

CO₂ NA DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETILBENZENO UTILIZANDO CATALISADORES COMPOSTOS DE ÓXIDO DE FERRO E ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Tiago Pinheiro Braga, Antônio Narcisio Pinheiro e Antoninho Valentini*

Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60455-970 Fortaleza - CE, Brasil

Recebido em 23/6/10; aceito em 30/11/10; publicado na web em 25/2/11

CO₂ IN THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHYLBENZENE USING CATALYSTS COMPOSED OF IRON OXIDE AND ALUMINUM OXIDE. Materials containing aluminum and iron oxide were synthesized through the preparation of hybrid spheres and tested in the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. The catalytic results suggest that the high initial ethylbenzene conversion is due to the contribution of basic sites. These results also point to a competitive process between CO₂ adsorption and the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene for the basic sites (lattice oxygen). In spite of the coke deposition is originating from ethylbenzene and CO₂, the amount of carbonaceous deposits was smaller with the presence of CO₂, if compared with the dehydrogenation in the absence of CO₂.

Keywords: carbon dioxide; ethylbenzene; styrene.

INTRODUÇÃO

Com o intuito de diminuir os custos de produção, recentemente o dióxido de carbono (CO₂) recebeu muita atenção como gás coalimentador no processo de desidrogenação do etilbenzeno para a produção de estireno.¹⁻⁴ Isso se justifica por ser esta uma reação bastante importante, tanto do ponto de vista acadêmico como industrial.⁵⁻⁷ Adicionalmente, mesmo que em baixa proporção, esse processo apresenta a vantagem de possibilitar o consumo ou utilização do dióxido de carbono, produto de baixo valor comercial e um dos principais causadores do efeito estufa.

Para grande parte das reações promovidas por catalisadores heterogêneos, o número de informações relacionadas à interação entre o sítio ativo e os reagentes, assim como o mecanismo reacional, é limitado ou pouco conhecido. No entanto, o conhecimento do processo reacional e a natureza do sítio ativo é, muitas vezes, essencial para o desenvolvimento e a otimização dos catalisadores. Com base em observações experimentais, expostas na literatura, são apresentadas propostas mecanísticas relacionadas às possíveis interações entre o óxido de ferro e o etilbenzeno no processo de desidrogenação.⁸⁻¹¹

Apesar de a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno ainda necessitar de estudos mais detalhados para se ter melhor conhecimento de como se processa a transferência de elétrons entre o etilbenzeno e o óxido de ferro, resultados mostram que os catalisadores contendo hematita como sítio ativo, durante o procedimento reacional, sofrem a redução dos centros ativos levando à formação da magnetita, afetando a conversão e a seletividade reacional.¹²

Com o intuito de se obter informações relativas à desativação do catalisador de óxido de ferro e óxido de alumínio na reação de desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO₂ e, deste modo, contribuir para esta linha de pesquisa, este trabalho mostra o efeito das condições reacionais na reação de desidrogenação do etilbenzeno, bem como destaca algumas propriedades de materiais sintetizados por uma nova rota de preparação.

PARTE EXPERIMENTAL

A rota de síntese dos catalisadores consiste na preparação de uma esfera híbrida, composta de hidróxido dos íons precursores (Al, Fe) e de um polímero orgânico (quitosana), seguida de calcinação sob fluxo de ar.

Para exemplificar o procedimento adotado na síntese das esferas de óxido de ferro e óxido de alumínio, em um béquer, 5,50 g de quitosana foram dissolvidos em 300 mL de CH₃COOH (5% v/v); separadamente, 26,98 g de Al(NO₃)₃·9H₂O e 4,85 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O foram dissolvidos em 100 mL de água. A solução aquosa, de ferro e alumínio, foi adicionada à solução contendo quitosana, sob agitação. A solução contendo ferro, alumínio e quitosana foi adicionada à solução de NH₄OH (50%) sob agitação, na forma de gotas, com auxílio de uma bomba peristáltica. As esferas de gel formadas foram removidas da solução de NH₄OH e secas em temperatura ambiente durante 72 h. As esferas de óxido de ferro e óxido de alumínio foram obtidas através da calcinação das esferas híbridas sob fluxo de ar durante 1 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, ocorrendo desta forma a eliminação da matéria orgânica.

Para a síntese das esferas foi utilizada solução com relação molar, monômero de quitosana/íons (Fe e Al) de 1/2,5. Foram preparadas amostras com diferentes relações molares entre Al e Fe denominadas por AlFeX, sendo X a relação molar Al/Fe; a amostra Al é composta apenas de óxido de alumínio.

