. 255 – 267.
- MEDEIROS, F. F. P., MOURA, M. F. V., DA SILVA, A. G. P., et al., 2006, “The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris(oxalate)niobate”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, pp. 531 – 538.
- MILLER, C. F., SIMMONS, G. W., WEI, R. P., 2000, “High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni<sub>3</sub>Nb and oxygen enhanced crack growth”, *Scripta Materials*, v. 42, pp. 227 – 232.
- MOMINUZZAMAN, S. M., KRISHNA, M. K., SOGA, T., et al., 2000, “Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon thin films deposited from camphoric carbon”, *Carbon*, v. 38, pp. 127 – 131.
- NARTOWSKI, A. M.; PARKIN, I. P.; CRAVEN, A. J.; et al., 1998, “Rapid, Solid-State Metathesis Routes to Metal Carbides”, *Advanced Materials*, v. 10, pp. 805 – 808.
- OYAMA, S. T., 1996, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1<sup>a</sup> ed. Virginia, Blackie Academic & Professional.
- OYAMA, S. T., 1992, “Preparation and Catalytic Properties of Transition Metal Carbides and Nitrides”, *Catalysis Today*, v. 15, pp. 179 – 200.
- OYAMA, S. T., 1981, Ph.D. Thesis, Stanford University, Stanford, CA.

- OYAMA, S. T., SCHLATTER, J. C., METCALFE, J. E., et al., 1988, “Preparation and characterization of early Transition-Metal carbides and nitrides”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, pp. 1639 – 1648.
- PINTO, S., D’ORNELAS, L., BETANCOURT, P., 2008, “Synthesis and characterization of vanadium nanoparticles on activated carbon and their catalytic activity in thiophene hydrodesulphurization”, *Applied Surface Science*, v. 254, pp. 5390 – 5393.
- PREISS, H., MEYER, B., OLSCHEWISKI, C., 1998, “Preparation of molybdenum and tungsten carbides from solution derived precursors”, *Journal of Materials Science*, v. 33, pp. 713 – 722.
- RAMANATHAN, S., OYAMA, S. T., 1995, “New Catalytic for Hydroprocessing: Transition Metal Carbide and Nitride”, *Journal of Physics and Chemistry*, v. 99, pp. 16365 – 16372.
- RIETVELD, H. M., 1969, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure”, *Journal of Applied Crystallography*. v. 2, pp. 65 – 71.
- SCHERER, R. P., MALVESTI, A. L., PERGHER, S. B. C., et al., 2009, “Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno”, *Química Nova*, v. 32, pp. 34 – 47.
- SCHMIDT, M. W., BALDRIDGE, K. K., BOATZ, J. A., et al., 1993, “General Atomic and Molecular Electronic Structure System”, *Journal of Computational Chemistry*, v. 14, pp. 1347 – 1363.
- SHERIF F. G., Novel precursor for forming metal carbide catalysts. Patente WO 95/23023, 31 de Agosto de 1995.

- SHERIF F., VREUGDENHIL, W., 1996, “Synthesis and catalytic properties of tungsten carbide for isomerization, reforming and hydrogenation”. In: OYAMA, S. T. (eds), *The chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 22, Glasgow, UK, Blackie Academic & Professional.
- SHI, L., GU, Y., CHEN, L., et al., 2005, “Synthesis and Oxidation Behavior of Nanocrystalline Niobium Carbide”, *Solid State Ionics*, v. 176, pp. 841 – 843.
- SHIN, Y., LI, X. S., WANG, C., et al., 2004, “Synthesis of Hierarchical Titanium Carbide from Titania-Coated Cellulose Paper”, *Advanced Materials*, v. 16, pp. 1212 – 1215.
- SILVA, R.M.C.F., 2007, *Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo*. Tese de D.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUSA, L. A., 2009, “*Hidrotratamento de Óleo de Girassol Utilizando Carbetto de Molibdênio Suportado*” Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- STANISLAUS, A., MARAFI, A., RANA, M. S., 2010, “Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production”, *Catalysis Today*, v. 153, pp. 1 – 68.
- STORMS, E. K., 1967, *The Refractory Carbides*, New York, Academic Press.
- SZYMANSKA-KOLASA, A., LEWANDOWSKI, M., SAYAG, C., 2007, “Comparison of molybdenum carbide and tungsten carbide for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene”, *Catalysis Today*, v. 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, RJ, Brasil.

- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., SCHMAL, M., OYAMA, S. T., 1996, “Niobium Carbide Synthesis From Niobium Oxide: Study of the Synthesis Conditions, Kinetics, and Solid-State Transformation Mechanism”, *Journal of Solid State Chemistry*, V. 123, pp. 168 – 182.
- TOTH L. E., 1971, “Transition Metal Carbides and Nitrides” Academic Press, New York and London.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985a, “Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: I. Nitrides”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 59, pp. 332 – 347.
- VOLPE, L., BOUDART, M., 1985b, “Compounds of Molybdenum and Tungsten with High Specific Surface Area: II. Carbides”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 59, pp. 348 – 356.
- WANG, H. M., WANG, X. H., ZHANG, M. H., et al., 2007, “Synthesis of Bulk and Supported Molybdenum Carbide by a Single-Step Thermal Carburization Method”, *Chemistry Materials*, v. 19, pp. 1801 – 1807.
- WILLIAM, A. R., 1983, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 81, pp. 168.

## Apêndice A

### Calibração para análise por espectrometria de massas

#### A.1 - Medidas de área específica ( $S_g$ ).

O procedimento de calibração consistiu em realizar as medidas de área específica de algumas amostras padrão com valores já conhecidos utilizando-se a unidade experimental descrita na Seção 3.2.1 e comparar com os obtidos empregando um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000, com aquisição de dados computadorizada. Anteriormente às medidas de área específica no espectrômetro de massas, as amostras passaram por tratamento prévio sob corrente de hélio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) desde a temperatura ambiente até  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo nessa temperatura por 150 minutos para eliminação de água e gases fisissorvidos. A Figura A.1 mostra um registro típico do sinal do íon  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) durante a secagem.

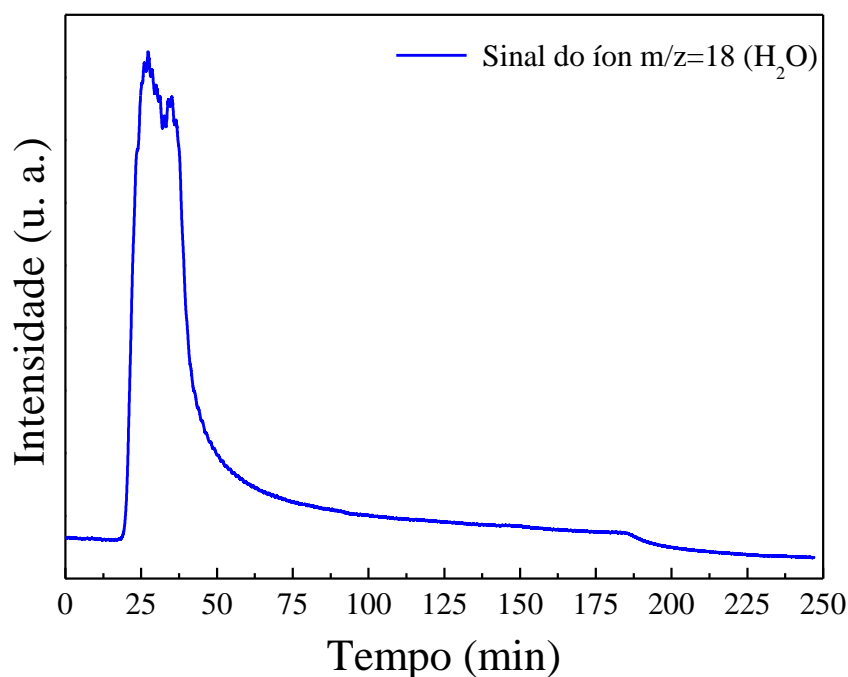


Figura A.1 – Registro típico do sinal do íon  $m/z = 18$  durante o procedimento de secagem das amostras padrões para posterior medida de sua área específica.

Os valores de área específica das amostras já previamente conhecidos, medidos no ASAP e no espectrômetro de massa são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Área específica das amostras utilizadas na calibração do espectrômetro de massas para posteriores medidas *in situ* dos carbetos sintetizados nesta Tese.

Amostra	Origem	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		
		Fornecedor	ASAP	Metodologia desta Tese
Silica-Alumina	Micromeritics	205	201	198*
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Petrobras	170	183	187
CeO <sub>2</sub>	CHAGAS, 2008	-	45	43

\*Foram realizadas duas réplicas e os resultados medidos foram 197 e 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

## A.2 - Medidas de quimissorção de CO.

Anteriormente as medidas de quimissorção de CO no espectrômetro de massas, as amostras passaram primeiramente por um pré-tratamento de secagem sob corrente de He (50 mL min<sup>-1</sup>) com a temperatura do reator sendo elevada desde a ambiente até 100 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> por 15 minutos. Findo esse tempo, as amostras passaram por tratamentos redutivos, onde o gás de admissão do reator era trocado de He para H<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) e voltou-se a aquece o sistema desde 100 até 350 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> e atingida essa temperatura o sistema permanecia nessas condições por um período de 2 horas. Após esse período de tempo, o gás de admissão do reator era novamente trocado para He (50 mL min<sup>-1</sup>) permanecendo a 350 °C por mais 2 horas. Em seguida, a temperatura era abaixada até a ambiente ainda sob corrente de He para que posteriormente as amostras tivessem sua quimissorção de CO quantificada.

