UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE HIDRAZINA SOBRE CARBETOS E NITRETOS DE TUNGSTÊNIO

JOÃO BATISTA OLIVEIRA DOS SANTOS

Orientador: Dr. Gustavo Paim Valença Coorientador: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

Dissertação de Mestrado

Campinas - SP - Brasil

Maio/1998

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE HIDRAZINA SOBRE CARBETOS E NITRETOS DE TUNGSTÊNIO

JOÃO BATISTA OLIVEIRA DOS SANTOS

Orientador: Dr. Gustavo Paim Valença Coorientador: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - SP - Brasil Maio/1998

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59d

Santos, João Batista Oliveira dos Decomposição catalítica de hidrazina sobre carbetos e nitretos de tungstênio. / João Batista Oliveira dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Gustavo Paim Valença, José Augusto Jorge Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 Decomposição química. 2. Catálise heterogênea.
Oxidação. 4. Síntese inorgânica. 5. Catalisadores de metais de transição. 6. Hidrazina. I. Valença, Gustavo Paim. II. Rodrigues, José Augusto Jorge. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

屿

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. João Batista Oliveira dos Santos e aprovada pela Comissão Julgadora em 14/05/98.

"Koopen ast

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença Ørientador Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 14 de Maio de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:

cmb

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença Orientador

Frof. Dr Gilberto Marques da Gruz

built but

Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

A minha família pela compreensão e incentivo.

A Alessandra, minha esposa, pelo amor, carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença pela orientação, dedicação, amizade e incentivo em todos os momentos, tornando possível a realização deste trabalho.

Ao Dr. José Augusto Jorge Rodrigues pela orientação, dedicação e aos inúmeros incentivos.

Aos amigos Domingos, Cosme, Alvino, Beltrão, Jorge Jofre, Waldinei e Tertulino pela ajuda nos afazeres laboratoriais e, principalmente, pela amizade e alegria.

Gostaria de agradecer especialmente ao Cosme pelo companheirismo nas jornadas noturnas, as quais foram gastas nas reações de carburação e nitretação.

Ao INPE de Cachoeira Paulista, onde foi desenvolvido toda a parte experimental. A FAPESP pela ajuda financeira.

RESUMO

WC e β -W₂N em pó, passivados e não passivados, foram preparados através de reação a temperatura programada. Para a síntese do carbeto utilizou-se o WO₃ e uma mistura de CH₄/H₂, já a obtenção do nitreto envolveu a reação entre o WO₃ e NH₃.

Através da adsorção de N₂ constatou-se que a área específica do nitreto (~50 m² g⁻¹) diminui 20% após a etapa de passivação, enquanto que a do carbeto (~15 m² g⁻¹) parece não sofrer influência do oxigênio adsorvido na passivação. Por outro lado, verificou-se que o carbono em excesso na superficie do carbeto diminui a área específica em 40%. Este carbono foi removido através de uma redução com H₂ a 998 K durante 95 minutos e constatou-se, através de difração de raios-X, que este tratamento não interfere na estrutura, hexagonal compacta, original do carbeto.

Observou-se que a decomposição catalítica da NH₃ ocorre paralelamente e predominantemente à reação de nitretação do WO₃. Além disso, verificou-se que as primeiras partículas do nitreto formam-se em temperaturas inferiores a 850 K.

Sugeriu-se que a decomposição catalítica da hidrazina sobre o nitreto passivado e não passivado ocorre sobre os mesmos sítios ativos, visto que a seletividade e atividade catalítica independem do oxigênio adsorvido na passivação. No entanto, constatou-se que os catalisadores passivados desativam-se mais rapidamente, podendo tal fenômeno ser atribuído à redução da superfície do catalisador pela N₂H₄.

O WC com excesso de carbono superficial não apresentou atividade, a 313 K, na decomposição catalítica de N_2H_4 . No entanto, após tratamento do WC para retirada do carbono em excesso, este sólido apresentou atividade catalítica seis vezes maior que o β -W₂N, a 313 K.

A decomposição de N₂H₄ sobre o WC passivado e não passivado, mas sem carbono em excesso, apresentou praticamente a mesma atividade catalítica inicial a 313 K e pressão de 1,24 kPa de N₂H₄. Além disso, a reação foi totalmente seletiva para a formação de N₂ e NH₃, sendo também independente da adsorção de oxigênio durante a passivação. Observou-se também que os carbetos passivados desativam-se mais acentuadamente que os catalisadores não passivados, sendo este fenômeno o mesmo que ocorre no β -W₂N.

ABSTRACT

WC and β -W₂N were prepared by temperature programmed reaction. After the reaction, some samples of WC or β -W₂N were passivated at room temperature with a mixture of 1% p/p O₂ in He. The carbide was prepared from WO₃ and a mixture of CH₄/H₂. The nitride was prepared by the reaction of WO₃ and pure NH₃.

The nitride specific BET surface area, measured by N₂ adsorption, was $\sim 50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and decreased ca. 20% after passivation, while the carbide BET surface area ($\sim 15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) did not diminish by the adsorbed oxygen during the passivation step. On the other hand, excess carbon on the surface of the carbide reduces de BET specific surface area in 40%. Removal of the excess carbon in flowing H₂ at 998 K for 95 minutes did not change the hexagonal structure of the carbide, as observed using X-ray diffraction.

The catalytic decomposition of NH_3 occurs in parallel with the nitride formation reaction. In addition, the first nitride particles are formed below 850 K.

It was suggested that the catalytic decomposition of hydrazine on the surface of both passivated and fresh nitride takes place on the same sites, as the selectivity and catalytic activity are not affected by adsorbed oxygen on the nitride surface. However, passivated catalysts are deactivated more rapidly, due to the initial reduction of the carbide surface by N_2H_4 .

Samples of WC with excess carbon on the surface showed no catalytic activity at 313 K in the decomposition of N_2H_4 . However, after the removal of excess carbon from the surface of WC the catalytic activity of WC was six times larger than that of β -W₂N, at 313 K.

The catalytic activities at 313 K and 1.24 kPa N_2H_4 partial pressure of passivated or non-passivated WC, with no excess carbon, in the N_2H_4 decomposition, were the same. In addition, the only products observed were N_2 and NH_3 . On the other hand, passivated carbides deactivate more intensely than non-passivated carbides, as observed for β -W₂N.