Para a análise de dessorção do CO₂ em temperatura programada (TPD-CO₂), o catalisador (200 mg) foi previamente aquecido à temperatura de 500 °C sob atmosfera de He durante 30 min e, então, resfriado à 60 °C. O fluxo de CO₂ (30 mL/min) foi introduzido na linha reacional para promover sua adsorção por parte do catalisador (durante 30 min) e, deste modo, promover a saturação dos materiais. Posteriormente, o TPD de CO₂ foi realizado sob atmosfera de He da temperatura ambiente até 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O CO₂ dessorvido foi acompanhado utilizando-se um detector de condutividade térmica.

Os óxidos sintetizados foram analisados por espectroscopia Mössbauer, espectros obtidos a temperatura ambiente e nas temperaturas

*e-mail: valent@ufc.br

de 110 e 20 K em um modo constante de aceleração usando uma fonte de ⁵⁷Co (Rh). Os dados foram avaliados através de uma rotina não linear que utiliza o método dos mínimos quadrados com auxílio do software Normos. Todos os valores de deslocamento isomérico são relativos aos obtidos para o α-Fe. Após o teste catalítico, as amostras foram submetidas à análise por difração de raios-X, utilizando como fonte de irradiação o Kα do Cu ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, 30 kV a 20 mA), na faixa de $2\theta = 15\text{-}80$.

Para se obter informações qualitativas e quantitativas relacionadas ao coque formado, foi realizada análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR dos catalisadores após a reação.

O desempenho catalítico dos materiais sintetizados foi avaliado em um teste microcatalítico, empregando-se massa de 100 mg de amostra, sob pressão atmosférica e temperatura reacional de 550 °C, reação em fase gasosa e sob fluxo contínuo. Após tratamento sob fluxo de N₂ durante 1 h na temperatura de 550 °C, a mistura reacional (30 mL/min), composta de CO₂, etilbenzeno (23,3 μmol/min) e N₂ (diluyente), com razão CO₂/EB de 30 foi introduzida na linha reacional. A conversão de etilbenzeno foi acompanhada por cromatografia gasosa, em um aparelho dotado de dois detectores: ionização de chama com coluna capilar apolar e de condutividade térmica na coluna empacotada porapak-N. A amostra AlFe15 foi submetida a reações em diversas temperaturas (500, 550, 580 e 600 °C) com razão CO₂/EB igual a 30; adicionalmente, na temperatura de 550 °C esta amostra (AlFe15) foi submetida a reações com diversas razões CO₂/EB (2, 9, 15 e 30). Para fins comparativos, a reação foi conduzida também na ausência de CO₂ para a amostra AlFe2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de desidrogenação do etilbenzeno na presença do CO₂ pode ser favorecido com o emprego de catalisadores que tenham elevada capacidade de adsorção de CO₂.^{13,14} Para verificar se há uma correlação entre a adsorção de dióxido de carbono e a taxa de conversão do etilbenzeno, foram realizados experimentos de dessorção a temperatura programada de CO₂ para a série de catalisadores sintetizados.

Os perfis de TPD-CO₂ dos diferentes catalisadores estão presentes na Figura 1. Percebe-se uma banda de dessorção do CO₂ com máximo em torno de 120 °C para as diferentes amostras. Porém, um perfil diferenciado é observado para a amostra AlFe2, a qual possui maior quantidade de ferro em sua composição; tal amostra apresenta uma banda de dessorção de CO₂ que se estende acima de 200 °C, sendo este um indicativo da presença de sítios com diferentes propriedades.

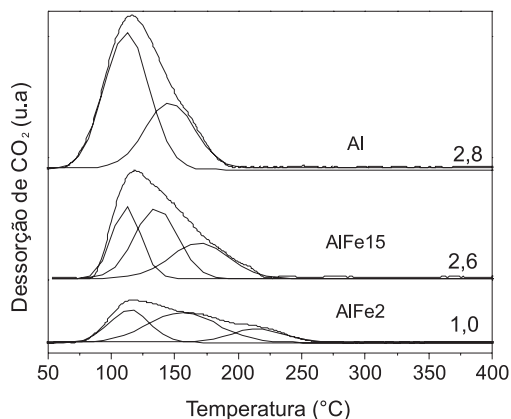


Figura 1. Perfis de TPD-CO₂ das esferas. O valor inserido indica a área relativa das amostras

Os perfis de TPD-CO₂ sugerem a sobreposição de diferentes bandas de dessorção de CO₂, as quais se tornam mais perceptíveis após o processo de deconvolução. Analisando estes novos perfis evidencia-se a presença de uma terceira banda de dessorção de CO₂ devido à presença de óxido de ferro, e que seu máximo é função do teor de óxido de ferro presente (AlFe15 a 170 °C e AlFe2 a 220 °C).