A Tabela A.2 mostra a quantidade de CO quimissorvida das amostras padrão medidos previamente no ASAP e posteriormente no espectrômetro de massas empregando-se o método de pulsos descrito na Seção 3.2.3.2.



Tabela A.2 – Valores de quimissorção de CO das amostras utilizadas na calibração do espectrômetro de massas para posteriores medidas *in situ* dos carbetos sintetizados nesta Tese.

Amostra	Origem	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mols de CO g}^{-1}$ )	
		ASAP	Metodologia desta Tese
0,5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Micromeritics	8,0	8,2
5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acros	65	63

As medidas das amostras padrão realizadas no equipamento Micromeritics, modelo ASPA 2020, foram feitas em regime estático e com aquisição de dados computadorizada. Antes de cada medida, as amostras eram submetidas a um tratamento redutivo que consistiu, sucintamente, em se passar uma corrente de H<sub>2</sub> puro (50 mL min<sup>-1</sup>) de modo a se promover a redução da mesma. A temperatura do reator era elevada a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> desde a ambiente até um valor final desejado e o sistema permanecia nestas condições por um período de 2 horas. Feito isso, era iniciado o processo de quimissorção de CO. Anteriormente aos tratamentos redutivos, as amostras eram submetidas à secagem sob vácuo de 10<sup>-6</sup> mmHg, para eliminação de toda umidade e gases adsorvidos na superfície do material.

## Apêndice B

### Regime de escoamento do tipo *trickle flow*

Como mostra a representação esquemática da Figura B.1, nesse tipo de sistema, dependendo das vazões de gás e líquido diferentes regimes de escoamento podem ser obtidos (FROMENT, 1979).

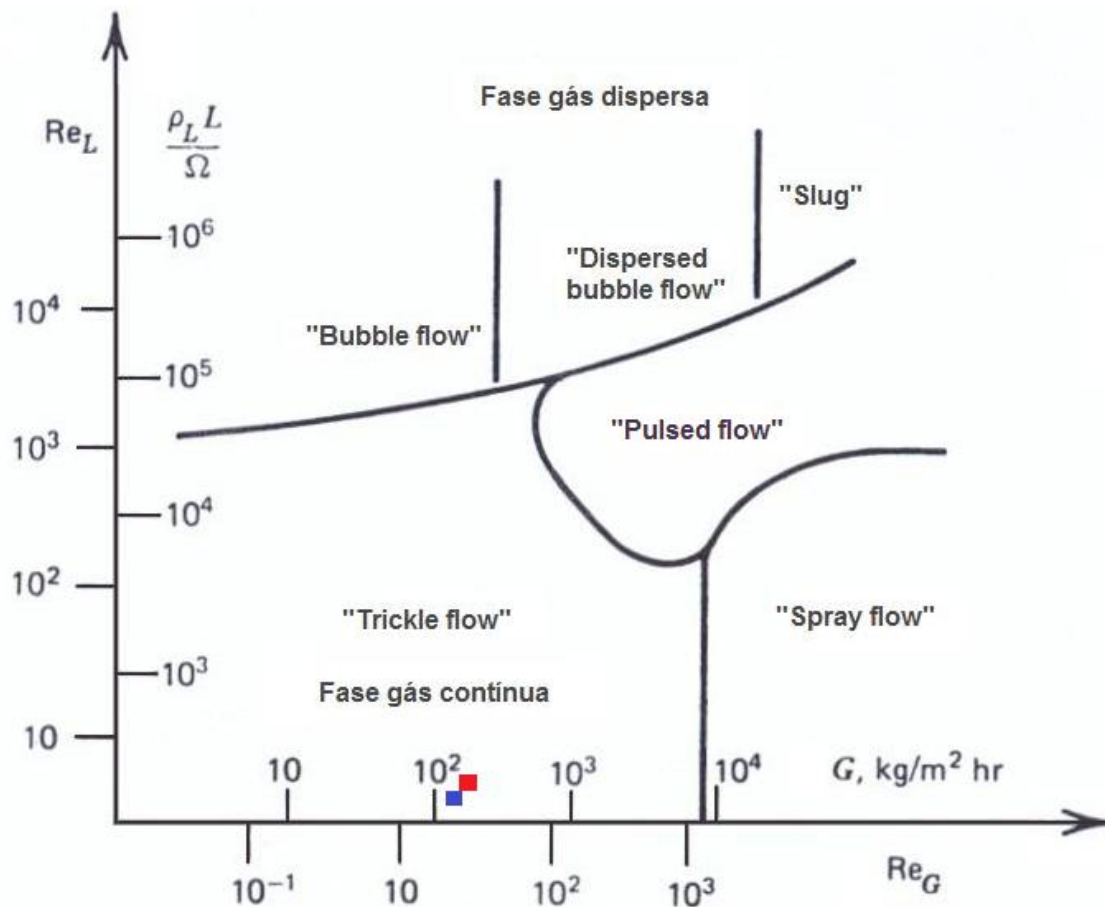


Figura B.1 – Representação esquemática dos possíveis regimes de escoamento de acordo com as vazões de gás e líquido (FROMENT, 1979).