Sumário

Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	XV

1 Introdução	1
--------------	---

2 Revisão da Literatura	4
2.1 Introdução	4
2.2 Carbetos e Nitretos de Metais de Transição	4
2.2.1 Estrutura	4
2.2.2 Preparação de Carbetos e Nitretos de Metais de Transição	6
2.2.2.1 Métodos Metalúrgicos.	6
2.2.2.2 Métodos de Reação a Temperatura Programada (TPR)	9
2.2.3 A influência do oxigênio nas propriedades texturais e catalíticas dos carb	etos
de metais de transição	25
2.3 Hidrazina	29
2.3.1 O Emprego da Hidrazina em Sistemas Propulsivos	29
2.3.2 Decomposição Catalítica de Hidrazina	

3 Métodos Experimentais	.36
3.1 Unidade de Síntese e Avaliação de Catalisadores	.36
3.2 Síntese dos Catalisadores	.39

3.3 Métodos de Caracterização	41
3.3.1 Difração de Raios-X	41
3.3.2 Análise Química Elementar	42
3.3.3 Área Específica	42
3.4 Medidas Cinéticas	43
3.4.1 Decomposição Catalítica de Hidrazina	43
3.4.2 Hidrogenação do Benzeno	44

4 Resultados e Discussões	.47
4.1 Síntese do Nitreto de Tungstênio Puro	.47
4.2 Caracterização dos Nitretos de Tungstênio	.54
4.3 Decomposição da Amônia sobre Nitreto de Tungstênio	.57
4.4 Síntese do Carbeto de Tungstênio Puro	.60
4.5 Caracterização dos Carbetos de Tungstênio	65
4.6 Decomposição de Hidrazina sobre Nitreto de Tungstênio	.68
4.7 Decomposição de Hidrazina sobre Carbeto de Tungstênio	.73
4.8 Hidrogenação do Benzeno sobre Carbeto e Nitreto de Tungstênio	76

6 Sugestões para	Trabalhos Futuros	79
------------------	-------------------	----

Referências Bibliográficas

Lista de Figuras

Figura 2.1 : Sítios intersticiais em FCC, BCC, HCP e HEX. (x e ■) - Átomos não metálicos	
e (o) átomos metálicos	.5
Figura 2.2 : Estrutura dos carbetos e nitretos de tungstênio. (o)-Átomos de tungstênio e (•))
Átomos não metálicos, C ou N	6
Figura 2.3 : Programação de Temperatura na Nitretação de MoO ₃ e WO ₃	.9
Figura 2.4 : Programação de Temperatura na carburação de β -W ₂ N e γ -Mo ₂ N	10
Figura 2.5 : Tratamento de WC com H ₂ a 973 K [(.) pontos experimentais, (o) quimissorçã	0
de CO e (•) área específica]12	2
Figura 2.6 : Redução de WO ₃ com 30% H ₂ em Ar	19
Figura 2.7 : Região de equilíbrio para W, WC e mistura WC e C	20
Figura 2.8 : Carburação de WO ₃ com 20 % CH ₄ / H_2	21
Figura 2.9 : AES dos sólidos estudados por Boudart et al. (1987)2	27
Figura 2.10: Sistema propulsivo de decomposição catalítica do monopropelente Hidrazina	30
Figura 3.1 : Unidade de Síntese e Avaliação de Catalisadores	38
Figura 3.2 : Representação Esquemática da Programação de Temperatura utilizada na	as
Reações de Nitretação e Carburação	19
Figura 3.3 : Sistema Utilizado na Hidrogenação do Benzeno4	16
Figura 4.1 : Difratograma de raios-X do W ₂ N-001-pa4	18
Figura 4.2. : Difratograma de raios-X do W ₂ N-002-pa4	19
Figura 4.3 : Programação de Temperatura utilizada na preparação dos sólidos	da
Tabela 4.3 (Literatura : Taxa de $8,3 \times 10^{-3}$ K s ⁻¹ ; — Este trabalho : Ta	xa
de $1,67 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$)	51
Figura 4.4 : Difratogramas de raios-X :(a) W_2N -003-pa, (b) W_2N -004-pa e (c) W_2N -005-pa	53
Figura 4.5 : Difratograma de raios-X do W ₂ N-009-pa5	56
Figura 4.6 : Consumo de amônia e formação de nitrogênio na nitretação do WO ₃	57
Figura 4.7 : Formação do N_2 na síntese do W_2N e na decomposição da NH_3 sobre W_2N	58
Figura 4.8 : Difratograma de raios-X : (a) WC-001-pa e (b) WC-002-pa	51
Figura 4.9 : Difratograma de raios-X do WC-003-pa	52
Figura 4.10 : Difratograma de raios-X do WC-004-pa	53

Figura 4.11 :Difratograma de raios-X do WC-005-pa	64
Figura 4.12 : Remoção do Carbono em excesso dos sólidos WC-009-so e WC-010-so	67
Figura 4.13: Difratograma dos sólidos: (a) WC-009-pa e (b) WC-010-pa	68
Figura 4.14 : Taxa de conversão vs. tempo de reação para o W ₂ N-005-pa e W ₂ N-005-so	69
Figura 4.15 : Equação de Arrhenius para o sólido W ₂ N-005-pa a 333 K	71
Figura 4.16 : Ordem da reação em relação a hidrazina	72
Figura 4.17 : Taxa de conversão vs. tempo de reação para o WC-009-pa e WC-0009-so	75

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 : Preparação de Carbetos Metálicos	7
Tabela 2.2 : Preparação de Nitretos Metálicos	7
Tabela 2.3 : Temperatura Máxima necessária na Preparação de Carbetos e	Nitretos
Metálicos	8
Tabela 2.4 : Área específica dos Carbetos de Mo e W preparados a partir da carbu	ração de
γ -Mo ₂ N e β -W ₂ N	11
Tabela 2.5 : Propriedades texturais de carbetos e nitretos de tungstênio frescos prepara	ıdos por
Ribeiro et. al.(1991)	14
Tabela 2.6 : Quimissorção de CO e área específica dos carbetos frescos prepara	dos por
Iglesias et al.(1991)	16
Tabela 2.7 : Propriedades texturais de carbetos de tungstênio frescos preparados por	Iglesias
et al.(1992)	17
Tabela 2.8 : Efeito do oxigênio adsorvido sobre WC fresco	18
Tabela 2.9 : Efeito da vazão do gás de síntese sobre a área específica do β-Mo ₂ C fresc	2022
Tabela 2.10 : Fatorial 2^3 utilizado por Choi et al.(1992) na preparação do γ -Mo ₂ N	24
Tabela 2.11 : Área especifica, quimissorção de H2 e estrutura cristalina da amostras	estudas
por Boudart et al.(1987)	26
Tabela 4.1 : Oxigênio adsorvido na etapa de passivação do W2N-001-so	48
Tabela 4.2. : Oxigênio adsorvido na etapa de passivação do W ₂ N-002-so	50
Tabela 4.3 : Variáveis de preparação dos W2N-i-pa	51
Tabela 4.4 : Caracterização dos W2N-i-pa e W2N-i-so	55
Tabela 4.5 : Variáveis de preparação e dados de caracterização dos WC-i-pa	60
Tabela 4.6: Caracterização dos carbetos de tungstênio	66
Tabela 4.7 : Velocidade inicial de reação sobre WC e β -W ₂ N	76

1 Introdução

Carbetos e nitretos de metais de transição são ligas intersticiais formadas pela incorporação de carbono (C) e nitrogênio (N), respectivamente, nos interstícios destes metais. Além de C e N, estes materiais podem conter uma pequena quantidade de oxigênio (O) nos seus interstícios.