Por outro lado, constata-se que o aumento do teor de ferro promove decréscimo da quantidade total de CO₂ adsorvido, sendo observada, em valores relativos de área de pico de dessorção, a proporção de 1,0; 2,6 e 2,8 para as amostras AlFe2, AlFe15 e Al, respectivamente. Este resultado mostra que o catalisador com maior teor de Fe possui menor capacidade de adsorção de CO₂, o que poderia comprometer o desempenho catalítico na reação de desidrogenação.^{13,14}

No entanto, deve ser considerado o fato de que a adsorção de CO₂ é função também da área superficial do material, e que as amostras Al, AlFe15 e AlFe2 apresentaram os seguintes valores experimentais de área superficial, 308, 340 e 237 m²/g, respectivamente. Esses valores foram determinados através de isotermas de adsorção de N₂.

Tais resultados presentes na Figura 1 confirmam o papel do óxido de alumínio como um promotor textural, visto que sua presença promove uma melhor capacidade de adsorção de CO₂, por massa de catalisador, sendo uma propriedade interessante para a reação de desidrogenação do etilbenzeno na presença do dióxido de carbono.

O desempenho catalítico das amostras na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de CO₂ está exposto na Figura 2. Percebe-se que a amostra que apresentou maior capacidade de conversão do etilbenzeno e CO₂ em função do tempo foi o catalisador com maior teor de ferro (AlFe2). A amostra composta de óxido de alumínio puro (Al) apresentou baixa capacidade de conversão (3,5%), o que está relacionado ao fato de que a fase ativa na reação em estudo é o óxido de ferro. Observa-se que a amostra AlFe2 apesar de proporcionar maior capacidade de conversão (Figura 2), apresenta uma desativação acentuada durante os 250 min de reação.

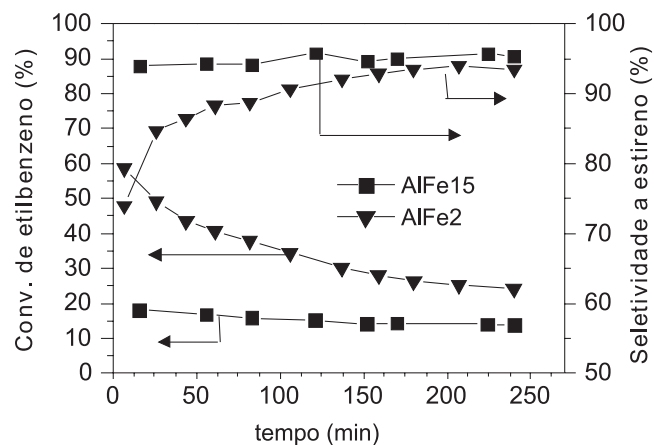


Figura 2. Desempenho catalítico das amostras FeAl15 e FeAl2 na reação de desidrogenação do etilbenzeno e sua seletividade para estireno, em função do tempo reacional

A seletividade para estireno é prejudicada durante o período de elevada capacidade de conversão catalítica (Figura 2); porém, após 2 h de reação, a seletividade para estireno atinge valores acima de 90%, sendo indícios de que os sítios mais ativos são os menos seletivos para o processo de desidrogenação.

Os perfis observados na Figura 2, a princípio, não apontam para uma relação direta entre a quantidade total de CO₂ adsorvido e a capacidade de conversão do etilbenzeno. No entanto, observa-se que a amostra AlFe2, a qual apresentou dessorção de CO₂ acima de 200 °C e que possui maior teor de ferro, apresenta capacidade superior de

conversão, embora sua taxa de desativação seja acentuada.

Por outro lado, apesar de tal desativação catalítica ser um aspecto negativo, com relação à possível obtenção de um catalisador aplicável ao processo em questão, tal perfil de desativação catalítica pode ser um reflexo dos possíveis passos reacionais que ocorrem durante o processo de desidrogenação do etilbenzeno com CO_2 .

Em trabalho recente, Sekine e colaboradores⁹ propuseram que a reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de vapor d'água pode ocorrer de duas formas: uma é a desidrogenação oxidativa (1) e a outra é a desidrogenação simples (2).