Como apresentado na Figura B.1, para escoamento utilizando relativamente baixas vazões de gás e de líquido prevalece o regime chamado de "*trickle flow*", no qual o gás forma uma fase contínua e o líquido uma fase dispersa que escoava sobre as partículas de catalisador formando um filme laminar. Quando se utiliza alta vazão de gás e baixa vazão de líquido o regime de escoamento é chamado de "*spray flow*", onde

gotículas de líquido são formadas e arrastadas pela fase gasosa dificultando o contato das partículas sólidas com o reagente líquido. O regime “*bubble flow*” prevalece para um escoamento utilizando baixa vazão de gás e alta vazão de líquido, no qual o líquido forma uma fase contínua e o gás se move sob a forma de bolhas dispersas no líquido. Quando se utiliza altas vazões de gás e de líquido o regime de escoamento chamado de “*pulsed flow*” é obtido, onde através do leito passa grande quantidade de gás e de líquido (FROMENT, 1979, BOELHOUWER, 2001).

As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos foram testadas a fim de verificar se o regime de escoamento era do tipo *trickle flow*. Abaixo são apresentados os cálculos realizados para determinação das condições empregadas para os reagentes em fase gasosa (B.1) e em fase líquida (B.2).

### B.1 – Gás

$$G = u \times \rho_{H_2} \quad u = \frac{Q_v}{\Omega}$$

onde:  $G$  = velocidade mássica ( $\text{Kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )  
 $u$  = velocidade superficial linear ( $\text{m h}^{-1}$ )  
 $Q_v$  = vazão volumétrica do gás ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )  
 $\Omega$  = área da seção reta do reator ( $\text{m}^2$ )  
 $\rho_{H_2}$  = densidade do gás ( $\text{kg m}^{-3}$ )

### B.2 – Líquido

$$G = \frac{L \times \rho_{\text{líquido}}}{\Omega}$$

onde:  $G$  = velocidade mássica ( $\text{Kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )  
 $L$  = vazão volumétrica do líquido ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )  
 $\Omega$  = área da seção reta do reator ( $\text{m}^2$ )  
 $\rho_{\text{líquido}}$  = densidade do líquido ( $\text{kg m}^{-3}$ )

De acordo com os cálculos verifica-se pela representação esquemática da Figura B.1, que as condições empregadas estão dentro do regime de escoamento do tipo *trickle flow*, que pode ser representado pelos pontos azul e vermelho indicados no gráfico correspondentes às amostras a base de nióbio e molibdênio, respectivamente.

## Apêndice C

### Síntese da amostra 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A amostra 20% (m/m) MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparada utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido, o qual consistiu, sucintamente, em dissolver o sal de molibdênio (heptamolibdato de amônio – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) em uma menor quantidade de água possível, tal que teor de MoO<sub>3</sub> desejado fosse obtido após a calcinação. A solução de heptamolibdato foi aos poucos gotejada sobre o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após isso a amostra foi levada à estufa por 30 minutos a 120 °C para eliminação do excesso de umidade. Esse processo se repetiu até toda a solução ser inteiramente gotejada, e então o material foi deixado na estufa a 120 °C durante uma noite para secar completamente. Após essa etapa, cada amostra foi submetida a tratamento térmico em uma mufla com programação de temperatura até atingir 500 °C, permanecendo nessa temperatura por três horas para obtenção do 20% (m/m) MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes teores.

Para obtenção do carbeto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizado como referência para reação de HDS do DBT, a amostra do precursor foi submetida à técnica de carburação com programação de temperatura (TPC) para a carburação do MoO<sub>3</sub>. O óxido precursor previamente pesado foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C min<sup>-1</sup> sob corrente de 20% (v/v) CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> até atingir 650 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

O valor de quimissorção de CO obtido para o catalisador 20% (m/m) Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 484  $\mu\text{mol CO g}^{-1}$  de Mo<sub>2</sub>C.

# Apêndice D

## Análises Cromatográficas

### D.1 - Cromatograma típico do DBT e seus produtos após a HDS

Na Figura D.1 estão apresentados os picos de DBT, BF e CHB, de uma análise cromatográfica típica da reação de HDS do DBT com hexadecano.