Carbetos de metais de transição tem alta dureza (> 2000 kgf cm⁻²), alta força de tensão (> 300 Gpa), são resistentes a corrosão e possuem alto ponto de fusão (> 3300 K). Assim, as principais aplicações destes materiais estão relacionadas às aplicações metalúrgicas, tais como ferramentas de corte, componentes estruturais, etc.

O uso destes materiais em catálise iniciou-se na década de 70 com a síntese do WC (Bohm, 1970) e posterior estudo deste composto como catalisador na isomerização do neopentano a isopentano (Levy e Boudart, 1973). Os resultados promissores da atividade catalítica do WC nesta reação conduziram a estudo onde procurou-se investigar a semelhança de comportamento desses materiais com catalisadores de platina (Pt) ou irídio (Ir), visto que a reação de isomerização ocorre somente sobre estes materiais e o tungstênio (W) metálico é inativo em reações envolvendo hidrocarbonetos. Desta forma seria possível, em princípio, substituir catalisadores de Pt e Ir por carbetos de outros elementos de transição, mais baratos e menos escassos. No entanto, esta substituição tinha como empecilho a baixa área específica (< 2 m²g⁻¹) obtida pelos métodos de preparação dos carbetos.

No início dos anos 80 Oyama (1981) aplicou a técnica de TPR, Reação a Temperatura Programada, na síntese do Mo₂N e constatou, após adsorção de nitrogênio (N₂) a 77 K, que a área específica deste sólido (>50 m²g⁻¹) foi bem superior às dos materiais obtidos pelos métodos metalúrgicos. Estudos posteriores (Volpe e Boudart, 1985-a-b) utilizando a técnica de TPR levaram à obtenção de carbetos e nitretos de metais de transição com área específica entre 30 e 100 m²g⁻¹, fato que justificou um estudo destes materiais nas reações de hidrogenação do etileno, desidrogenação do ciclohexano (Vidick et al., 1986 ; Kojima et al., 1982), isomerização de n-heptano (Pham-Huu et al., 1995), hidrogenação de CO (Ranhotra et al., 1987), hidrogenação do benzeno (Lee et al., 1991), reações de hidroprocessamento (Ramanathan e Oyama, 1995) e decomposição de hidrazina (Rodrigues, 1996).

Carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio são ativos na reação de decomposição de hidrazina (Rodrigues, 1996).

A hidrazina, N_2H_4 , é um combustível líquido largamente utilizado em propulsores corretores de curso de veículos espaciais (Moynihan, 1972). A sua utilização advém da baixa energia de ativação de decomposição sobre catalisadores de metais suportados e da alta exotermicidade de sua decomposição, combinando duas propriedades importantes em aplicações espaciais: injeção de reagentes líquidos a temperatura ambiente e formação de produtos gasosos a alta temperatura (> 1000 K) em curto espaço de tempo (< 1 s).

Em aplicação espacial exige-se dos sólidos utilizados, além de alta atividade catalítica e pequeno tempo de indução na decomposição de N_2H_4 , alta resistência mecânica e ao atrito. Estes requisitos são atingidos pelo catalisador Shell 405 (36% Ir/ γ -Al₂O₃) usado comercialmente na maioria dos satélites em operação. No entanto, Ir é um metal nobre de custo elevado e há uma permanente procura por outros materiais que possam substituí-lo nesta e em diversas outras aplicações em engenharia.

Como a atividade dos carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio na decomposição de N_2H_4 é elevada e como estes materiais são mais baratos e menos escassos que o catalisador comercial, decidiu-se dar continuidade ao trabalho de Rodrigues (1996), estudando os carbetos e nitretos de tungstênio na reação de decomposição de N_2H_4 , mantida sob regime cinético.

Sendo os carbetos e nitretos de tungstênio materiais promissores na decomposição de N_2H_4 , o melhor entendimento da cinética desta reação sobre estes sólidos é de fundamental importância para o projeto de catalisadores com as qualidades necessárias a aplicações espaciais. É, portanto, o objetivo deste trabalho preparar, caracterizar e avaliar cinéticamente os carbetos e nitretos de tungstênio, antes e após a etapa de passivação, visando desta forma verificar a influência do oxigênio adquirido nesta etapa, na reação de decomposição de N_2H_4 .

2 Revisão da Literatura

2.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar o avanço na preparação e caracterização de carbetos e nitretos de metais de transição, bem como a utilização destes materiais como catalisadores. Além disso, uma revisão sobre a decomposição catalítica de hidrazina é apresentada.

A metodologia adotada para a elaboração deste capítulo consistiu na busca de informações nas principais publicações da área de catálise e assuntos correlatos, banco de dados tais como CEABA e Chemical Abstract e no contato com especialistas da área.

2.2 Carbetos e Nitretos de Metais de Transição

2.2.1 Estrutura

Compostos de C ou N de metais de transição apresentam estruturas metálicas simples, contendo átomos não metálicos inseridos em seus interstícios. Uma característica importante destes materiais é a interação metal-não metal e a geometria dos sítios intersticiais. Nestes compostos (Figura 2.1), o átomo metálico forma uma estrutura do tipo cúbica de face centrada (FCC), hexagonal compacta (HCP) ou hexagonal simples (HEX) e os átomos não metálicos difundem-se nos sítios intersticiais, que geralmente são octaedricos em FCC e HCP e trigonal prismático em HEX.



Figura 2.1 : Sítios intersticiais em estruturas FCC, BCC, HCP e HEX. (× e)-Átomos não metálicos e (o) átomos metálicos.