Sabe-se que, assim como a reação 2, a reação 1 também pode promover a redução do estado de oxidação do Fe^{3+} para Fe^{2+} , o que é verificado através de análises dos catalisadores após o processo reacional e contribui para a queda de atividade catalítica. Estes resultados sugerem que a inserção de um dopante ou mesmo a formação de uma fase de superior estabilidade frente ao processo redutivo, como materiais com estrutura de espinélio (que dificulte a redução do Fe^{3+}), possa contribuir positivamente para a estabilização catalítica.^{13,15,16}

Contudo, considerando as reações 1 e 2, no processo de desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono, o CO_2 pode participar do processo de duas diferentes maneiras: uma delas é através da reação com o hidrogênio (3), proveniente da reação 2 para formar H_2O e CO ; o segundo modo é a possível redução do CO_2 para formar o ânion radical CO_2^- adsorvido no óxido metálico (4), o qual pode regenerar o sítio básico (O^{2-}).



Vale destacar que, termodinamicamente, a reação 3 é mais favorável que a reação 4, uma vez que o potencial de formação do ânion radical (CO_2^-) é bastante negativo.^{17,18} Portanto, a regeneração do sítio básico pelo CO_2 , em catalisadores de óxido de ferro não dopados, é pouco favorecida durante o processo catalítico, ou na presença de etilbenzeno.

Por outro lado, o decréscimo de conversão do etilbenzeno observado na Figura 2 pode estar relacionado com um processo competitivo envolvendo o sítio básico, que seria a adsorção do CO_2 e a reação 1. No início do processo catalítico, todos os sítios básicos estão livres, nesta situação o CO_2 pode ser adsorvido por tais sítios,¹⁷ assim como paralelamente a reação 1 pode ocorrer. Quando o CO_2 é adsorvido, sua reação com o hidrogênio proveniente do etilbenzeno pode ser favorecida. Entretanto, se a reação de desidrogenação oxidativa ocorrer, irá promover a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} e, conseqüentemente, o consumo dos sítios básicos, visto que a redução da hematita promove eliminação de oxigênio da estrutura do óxido, sendo então observado um decréscimo na conversão do etilbenzeno. Adicionalmente, a capacidade de adsorção do CO_2 é desfavorecida devido ao consumo dos sítios básicos, logo, a reação entre o hidrogênio e o dióxido de carbono adsorvido diminuirá proporcionalmente.

Portanto, os sítios básicos presentes propiciam uma elevada conversão inicial do etilbenzeno, e como estes não são regenerados através da reação 4, observa-se um decréscimo acentuado da capacidade de conversão do etilbenzeno. Vale ressaltar que são necessários estudos mais detalhados para serem feitas afirmações de como os reagentes (etilbenzeno e CO_2) interagem com o sítio básico (oxigênio da rede) para gerar os produtos.

A amostra AlFe2, que apresentou maior atividade inicial, foi submetida a teste catalítico na ausência de CO_2 , com o objetivo de

se obter mais informações a respeito do papel do CO_2 no processo de desidrogenação do etilbenzeno (Figura 3). O perfil observado é um bom indicativo da existência do processo competitivo pelo sítio básico, como citado anteriormente, e que o CO_2 reage com o hidrogênio para formar H_2O e CO . A análise da mistura reacional (através de detector de condutividade térmica) mostrou apenas traços de CO , porém foi detectada a produção significativa de H_2O . Tais observações apontam para a formação de coque a partir do CO_2 .

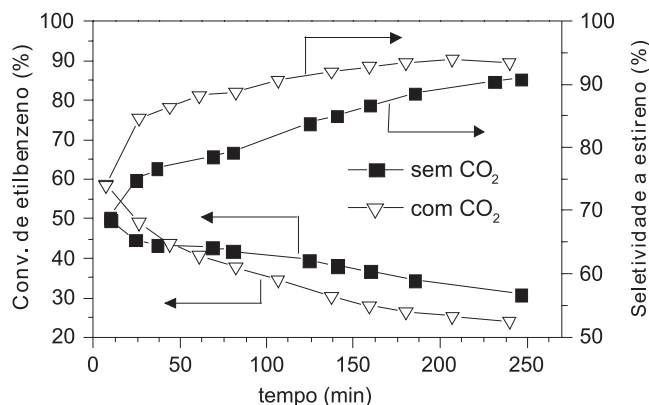


Figura 3. Desempenho catalítico da amostra FeAl2 na reação de desidrogenação do etilbenzeno e sua seletividade para estireno, na presença e na ausência de CO_2 .

A Figura 3 mostra maior conversão inicial do etilbenzeno para a reação quando conduzida na presença do dióxido de carbono, apesar de após 50 min de reação sua conversão ser inferior àquela com N_2 . Os resultados corroboram com as suposições já citadas, que indicam uma adsorção competitiva no sítio básico entre a reação de desidrogenação oxidativa (reação 1) e a adsorção do CO_2 . A conversão superior de etilbenzeno, após 50 min de reação, quando da ausência de CO_2 , provavelmente pode estar relacionada à formação de coque catalítico;^{19,20} porém, quando o CO_2 está presente ocorre a formação de CO o qual, por sua vez, é um ótimo redutor, ou seja, a queda mais acentuada de conversão de etilbenzeno observada no teste catalítico na presença de CO_2 pode ser atribuída à redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} por parte do CO , apesar de a pressão parcial de CO_2 ser relativamente elevada.