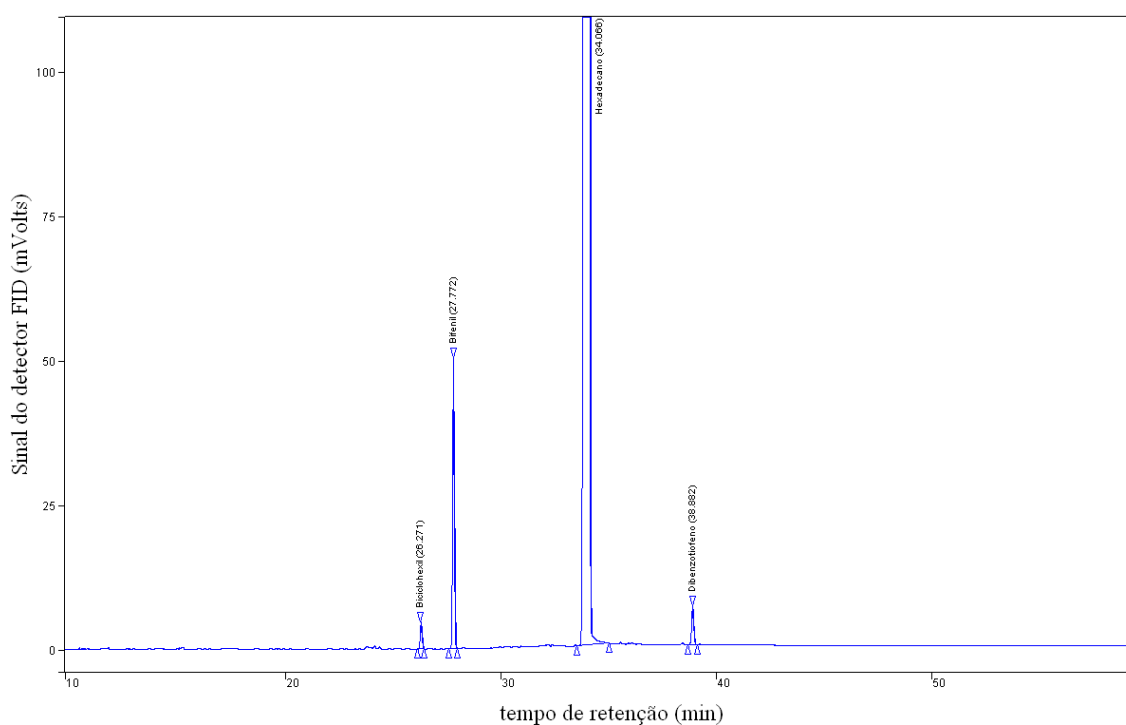


Figura D.1 – Cromatograma típico da reação de HDS do DBT.

### D.2 - Curvas de Calibração

#### D.2.1 - Curva de calibração para o DBT

A Figura D.2 mostra a curva de calibração obtida para o DBT.

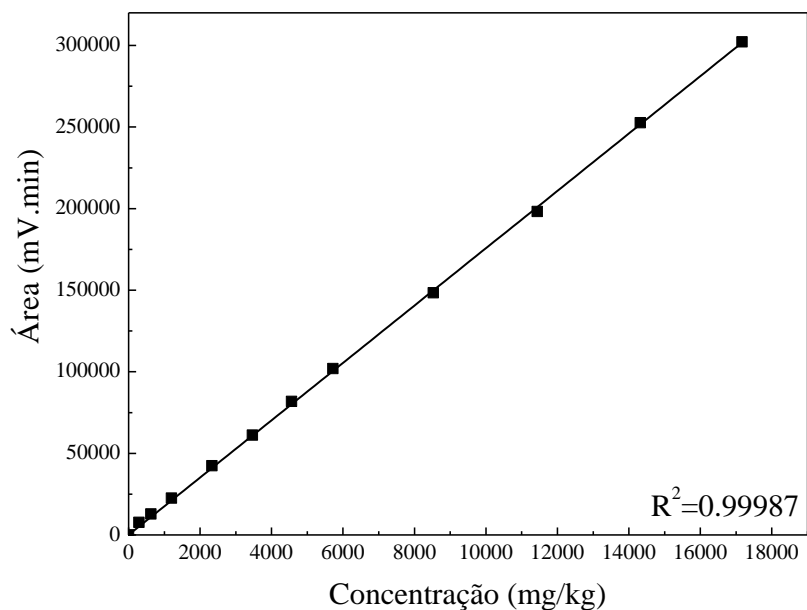


Figura D.2 – Curva de calibração do DBT.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Área}] = 17,53 * [\text{Concentração}] + 0$$

#### D.2.2 Curva de calibração para o BF

A Figura D.3 mostra a curva de calibração obtida para o BF.