A estrutura cristalina de um composto é determinada por dois fatores: geométrico e eletrônico. O fator geométrico é baseado na regra de Hagg (Hagg, G. 1931), onde a estrutura simples se forma quando a razão r_x/r_m é menor que 0,59 , sendo r_x o raio do não-metal e r_m o raio do metal. O fator eletrônico depende da natureza das ligações entre o metal e o elemento não metálico.

As estruturas dos carbetos e nitretos de tungstênio são HEX para WC, HCP para W_2C e FCC para β -W₂N. Estas estruturas são apresentadas na Figura 2.2.

Figura 2.2 : Estrutura dos carbetos e nitretos de tungstênio. (o)-Átomos de tungstênio e (•) Átomos não metálicos, C ou N.

2.2.2 Preparação de Carbetos e Nitretos de Metais de Transição

2.2.2.1 Métodos Metalúrgicos

Carbetos e nitretos de metais de transição podem ser preparados por uma série de métodos metalúrgicos, conforme apresentados nas Tabelas 1.1 e 1.2. Não entraremos nos detalhes desses métodos, visto que nosso objetivo é preparar catalisador a partir de reação a temperatura programada. Para uma elucidação dos métodos metalúrgicos pode-se recorrer aos trabalhos de Toth, (1971) ; Kieffer e Schwarzkopf, (1953-a-b) ; Storms, (1967).

A preparação de carbetos e nitretos requer temperaturas elevadas para que ocorra a transformação total do precursor em seu correspondente nitreto ou carbeto. As temperaturas em algumas reações de nitretação e carburação são mostradas na Tabela 2.3.

Preparação de Carbetos Metálicos								
Método	Reação							
Reação direta por fusão ou sinterização entre	Me	+	С	·····		MeC		
o elemento metálico ou hidreto metálico em	MeH	+	С			MeC	+	H_2
atmosferas inertes ou vácuo.								
Reação direta do óxido metálico e excesso de	MeO	+	C			MeC	. +	СО
C em atmosfera inerte ou redutora								
Reação do metal com o gás carburante	Me	+	C _x H _y	r —	•	MeC	+	H_2
	Me	+	CO		•	MeC	+	CO_2
Precipitação da fase gasosa por reação de um	MeCl ₄	+ C,	$H_y + I$	H_2		→ N	MeC +	HC1 +
haleto ou carbonila metálica em presença de	C _m H _m							
H ₂	Me-Carbonila + H ₂ \longrightarrow MeC + (CO,							
	CO ₂ , H ₂ , H ₂ O)							

Tabela 2.2 : Preparação de Nitretos Metálicos.

Preparação de Nitretos Metálicos					
Método	Reação				
Nitretação direta do elemento metálico ou	$Me + N_2 \longrightarrow MeN$				
hidreto metálico	$MeH + N_2 \longrightarrow MeN + H_2$				
	$Me(MeH) + NH_3 \longrightarrow MeN + H_2$				
Nitretação de óxidos metálicos na presença	$MeO + N_2 (NH_3) + C \longrightarrow MeN + CO$				
de C	+ H ₂ O + H ₂				
Reação de Cloretos Metálicos com NH ₃	$MeCl_4 + NH_3 \longrightarrow MeN + HCl$				
	$MeOCl_3 + NH_3 \longrightarrow MeN + HCl +$				
	+ H ₂ O + H ₂				
Precipitação da fase gasosa por reação de	$MeCl_4 + N_2 + H_2 \longrightarrow MeN + HCl$				
haletos metálicos em atmosfera de N2-H2					

		Reação			Temperatura / K
Nb	+	C		NbC	1573-1673
Та	÷	С	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	TaC	1573-1773
Мо	<u>-</u> [C		MoC	1473-1673
W	+	C	>	WC	1673-1873
V	+	N_2		VN	1473
Nb	+	N_2	>	NbN	1473
Та	+	N_2	>	TaN	1373-1473
Мо	+	NH ₃	······································	MoN	673-973
W	+	NH3	}	WN	973-1073

Tabela 2.3 : Temperatura Máxima necessária na Preparação de Carbetos e Nitretos Metálicos.

Porém, trabalhar em temperaturas elevadas leva à sinterização destes materiais e, consequentemente, a áreas específicas menores que 1,5 m²g⁻¹ (II'Chenco, 1977). Portanto, os sólidos obtidos a partir dos métodos metalúrgicos não são adequados a aplicações em processos catalíticos.

Com o objetivo de obter sólidos intersticiais com elevada área específica, Oyama (1981) preparou nitreto de molibdênio (Mo_2N) com 50 m²g⁻¹. O método utilizado por Oyama e os progressos surgidos posteriormente serão apresentados nos tópicos seguintes.

2.2.2.2 Métodos de Reação a Temperatura Programada (TPR)

O avanço na síntese de carbetos e nitretos aconteceu quando Oyama (1981) preparou Mo_2N com área específica de 50 m² g⁻¹, valor muito superior àqueles obtidos para sólidos preparados pelos métodos metalúrgicos (II'Chenko, 1977). A síntese do Mo_2N consistiu em reduzir isotermicamente a 773 K o trióxido de molibdênio (MoO_3), sob fluxo de hidrogênio (H_2) e, em seguida, trocar o fluxo deste gás por uma mistura de 1% v/v de amônia (NH_3) e H_2 , elevando-se a temperatura de 773 K para 873 K e permanecendo em idênticas condições de fluxo e temperatura até o final da reação.

Nitretos de molibdênio e tungstênio, Mo₂N e W₂N, também foram sintetizados por Volpe e Boudart (1985-a) e estes sólidos apresentaram áreas específicas de 220 e 91 m²g⁻¹, respectivamente. O método de preparação consistiu em nitretar entre 0,2 e 1,0 g de MoO₃ ou de trióxido de tungstênio (WO₃), utilizando uma vazão de 70-100 μ mol s⁻¹ de NH₃. A programação de temperatura utilizada pelos autores é apresentada na Figura 2.3.



Figura 2.3 : Programação de Temperatura na Nitretação de MoO₃ e WO₃.

Volpe e Boudart (1985-a) concluíram que o aumento gradativo da temperatura deve acontecer desde o inicio da reação, ou seja, a partir de 630 K e 700 K para MoO₃ e WO₃, respectivamente (Figura 2.3). Além disso, um alto fluxo de NH₃ (70-100 μ mol s⁻¹) foi necessário para minimizar os gradientes de concentração causados pela formação de vapor de água (H₂O) e pela própria decomposição da NH₃ em temperaturas elevadas.

Os nitretos preparados por Volpe e Boudart (1985-a) foram posteriormente carburados (Volpe e Boudart, 1985-b) com uma mistura de 20% de metano (CH₄) em H₂ ou com CH₄ puro. A programação de temperatura utilizada na carburação é apresentada na Figura 2.4.