A seletividade superior a estireno na presença de CO_2 deve-se ao fato do CO_2 reagir com o hidrogênio adsorvido no óxido, inibindo deste modo as reações de craqueamento que levam à formação de benzeno, tolueno e metano, assim como de coque a partir do etilbenzeno ou estireno.

O catalisador AlFe15, que apresentou melhor estabilidade quando em presença de CO_2 (Figura 2), foi submetido a teste catalítico em diferentes temperaturas reacionais (500, 550, 580 e 600 °C) e, posteriormente, em diferentes razões molares entre dióxido de carbono e etilbenzeno (CO_2/EB) (2, 9, 15 e 30), mantendo-se a pressão parcial de etilbenzeno constante, assim como o fluxo total.

A Figura 4 mostra o efeito da temperatura reacional no desempenho catalítico da amostra AlFe15, na reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. O acréscimo da temperatura da reação promove um aumento nas conversões do etilbenzeno e de CO_2 , sendo que deste último foi observado um máximo de conversão de 24% em 600 °C, conforme previsto para uma reação endotérmica. Entretanto, as reações paralelas são favorecidas do mesmo modo, gerando maior quantidade de produtos de craqueamento, diminuindo a seletividade para estireno (Figura 4), sendo este um indicativo de que o acréscimo da temperatura reacional pode favorecer a deposição de coque. Os subprodutos detectados foram o benzeno (majoritário), tolueno e metano.

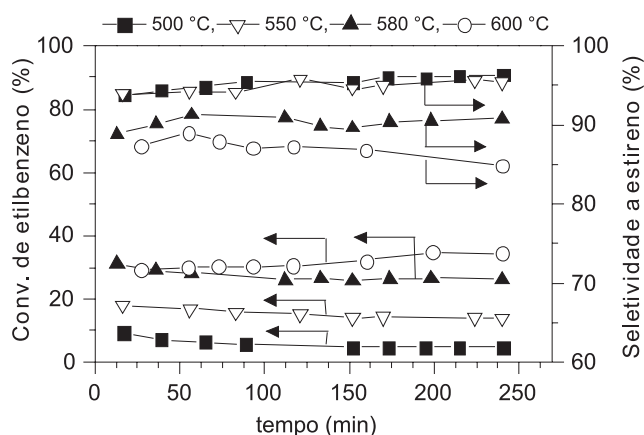


Figura 4. Efeito da temperatura reacional no desempenho catalítico da amostra AlFe15 na conversão de etilbenzeno e na seletividade para estireno. Razão CO₂/EB = 30

A Figura 5 mostra o efeito da variação da razão CO₂/EB na desidrogenação do etilbenzeno para a amostra AlFe15. A conversão de etilbenzeno não foi alterada devido à variação da pressão parcial de dióxido de carbono, enquanto que a conversão do CO₂ diminuiu com o aumento da razão CO₂/EB, fato previsível, visto que com menor pressão parcial deste reagente na carga reacional, maior será sua taxa de transformação em produtos. Em relação à seletividade para estireno os valores observados foram similares, em torno de 94%.

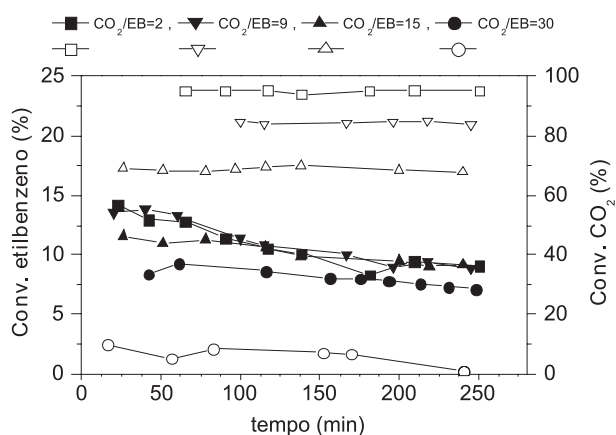


Figura 5. Efeito da razão entre CO₂ e etilbenzeno no desempenho catalítico da amostra AlFe15 na conversão de etilbenzeno (símbolos fechados) e na conversão de CO₂ (símbolos abertos). T_{reação} = 550 °C

Tal resultado mostra que uma elevada taxa de CO₂ na mistura reacional não afeta a cinética de desidrogenação do etilbenzeno, ou seja, o processo ocorre em duas etapas; a primeira seria a desidrogenação do etilbenzeno pelo catalisador e, a segunda, a reação do dióxido de carbono com o hidrogênio.