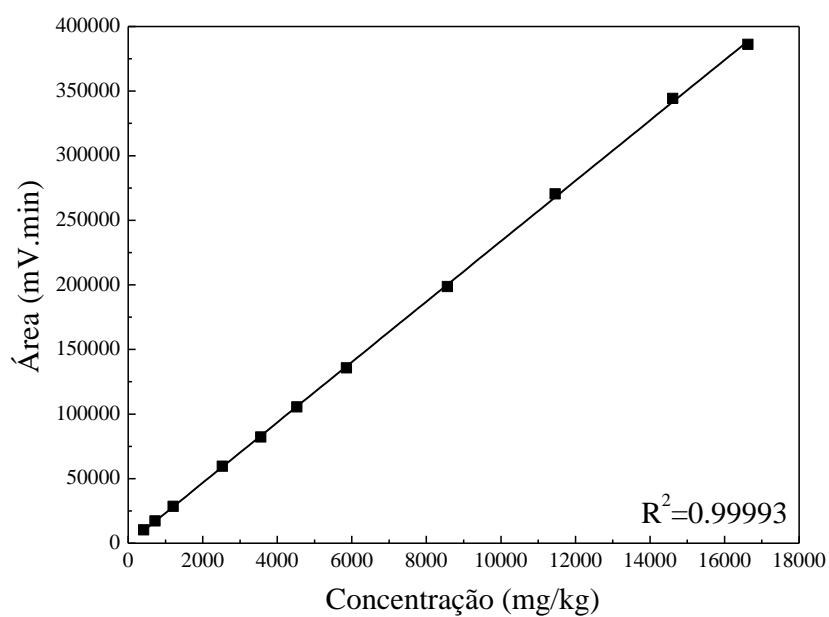


Figura D.3 – Curva de calibração do BF.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Área}] = 23,38 * [\text{Concentração}] + 0$$

### D.2.3 Curva de calibração para o CHB

A Figura D.4 mostra a curva de calibração obtida para o CHB.

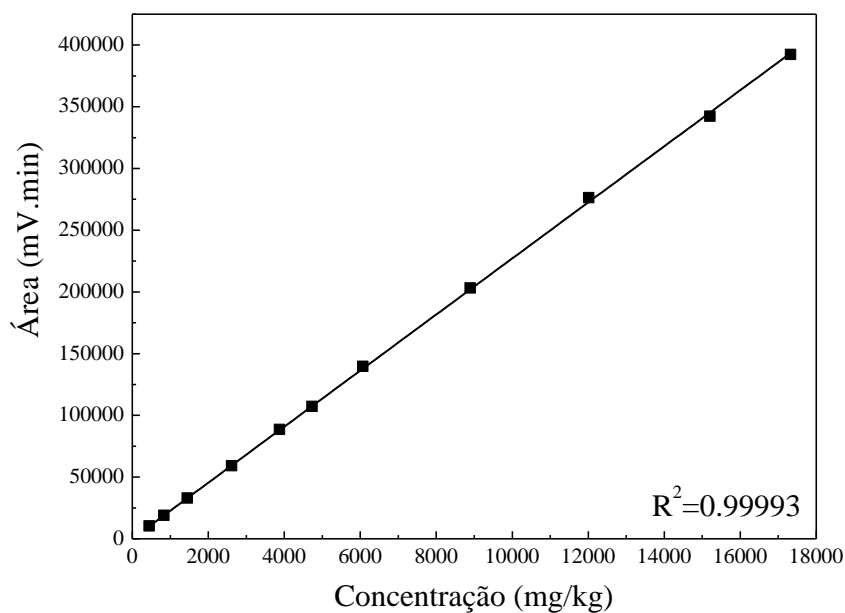


Figura D.4 – Curva de calibração do CHB.

$$\text{Equação da reta: } [\text{Área}] = 22,71 * [\text{Concentração}] + 0$$

### D.2.4 Curva de calibração para o DCH

A Figura D.5 mostra a curva de calibração obtida para o DCH.