Figura 2.4 : Programação de Temperatura na carburação de β - W_2N e γ - Mo_2N .

Os sólidos preparados por Volpe e Boudart (1985-b) com CH₄ puro apresentaram área específica menor que os preparados com a mistura CH₄/H₂ (Tabela 2.4). A diminuição na área específica foi atribuída à alta contaminação por C livre formado na superfície do catalisador. Posteriormente, o C em excesso foi removido sob fluxo de H₂ a 673 K e a área específica, medida por adsorção de N₂, foi semelhante àquelas dos materiais preparados com a mistura CH₄/H₂.

Tabela 2.4 : Área específica dos Carbetos de Mo e W preparados a partir da carburação de γ -Mo₂N e β - W_2 N.

			Área Específica / $m^2 g^{-1}$				
Precursor	Área	Produto	Após	Carburação	Após	Carburação	Após Carburação
	$/ m^2 g^{-1}$		com CH	I4 puro	com	CH ₄ puro e	com CH ₄ /H ₂
					reduç	ão com H_2	
β-W ₂ N	76	β-WC _{1-x}		30		55	60
γ-Mo ₂ N	190	α-MoC _{1-x}		150		185	180

A partir dos trabalhos de Volpe e Boudart (1985-a-b) ficou clara a necessidade de conhecer a composição destes sólidos, métodos eficazes de remoção do excesso de C e a influência do oxigênio em reações catalisadas por estes sólidos.

Com o propósito de estudar a composição da superficie de carbetos de tungstênio, Ribeiro et al.(1991-c) prepararam WC e β -W₂C com 30 e 100 m² g⁻¹, respectivamente. O método de preparação consistiu em nitretar entre 0,1 e 0,3 g de WO₃ com NH₃, elevando-se a temperatura de 700 K a 1000 K numa taxa de $8,3 \times 10^{-3}$ K s⁻¹. Os autores concluíram que a elevação da temperatura ambiente até 700 K não tem influência nas propriedades fisicas do produto final, conforme relatado anteriormente por Volpe e Boudart (1985-a-b). O β -W₂C foi, então, preparado pela carburação de β -W₂N com uma mistura de 80% CH₄/H₂ e com a mesma taxa de aquecimento usada na preparação do nitreto, porém, a temperatura final foi de 1150 K. Por outro lado, o WC foi preparado por carburação de WO₃. Primeiramente o WO₃ foi aquecido até 1100 K sob fluxo de He, sendo substituído pela mistura CH₄/H₂, ficando nesta temperatura por 6 horas.

Ribeiro et al.(1991-c) constataram que os carbetos não quimissorvem CO, H_2 e O_2 a temperatura ambiente e atribuíram esse efeito à contaminação dos catalisadores com C polimérico (C grafitíco e coque). Esse C foi removido como CH₄ por H₂ à 973 K, durante 0,8-1,5 h (Figura 2.5), sendo estes materiais denominados *carbetos frescos*.



Figura 2.5 : Tratamento de WC com H_2 a 973 K [(.) pontos experimentais , (o) quimissorção de CO e (•) área específica J.

Pode-se notar que no início do tratamento a superficie do carbeto está completamente coberta com C polimérico, pois não quimissorve CO irreversivelmente e a área específica é baixa (Figura 2.5). Nota-se também que próximo ao ponto 3 a formação de CH_4 é máxima, sendo também máximas a área específica e a quimissorção de CO. Após o ponto 5, devido à destruição do carbeto e formação de W metálico, a quantidade de CO e a área BET começam a diminuir. Após o ponto 4 a densidade de sítios (n_{CO}) atinge um valor constante, indicando que não há quantidades significativas de C polimérico na superficie.

Há uma semelhança nos valores de quimissorção de CO, H e N sobre β -W₂C, WC e β -W₂N frescos, sugerindo que estas espécies quimissorvem sobre os mesmos sítios (Tabela 2.5). Assim, Ribeiro et al.(1991-c) sugerem que quaisquer destas técnicas podem ser usadas para quantificar os sítios de carbetos e nitretos de tungstênio. Além disso, a redução com H₂ sobre β -W₂C mostrou-se eficiente para a remoção de C polimérico. Apesar da densidade de sítios, obtidas por quimissorção de CO, H e N, serem muito similares, a máxima quimissorção de CO é menor que uma monocamada. Uma monocamada de CO adsorvida sobre uma superficie modelo [W-(100)-(5×1)C] é de 1,0×10¹⁵ cm⁻² (Benziger et al., 1978). A explicação dada por Ribeiro et al.(1991-c) para a baixa quimissorção de CO está associada à presença de planos cristalográficos que não quimissorvem CO; essa hipótese tendo sido anteriormente verificada por Stefan (1983) quando a superficie do WC(001) não quimissorveu CO a temperatura ambiente.

Carbetos de tungstênio $[W(100)-(5\times1)C]$ preparados por Ko e Madix (1981) adsorveram aproximadamente uma monocamada de oxigênio a temperatura ambiente, sendo este oxigênio removido como CO por aquecimento do cristal a 1400 K. As amostras preparadas por Ribeiro et al.(1991-c) quimissorveram aproximadamente uma monocamada de oxigênio (Tabela 2.5) e a forte ligação do oxigênio com o carbeto foi avaliada pelos autores pela evolução de CO acima de 1000 K, durante redução a temperatura programada dos carbetos e nitretos com uma mistura de H₂/He.

Tabela 2.5 : Propriedades texturais de carbetos e nitretos de tungstênio frescos preparados por Ribeiro et. al.(1991).

Quimissorção e fisissorção sobre carbetos e nitretos de tungstênio frescos							
-	β-W ₂ C	WC	β-W ₂ N				
Área específica /m ² g ⁻¹	100	30	100				
Densidade de sítios / $1,0 \times 10^{15}$ cm ⁻²							
СО	0,24	0,39					
H	0,21	0,37	0,24				
0	1,03	1,39					
N	0,22	0,34	0,20				

Ribeiro et al.(1991) concluíram que o tratamento com H_2 para remoção de C aumenta a área específica e a quantidade de CO quimissorvida irreversivelmente à temperatura ambiente, mas não interfere na estrutura original dos carbetos, constatada através de difração de raios-X. Também foi verificado que a remoção de C polimérico pode ocorrer concomitantemente com a remoção de C carbídico. Através das técnicas de recarburação, tratamentos com He, redução a temperatura programada e titulação de oxigênio adsorvido por hidrogênio, os autores concluíram que a superfície do carbeto é termodinamicamente estável e que apenas uma fração de oxigênio reage com H_2 a temperatura ambiente.