Por outro lado, se considerarmos que o CO₂ reage com o H₂ para formar C e H₂O, a estequiometria reacional seria 2 de etilbenzeno para 1 de CO₂. Portanto, a razão CO₂/EB igual a 2 encontra-se ainda com excesso de CO₂.

Considerando a análise da mistura reacional, que apontou para um baixo teor de CO e elevada formação de H₂O sugerindo, portanto, que a deposição de coque ocorre também a partir do CO₂, o maior teor de CO₂ na carga reacional pode promover um aumento da quantidade de CO formado (reação 3) e, consequentemente, favorecer a deposição de coque.

Deste modo, foi realizada a quantificação do coque depositado

durante o processo catalítico, através de análise termogravimétrica, considerando o efeito da temperatura reacional e da pressão parcial do CO₂ (Tabela 1). Percebe-se na Tabela 1 que a quantidade de carbono depositado aumentou devido ao acréscimo do teor de CO₂ na carga reacional. Este aumento da quantidade de resíduos carbonáceos pode estar relacionado à maior quantidade de CO formado, devido ao favorecimento da reação 3 com o aumento da razão CO₂/EB. Portanto, deve-se considerar a ocorrência da reação 5 de modo significativo com relação à participação do CO₂, visto que a mesma é termodinamicamente favorável à reação 3, na temperatura de 550 °C.



Tabela 1. Efeito da razão molar CO₂/etilbenzeno (C/E) e da temperatura reacional no teor de coque depositado durante os testes catalíticos. Análise realizada por termogravimetria, 10 graus/min sob fluxo de ar sintético de 50 cc/min

Razão C/E	Temperatura (°C)	Coque (% massa)	Catalisador
30	600	5,8	AlFe15
30	580	5,0	
30	550	3,6	
30	500	2,2	
15	550	2,1	
9	550	1,8	
2	550	1,1	
0	550	7,2	AlFe2
30	550	3,3	

A Tabela 1 mostra que a quantidade de coque depositado aumenta com o acréscimo da temperatura reacional. Visto que o acréscimo da temperatura promove um aumento da conversão de etilbenzeno e, consequentemente, maior quantidade de subprodutos (benzeno, tolueno, metano), estas condições são favoráveis à maior deposição de coque. Adicionalmente, considerando que o coque possa ser proveniente também do CO₂ (reações 3 e 5), maior conversão de CO₂ significa quantidade superior de coque depositado.

Por outro lado, embora o coque seja proveniente tanto do etilbenzeno quanto do CO₂, os teores de coque apresentados na Tabela 1 pela amostra AlFe2, que foi submetida ao teste catalítico na ausência do CO₂ (AlFe2-N₂), apontam para uma taxa de deposição de coque muito superior quando o teste catalítico é conduzido na ausência de CO₂, indicando que a presença do gás carbônico propicia uma menor deposição de coque, o que pode estar relacionado com a oxidação dos resíduos carbonáceos, justificando desta forma a sua utilização na reação. Porém, considerando o perfil observado na Figura 3, apesar de se obter maior teor de coque, a capacidade de conversão de etilbenzeno em tais condições reacionais é superior. O que vem a corroborar com a possibilidade de que o CO gerado também pode promover a redução do óxido de ferro (Fe³⁺ para Fe²⁺).

Vale salientar que a faixa de temperatura em que ocorre a queima do carbono residual se encontra entre 300 e 500 °C, com máximo em torno de 450 °C, esta região de queima está abaixo da observada na literatura.^{21,22} Tal comportamento é característico de coque com uma baixa massa molar ou baixa razão C/H, ou ainda um tipo de coque que contenha oxigênio em sua estrutura,²² o que corrobora com o elevado consumo de CO₂. A elevada taxa de perda de massa até 200 °C possivelmente se deve a produtos (etilbenzeno, estireno, benzeno, tolueno) adsorvidos no sólido, bem como de H₂O e CO₂.