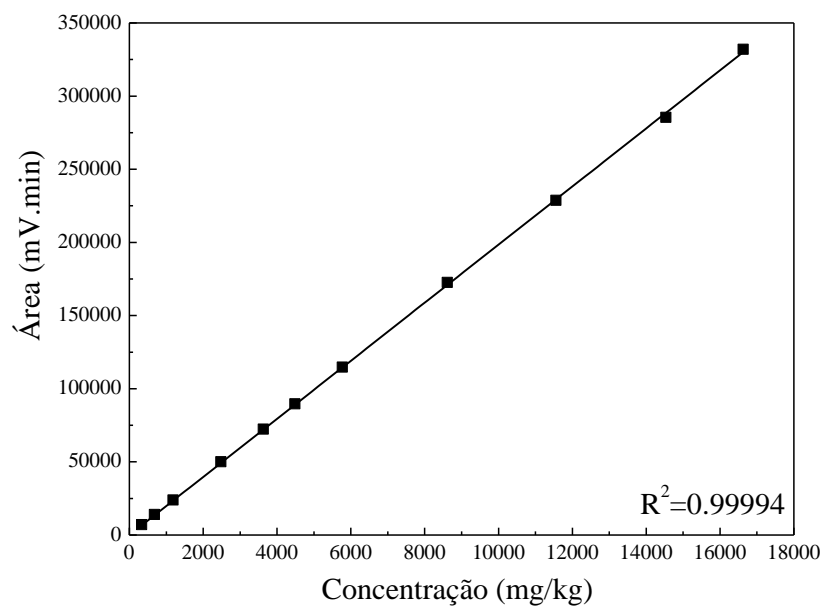


Figura D.5 – Curva de calibração do DCH.

Equação da reta:  $[Área]=19,85*[Concentração]+0$

## Apêndice E

### Tratamentos com hidrogênio

Para verificar o efeito do tratamento de hidrogênio sobre a natureza das fases, área específica e quimissorção de CO da amostra Nb400-4, dois testes foram efetuados utilizando como base a decomposição a 650 °C por 2 horas com a taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. No primeiro, a amostra obtida ao final da síntese foi submetida a um pós-tratamento *in situ* com H<sub>2</sub> puro; no segundo, uma decomposição foi realizada nas mesmas condições, mas utilizando H<sub>2</sub> ao invés de He.

No tratamento pós-decomposição, a amostra foi decomposta nas condições citadas anteriormente e, posteriormente, foi resfriada a temperatura ambiente. Em seguida, o gás de admissão ao reator foi mudado de He para H<sub>2</sub> puro (100 mL min<sup>-1</sup>) e a temperatura foi elevada empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C permanecendo nessa temperatura por 2 horas. Feito isso, a temperatura do reator foi novamente abaixada até a ambiente e, em seguida, foram efetuadas as medidas de área específica e quimissorção de CO. Para esse experimento foi criado um código de identificação Nb650-4-2/H<sub>2</sub> para representar a amostra submetida ao pós-tratamento com hidrogênio.

Na Tabela E.1 são apresentados os valores de área específica e quimissorção de CO medidos *in situ* e, para fins de comparação, também são apresentados os valores para a amostra Nb650-4-2.

Tabela E.1 – Resultados de área específica e quimissorção de CO para as amostras após síntese com e sem pós-tratamento com H<sub>2</sub>.

Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quimissorção de CO (μmol g <sup>-1</sup> )
Nb650-4-2/H <sub>2</sub>	146	20
Nb650-4-2	163*	26*

\*Valores adaptados da Figura 4.21.

Da Tabela E.1 pode-se observar que o tratamento pós-decomposição *in situ* utilizando  $H_2$  levou a uma diminuição nos valores de quimissorção de CO e área específica.

Em seguida, a amostra foi passivada e submetida análise de difração de raios-X, sendo seu difratograma apresentado na Figura E.1. Nessa mesma figura também é mostrado, para fins de comparação, o difratograma da amostra Nb650-4-2.