Conforme mencionado no trabalho de Ribeiro et al.(1991-c), o oxigênio altera as propriedades catalíticas dos carbetos de tungstênio. Para verificar com mais detalhes esse assunto, Iglesias et al.(1992) prepararam WC e β -W₂C pelo mesmo método utilizado por Ribeiro et al.(1991-c), sendo apenas efetuado, após a síntese, um tratamento com H₂ a 973 K durante 0,8 horas para remover o excesso de C polimérico.

Com o passar do tempo a quantidade de CO quimissorvido aumenta e, consequentemente, a quantidade de C removida (Tabela 2.6). O tempo ideal de tratamento é de aproximadamente 1 h, visto que, logo após esse tempo há um decréscimo da quimissorção de CO, fato este relacionado à retirada de C carbídico.

Os carbetos preparados por Iglesias et al.(1992) foram expostos ao oxigênio em diferentes temperaturas e denotados por WC/O-T, onde T é a temperatura de exposição ao oxigênio. Logo após a exposição dos carbetos ao oxigênio, estes materiais foram tratados com H_2 à 673 K por 2 h.

Os autores, através da quantificação de CO a 1250 K durante TPR, também determinaram a quantidade de oxigênio residual, ou seja, o oxigênio do WO₃ que não reagiu. Esta e outras caracterizações do WC e β -W₂C são apresentadas na Tabela 2.7. Nota-se nesta Tabela que a quimissorção de todas as espécies é maior no WC e que as observações relatadas por Ribeiro et al.(1991-c) valem para os catalisadores preparados por Iglesias et al.(1992).

A Tabela 2.8 mostra o efeito do oxigênio adsorvido em diferentes temperaturas sobre o WC fresco preparado por Iglesias et al.(1992).

Quanto maior a temperatura de adsorção de oxigênio, maior é a quantidade de oxigênio quimissorvido e menor a quantidade de CO quimissorvida (Tabela 2.8). Segundo Iglesias et al.(1992) o decréscimo da quimissorção de CO com o aumento da temperatura pode ser atribuído ao aumento da adsorção de oxigênio com a temperatura. Com isso os autores concluíram que parte do oxigênio encontra-se em regiões subsuperficiais ou está ligado fracamente em sítios superficiais que não quimissorvem hidrogênio e CO a temperatura ambiente.

Tabela 2.6 : Quimissorção de CO e área específica dos carbetos frescos preparados por Iglesias et al.(1991).

Reação de WC fresco com H_2 a 973 K					
Tempo de	Área BET	Quimissorção de	Densidade CO	Qdade de C	
Redução / h	$m^2 g^{-1}$	СО	$n_{\rm CO}$ / 10^{15} cm ⁻²	removido	
		µmol g ⁻¹		(monocamadas) ^(a)	
0	8	0	0	0	
0,33	11	29	0,16	0,9	
0,58	21	100	0,29	2,9	
0,75	35	201	0,35	3,9	
1,00	36	234	0,39	6,1	
2,08	29	184	0,38	7,6	
a - Quantidade de C removido como CH4, assumindo uma monocamada igual a					
$1,0 \times 10^{15}$ átomos de C cm ⁻² e uma área específica de 36 m ² g ⁻¹ .					

G. Lequercq et al.(1996) estudaram a carburação de W metálico e WO₃ com misturas de CH₄ e H₂. Os autores reduziram o WO₃ com 30 % H₂ em Ar (Figura 2.6) e concluíram que a redução do WO₃ ocorre em pelo menos três etapas; a primeira começando em aproximadamente 750 K e então formação de W₁₈O₄₉ ou W₂₀O₅₈ a 910 K. A primeira região de consumo máximo de H₂ ocorre em 940 K e, provavelmente, corresponde à formação de H₂. A etapa final ocorre em 980 K e leva ao segundo pico de consumo de H₂, correspondendo a redução do WO₂ a W metálico.

Propriedades texturais de WC e β-W ₂ C					
Densidade para espécies quimissorvidas irreversivelmente a	WC	β-W ₂ C			
temperatura ambiente ^(a)					
СО	0,39	0,24			
H	0,37	0,21			
N ^(b)	0,34	0,22			
0	1,39	1,03			
Oxigênio Residual / 10 ¹⁵ cm ⁻²	0,12	0,07			
Área específica / m ² g ⁻¹	30	100			
Diâmetro dos cristais / nm					
D_{ρ} (área específica) ^(c)	13	4			
D _c (Difração de raios-X)	6	4			
a - uma monocamada = $1,0 \times 10^{15}$ cm ⁻² , tratado com H ₂ a 973 K por 1 h					
b - da adsorção de NH ₃ a temperatura ambiente e evolução de N ₂ durante TPD					
c - D_{ρ} = 6/($\rho.S_g)$, ρ é a densidade do sólido e S_g é a área específica					

Tabela 2.7 : Propriedades texturais de carbetos de tungstênio frescos preparados porIglesias et al.(1992)

Os resultados obtidos por Lequercq et al. (1996) para a redução do WO₃ estão de acordo com os resultados de Vermarie (1989) e Grunert (1987).

Lequercq et al.(1996) reduziram também o WO₃ com H₂ puro e notaram que esta reação inicia-se a 670 K , obtendo-se W metálico a 870 K. Na redução do óxido com 10% H₂-Ar observa-se que esta ocorre em três etapas, começando em torno de 870 K e terminando em 1120 K. Com estes experimentos os autores concluíram que quanto menor a pressão parcial de H₂, menor será a taxa de redução do WO₃ em WO_{3-x} (W₁₈O₄₉ ou W₂₀O₅₈), WO₂ ou W metálico. O efeito da pressão de H₂ indica que a etapa limitante da redução é a reação na

superficie e não a difusão de espécies no sólido. Consequentemente, a composição interna do retículo cristalino do sólido é uniforme, qualquer que seja o grau de avanço da redução.

Catalisadores								
	WC	WC/O-RT	WC/O-573K	WC/0-700K	WC/O-800K			
Área específica / $m^2 g^{-1}$	30	30	29	26	30,7			
	Densidade de Sítios / 10 ¹⁵ cm ⁻²							
· · · · · · · · · · · · · · · ·	WC	WC/O-RT	WC/O-573K	WC/0-700K	WC/O-800K			
Quimissorção	0,39	0,11	-		0,037			
irreversível de CO								
Oxigênio após	0,12	0,61		2,67	-			
tratamento com H_2 a								
673 K								
Oxigênio removido com	0,12	0,65	-	0,68				
CO acima 973 K								
durante TPR/H ₂								

Tabela 2.8 : Efeito do oxigênio adsorvido sobre WC fresco.