Com o objetivo de determinar os principais grupos funcionais presentes no coque depositado na amostra AlFe2, o catalisador foi

submetido ao processo de dissolução com HF concentrado, e o material extraído foi analisado por FTIR (espectro não apresentado). Os resultados do espectro sugerem a presença de grupos C-H (alifático 2918 cm^{-1} e aromático 750 cm^{-1}) e C=C (1580 cm^{-1}), o que deve estar relacionado com um tipo de coque de baixa razão entre C/H. Vale salientar que as vibrações citadas são de baixa intensidade quando comparadas com as bandas de absorção referentes aos grupos OH, COC e CO (1400 , 1200 , 1180 e 1100 cm^{-1}). Adicionalmente foi observada uma banda de baixa intensidade em torno de 1705 cm^{-1} , que sugere a presença de grupos C=O, e outra banda a 3408 cm^{-1} , as quais apontam para a presença de grupos OH. No entanto, os estiramentos OH podem estar relacionados com uma possível umidade no KBr, assim como da amostra em estudo.

Os resultados observados nas análises de TG e FTIR apontam para a possibilidade de formação do coque a partir do etilbenzeno, bem como a partir do CO_2 . O coque gerado pelo etilbenzeno deve estar relacionado principalmente a um tipo de depósito de carbono aromático, enquanto que o coque gerado a partir do CO_2 pode ser devido à consecutiva reação do CO_2 com H_2 para formar H_2O e C (reações 3 e 5). Tal observação concorda com os resultados experimentais, nos quais foram observados apenas traços de H_2 e CO na mistura gasosa e uma significativa quantidade de H_2O , ou seja, as reações 3 e 5 podem estar ocorrendo em elevada extensão.

Com o objetivo de se obter informações a respeito do ambiente químico em que se encontra o ferro presente nas diferentes amostras, após o teste catalítico, e confirmar eventuais mudanças de fase, foram realizadas a análise por difração de raios-X e a espectroscopia Mössbauer.

Na Figura 6 estão expostos os perfis dos espectros de DRX obtidos. Conforme padrões inseridos na figura, os perfis experimentais sugerem a presença das fases alumina (Al_2O_3) para a amostra AlFe15, e das fases aluminato de ferro (FeAl_2O_4) e de magnetita (Fe_3O_4) para a amostra AlFe2. No entanto, para ambas as amostras o perfil de DRX sugere um tamanho do cristalito muito pequeno.

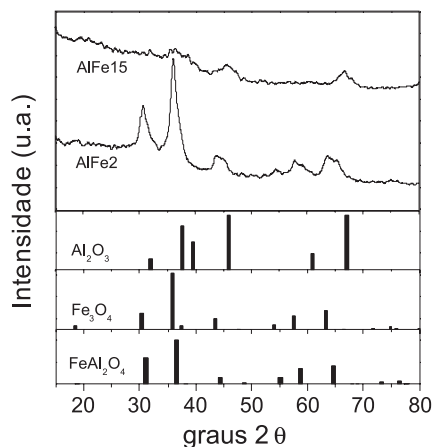


Figura 6. Difração de raios-X (DRX) das amostras após o teste catalítico, realizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$, com razão $\text{CO}_2/\text{EB} = 30$

Na Figura 7 estão expostos os perfis dos espectros Mössbauer obtidos. Similarmente aos padrões de DRX obtidos,^{23,24} a amostra AlFe2 apresentou espectro com perfil e parâmetros hiperfínicos, relacionados à magnetita e ao aluminato de ferro. Com base no perfil do espectro (Figura 7) e com os parâmetros hiperfínicos, os resultados apresentados corroboram com trabalhos da literatura,^{25,26} os quais apontam para o fato de que o primeiro dubleto é relativo à magnetita com uma provável característica superparamagnética, enquanto que o segundo dubleto deve estar relacionado ao aluminato de ferro (FeAl_2O_4). Enquanto que o único dubleto para a amostra AlFe15 em temperatura ambiente, com base nos resultados de raios X e com au-

xílio de resultados apresentados em artigos,^{25,26} deve estar relacionado à magnetita, de pequeno diâmetro de partícula.

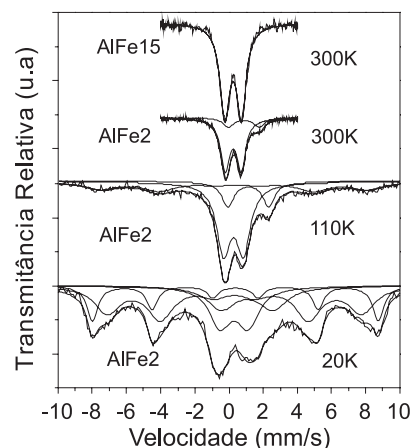


Figura 7. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente (300 K) e em 110 e 20 K dos catalisadores após o teste catalítico (razão $\text{CO}_2/\text{EB} = 30$ e $T_{\text{reação}} = 550\text{ }^\circ\text{C}$)

A presença do dubleto observado no espectro Mössbauer para as amostras após o teste catalítico, assim como nos resultados obtidos antes da reação,²⁴ para as amostras AlFe15 e AlFe2, indica que o provável fenômeno superparamagnético ainda permanece.