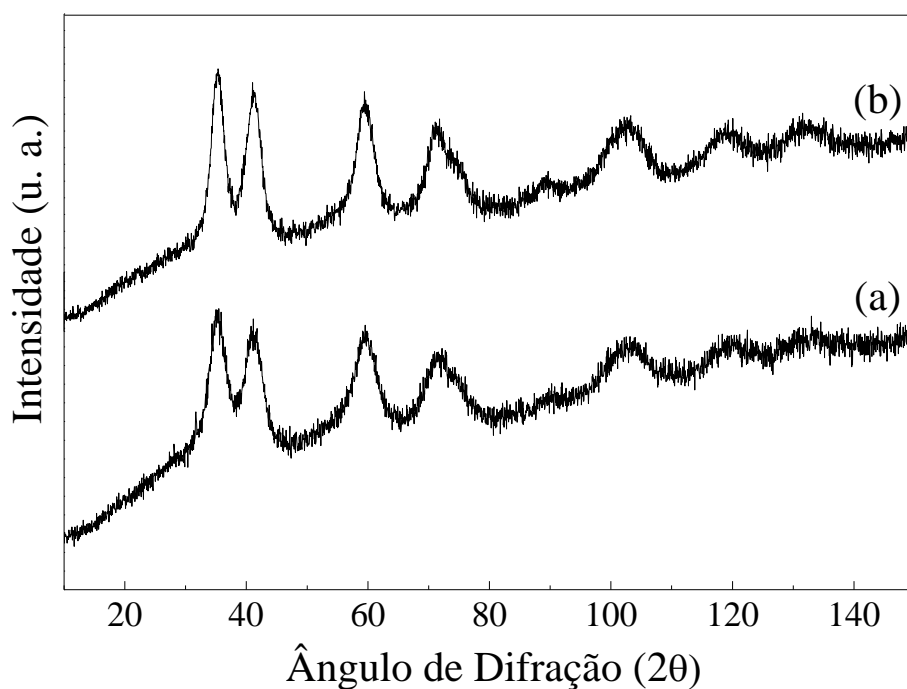


Figura E.1 – Difratogramas de raios-X na forma passivada das amostras: Nb650-4-2 (a) e Nb650-4-2/ $H_2$  (b).

Observa-se da Figura E.1 que a principal diferença existente entre as amostras é aquela relacionada à sua estrutura uma vez que a fase obtida foi a mesma.

Os difratogramas foram refinados por Rietveld e os resultados obtidos para os principais parâmetros da estrutura cristalina são apresentados na Tabela E.2.

Tabela E.2 – Parâmetros estruturais e tamanho de cristalitos obtidos por refinamento empregando-se o método de Rietveld.

Amostra	$a_0$ (Å)	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )	FWHM (°)	$L_c$ (nm)
Nb650-4-2/H <sub>2</sub>	4,38 <u>52</u> (12)	84,3 <u>29</u> (21)	2,8005	2,98
Nb650-4-2	4.37 <u>21</u> (33)*	83.5 <u>75</u> (81)*	3,8552*	2,16*

$a_0$  = parâmetro de rede,  $V_m$  = volume de célula, FWHM = largura a meia altura referente ao plano (111),  $L_c$  = tamanho de cristalitos, \*Valores adaptados da Tabela 4.9. Os erros envolvidos nos cálculos dos parâmetros referentes à fase NbC são apresentados entre parênteses esse referem aos algarismos sublinhados

Em outro experimento, a amostra Nb400-4 foi decomposta nas mesmas condições utilizadas anteriormente, mas substituindo o He por de H<sub>2</sub> puro (100 mL min<sup>-1</sup>). Em seguida, a amostra teve seus valores de área específica e quimissorção de CO medidos *in situ*. O resultado de área específica ficou abaixo de 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto que a quimissorção de CO foi nula. Posteriormente, a amostra foi passivada e em seguida submetida à difração de raios-X para determinação e identificação das fases cristalográficas presentes. O difratograma obtido é apresentado na Figura E.2 e, conforme se pode observar, o material obtido apresentou somente as reflexões características da fase NbO<sub>2</sub>.

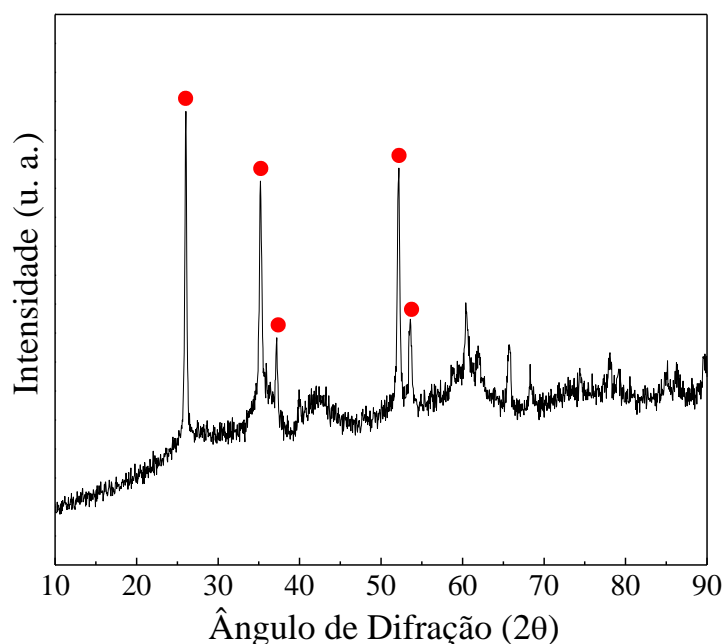


Figura E.2 – Difratograma de raios-X na forma passivada da amostra Nb650-4-2 obtida sob corrente de hidrogênio. Fase (●) NbO<sub>2</sub> JCPDS09-0235.

Os resultados apresentados na Figura E.17 e Tabelas E.1 e E.2 mostram que o tratamento pós-decomposição com H<sub>2</sub> puro não conduziu a mudanças significativas na fase obtida nem nos valores de área específica e quimissorção de CO. Por outro lado, quando a decomposição foi realizada empregando-se H<sub>2</sub> puro houve formação da fase NbO<sub>2</sub>.