Com o auxilio das informações termodinâmicas de Barin e Knacke (1973), Lequercq et al. (1996) calcularam a fração molar de CH₄ no equilíbrio para várias temperaturas e observaram que na preparação dos carbetos de tungstênio, quanto maior a fração molar de CH₄, menor será a temperatura para que a reação ocorra, porém com composições ricas em CH₄ ocorre alta contaminação por C livre (Tabela 2.7). Caso a fração molar de CH₄ seja muito baixa, uma temperatura de reação mais elevada é necessária. Entretanto, neste caso, problemas de sinterização podem ocorrer com consequente diminuição de área específica.



Figura 2.6 : Redução de WO_3 com 30% H_2 em Ar.

Visando evitar os problemas acima mencionados, Lequercq et al. (1996) prepararam carbetos de tungstênio com uma mistura de 20% CH₄ em H₂, visto que vários trabalhos (Boudart et al., 1985 ; Volpe e Boudart, 1985-a-b ; Lee et al., 1987,1990) já havíam empregado esta mistura.

A carburação de W metálico, obtido após redução de WO₃ com H₂ puro, foi realizada na presença de uma mistura de 20% CH₄ em H₂ (10,2 L h⁻¹) e com taxa de aquecimento de 50 K h⁻¹, partindo da temperatura ambiente e atingindo 1070 K, onde permaneceu por 10 h. Na etapa seguinte o sólido foi passivado com o auxilio de 10 L h⁻¹ de uma mistura de 1,5% O₂ em N₂, durante 10 h. Os autores observaram que a carburação de W metálico ocorre em duas etapas distintas: a primeira com a formação de W_2C a 900 K e a segunda em temperaturas acima de 960 K, com a predominância de formação da fase WC. A área específica, medida por adsorção de N_2 , foi de 8,6 m² g⁻¹ e a difração de raios-X indicou a presença de WC com estrutura hexagonal simples. Análises realizadas por XPS mostraram, claramente, a formação de carbeto de tungstênio, entretanto, após a carburação a 1070 K a superfície do WC é coberta com C polimérico, sendo parte desta oxidada durante a etapa de passivação.

As informações termodinâmicas para WC/CH₄/C a 1 atm predizem um aumento na temperatura de carburação (Barin e Knacke, 1973) quando a fração molar de CH₄ diminui (Figura 2.7). Para avaliar essas informações Lequerc et al.(1996) carburaram W metálico com uma mistura de 10% CH₄/H₂ e observaram que a formação de W₂C ocorre entre 1050-1055 K e no final da carburação a análise elementar indicou a presença de WC_{0.91}O_{0.15}. Portanto, os resultados preditos termodinamicamente estão de acordo com os dados experimentais.



Figura 2.7 : Região de equilíbrio para W, WC e mistura WC e C.
A carburação de $1,42 \times 10^{-2}$ mol de WO₃ realizada por Lequercq et al.(1996) é mostrada na Figura 2.8. O autor utilizou 20% CH₄ em H₂ (8-10 L h⁻¹) e aquecimento do sólido, de 298 K a 1170 K numa taxa de 50 K h⁻¹, permanecendo em 1170 K por 10 h.



Figura 2.8 : Carburação de WO_3 com 20 % CH_4/H_2 .

A pressão parcial de CH₄ diminui em torno de 900 K, atingindo um mínimo em 920 K e voltanto a subir em 970 K (Figura 2.8). Em 990 K inicia-se um segundo decréscimo passando por dois mínimos, um em 1020 K e outro em 1055 K. Assim, o consumo de CH₄ na primeira etapa de carburação (870-990 K) é muito menor do que na carburação de W metálico. Acima de 990 K, que corresponde ao final da primeira etapa, ocorre a redução de WO₃ em WO₂ e W metálico, o segundo pico deve estar relacionado à formação de W₂C e início da formação de WC e C polimérico; o terceiro pico indica a formação somente de WC e C polimérico. Tratando o carbeto obtido com H₂ por 5 h a 1070 K e posterior passivação obteve-se um carbeto com a composição WC_{0.9}O_{0.2}, sendo a fase cristalina do WC do tipo hexagonal, fato este confirmado por difração de raios-X. Portanto, de acordo com os experimentos de Lequercq et al.(1996) pode-se obter carbetos de tungstênio, W₂C ou WC, dependendo da temperatura final de reação, sendo o WC obtido em temperaturas maiores que o W₂C. Por outro lado, a carburação direta de WO₃ com CH₄/H₂ ocorre via redução do WO₃ em W metálico e posterior formação de WC ou W₂C. Porém, os autores não esclarecem o porque da diferença entre a área específica dos catalisadores preparados a partir de WO₃ e W metálico, sendo maior quando preparado a partir de WO₃.

Todos os catalisadores preparados por Lequercq et al.(1996) apresentaram C em excesso e devido ao longo tempo de passivação dos carbetos ocorreu oxidação parcial na superfície destes materiais. Lequercq et al.(1996) verificaram através da caracterização dos sólidos por XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X) que o C em excesso pode ser uma vantagem para estes materiais, visto que os carbetos com elevado teor de C apresentaram uma menor oxidação da superfície.

Conforme mencionado anteriormente, as áreas específicas dos carbetos e nitretos de metais de transição podem ser afetadas pela vazão do gás utilizado em sua síntese. Visando verificar este ponto, foi realizada uma comparação (Tabela 2.9) entre os trabalhos de Lee et al.(1987) e Boudart et al.(1985).

Tabela 2.9 : Efeito da vazão do gás de síntese sobre a área específica do β -Mo₂C fresco.

Sólido	Veloc. Espacial / h ⁻¹	Área Específica / $m^2 g^{-1}$	Referência
β-Mo ₂ C	15700	60	Lee et al.(1987)
β-Mo ₂ C	31000	100	Boudart et al.(1985)

Analisando a Tabela 2.9, observa-se que o aumento de duas vezes na velocidade espacial do gás de síntese acarreta um acréscimo de 2/3 na área específica do carbeto obtido. Tal fenômeno deve estar associado à rápida remoção de água que ocorre quando se utilizam elevadas vazões do gás de síntese, pois a sua não remoção causa sinterização hidrotérmica (Horlock et al., 1963 ; Artega et al., 1987).