A amostra AlFe2, após a reação, foi submetida à análise de espectroscopia Mössbauer nas temperaturas de 110 e 20 K, respectivamente. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 7. Os resultados mostraram que em 110 K ainda permanecem os dois dubletos no espectro em adição a um sexteto, mostrando que, diferentemente das amostras antes do teste catalítico, nesta temperatura já está ocorrendo a transição de um dubleto para um sexteto. Para a temperatura de 20 K, observam-se além dos dois dubletos as presenças de dois sextetos. A partir de tais observações, os dois sextetos podem estar relacionados à presença da magnetita e são referentes à contribuição dos sítios octaédricos e tetraédricos.²⁷

Portanto, os catalisadores sintetizados pela rota exposta, mostram resultados interessantes quanto à formação de fases (FeAl_2O_4) relativamente estáveis, frente à reação explorada neste trabalho, em adição ao diâmetro médio das partículas obtidas, que são de escala nanométrica.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados apontam para a necessidade de estudos adicionais no intuito de se elucidar o mecanismo reacional da reação de desidrogenação do etilbenzeno em presença do CO_2 . As informações obtidas através de análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho dos catalisadores usados mostram que a deposição de coque é proveniente tanto do etilbenzeno quanto do CO_2 . Apesar de o CO_2 contribuir para uma menor taxa de deposição de coque, se comparado ao processo em sua ausência.

Finalmente, o desempenho catalítico observado mostra que o método de síntese descrito é promissor na preparação de materiais com propriedades catalíticas.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará, ao MCT/CNPq-62/2008, CNPq/CT-PETRO, Dr. I. F. Vasconcelos e J. D. Fabris pelas análises de espectroscopia Mössbauer. T. P. Braga e A. N. Pinheiro expressam seus agradecimentos ao CNPq e à CAPES pela bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

1. Sato, S.; Ohhara, M.; *Appl. Catal.* **1988**, *37*, 207.
2. Sugino, M.; Suzuki, T.; *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 125.
3. Saito, M.; Murata, K.; *Appl. Catal. A* **2003**, *239*, 71.
4. Ohishia, Y.; Takehira, K.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *230*, 49.
5. Lee, E. H.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1963**, *8*, 285.
6. Zhyznevskiv, V.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, *2*, 71.
7. Othmer, K.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, Willey: New York, 1984, p. 770.
8. Mimura, N.; Ando, M.; *Catal. Today* **1998**, *45*, 61.
9. Sekine, Y.; Watanabe, R.; Matsukata, M.; Kikuchi, E.; *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 215.
10. Kuhrs, C.; Schlögl, W.; *Top. Catal.* **2001**, *14*, 1.
11. Joseph, Y.; Schlo, R.; *Chem. Phys. Bioph. Chem.* **2000**, *2*, 5314.
12. Schüle, A.; Kolios, G.; *J. Catal.* **2005**, *231*, 172.
13. Dziembaj, R.; Kustrowski, P.; Chmielarz, L.; *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 35.
14. Sun, A.; Qin, Z.; Chen, S.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *210*, 189.
15. Ramos, M. S.; Rangel, M. C.; *Appl. Catal. A* **2008**, *341*, 12.
16. Cavani, F.; Trifiro, F.; *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, 219.
17. Hammouche, M.; Saveant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8455.
18. Amatore, C.; Saveant, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5021.
19. Vrieland, G. E.; Menon, P. G.; *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 1.
20. Woods, M. P.; Biddinger, E. J.; Matter, P. H.; Mirkelamoglu, B.; Ozkan, U. S.; *Catal. Lett.* **2010**, *136*, 1.
21. Pena, J. A.; Herguido, J.; Santamaria, J.; *J. Catal.* **1996**, *159*, 313.
22. Effendi, A.; Hellgardt, K.; Yoshida, T.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 203.
23. Braga, T. P.; Pinheiro, A. N.; Valentini, A.; *Appl. Catal. A* **2009**, *362*, 139.
24. Braga, T. P.; Vasconcelos, I. F.; Valentini, A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 633.
25. Miyakoshi, A.; Ueno, A.; Ichikawa, M.; *Appl. Catal. A* **2001**, *216*, 137.
26. Huang, Y. L.; Li, F. S.; *Mater. Sci. Eng., A* **2003**, *359*, 332.
27. Gotic, M.; Koscec, G.; Music, S.; *J. Mol. Struc.* **2009**, *924*, 347.