Choi et al.(1992) através de um planejamento fatorial do tipo 2^3 estudaram a influência da velocidade espacial e da taxa de aquecimento na síntese do γ -Mo₂N. O nitreto foi preparado pelo mesmo método utilizado por Volpe e Boudart (1985-a), porém, utilizaram-se diferentes taxas de aquecimento. Na primeira rampa de aquecimento, compreendida entre 623 K e 723 K, as taxas utilizadas foram iguais a 40 ou 100 K h⁻¹ e na segunda rampa, compreendida entre 723 K e 973 K, as taxas foram de 100 ou 200 K h⁻¹. As velocidade espaciais molares foram, dependendo do experimento, iguais a 8,5 h⁻¹ ou 17 h⁻¹. Os nitretos foram passivados com uma mistura de 1% v/v O₂/He. As condições de preparação, as áreas específicas e as fases presentes, obtidas por XRD, são apresentadas na Tabela 2.10.

Conforme mencionado anteriormente e analisando a Tabela 2.10, observa-se que os sólidos preparados com maior velocidade espacial são aqueles que apresentam maiores áreas específicas. Por outro lado, examinando os sólidos Mo₂N-1 a Mo₂N-4, observa-se que uma menor taxa de aquecimento na primeira rampa produz a maior área específica, sendo tal fenômeno também observado por Volpe e Boudart (1985-a). A influência da taxa na segunda rampa não foi tão marcante e mostrou ser dependente da taxa de aquecimento utilizada na primeira.

Sólido	Taxa	/ K h ⁻¹	V. Espacial / h ⁻¹	Área Esp. / m ² g ⁻¹	Fases Presentes
	β1	β ₂			
Mo ₂ N-1	100	200	17	24	γ -Mo ₂ N
Mo ₂ N-2	40	200	17	116	γ-Mo ₂ N
Mo ₂ N-3	100	100	17	44	γ-Mo ₂ N/MoO ₂
Mo ₂ N-4	40	100	17	52	γ-Mo ₂ N
Mo ₂ N-5	100	200	8,5	12	γ-Mo ₂ N/Mo
Mo ₂ N-6	40	200	8,5	28	γ -Mo ₂ N
Mo ₂ N-7	100	100	8,5	39	γ-Mo ₂ N
M02N-8	40	100	8,5	4	γ-Mo ₂ N/Mo

Tabela 2.10 : Fatorial 2^3 utilizado por Choi et al.(1992) na preparação do γ -Mo₂N.

A análise por difração de raios-X e HRTEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução) dos sólidos preparados por Choi et al.(1992) levaram às seguintes conclusões: a utilização de altas velocidades espaciais de síntese e baixa taxa de aquecimento na primeira rampa leva à formação de γ -Mo₂N de alta área específica; baixas taxas de aquecimento favorecem a reação de transformação do MoO₃ a H_xMoO₃; e taxas de aquecimento elevadas, na segunda rampa, levam à formação de γ -Mo₂O_yN_{1-y}, com posterior transformação a γ -Mo₂N de elevada área específica.

As conclusões de Choi et al.(1992) em relação à área específica são baseadas no produto final, que apresenta em alguns casos uma mistura de Mo e γ -Mo₂N. Sabe-se que um produto com a presença de Mo ou MoO₂ conduz a perda da área específica, portanto, no trabalho de Choi et al.(1992) a comparação da área específica deveria ser realizada entre os sólidos com a estrutura do γ -Mo₂N e não como foi realizada pelos autores.

Com os trabalhos citados nesta revisão pode-se observar um certo avanço na preparação de carbetos e nitretos de metais de transição. Entretanto, alguns detalhes, tais como o mecanismo de oxidação do sólido na etapa de passivação ou durante sua exposição ao ar, a quantidade de C presente em excesso na superfície e a influência do oxigênio adsorvido na passivação ainda não estão completamente elucidados.

2.2.3 A influência do oxigênio nas propriedades texturais e catalíticas dos carbetos de metais de transição

Conforme mencionado anteriormente, o C polimérico e o oxigênio adsorvido na passivação diminuem a área específica e a quimissorção de CO e H_2 na superficie dos carbetos de metais de transição.

Boudart et al.(1987) analisaram a quimissorção de H₂, via Espectroscopia por Elétron Auger (AES), de quatro amostras comerciais (AEG, NBS, SYL e PWA) de carbeto de tungstênio, visando estudar a composição química da superficie do WC. Além das amostras comerciais, os autores preparam um carbeto de tungstênio, CMR, através da reação do hexacloreto de tungstênio com butano à pressão de 1,3 kPa, em um filamento de tungstênio mantido à 1613 K. Os valores de área específica, consumo de H₂ e a estrutura cristalina são apresentadas na Tabela 2.11.

Pode-se observar que o consumo de H_2 nas amostras PWA e CMR são bem menores que nas demais (Tabela 2.11). Ao analisarem as transições KLL do C na região próxima a 270 eV, os autores observaram que os sólidos AEG, NBS e SYL apresentaram um triplete característico de C carbídico, enquanto os sólidos PWA e CMR apresentaram um singlete característico de C grafítico, conforme apresentado na Figura 2.9. Através desta Figura e da quimissorção de H_2 , ou autores concluíram que a quimissorção de H_2 é inibida pela presença de C polimérico, grafitico ou coque.

Tabela 2.11 : Área especifica, quimissorção de H_2 e estrutura cristalina das amostras estudadas por Boudart et al.(1987).

WC	Área Específica	Quimissorção de H ₂	Estrutura Cristalina ^a	
	$/ m^2 g^{-1}$	µmol g ⁻¹		
AEG	6,3	5,0	Hexagonal	
NBS	0,8	4,5	Hexagonal	
SYL	3,3	1,3		
PWA	5,5	0,4	Hexagonal	
CMR	15,0	0,1	Cúbica	

a - Identificada por difração de raios-X

Apesar do carbeto SYL apresentar o triplete característico de C carbídico, a quimissorção de H_2 é inferior àquela para os sólidos AEG e NBS, que também apresentam tal triplete (Figura 2.9). Segundo os autores esta diferença deve-se à presença de oxigênio na amostra SYL observado como um triplete na região entre 500 e 540 eV (Figura 2.9). Assim, os autores concluíram que tanto o C grafítico como o oxigênio inibem a quimissorção de H_2 na superfície do WC.

A influência do oxigênio, adsorvido na superficie de diferentes carbetos comerciais, na atividade de hidrogenação do acetileno foi estudada por Kojima et al.(1979). Os autores verificaram que após evacuarem os sólidos em diferentes temperaturas, por 30 minutos e sob vácuo de 6,58×10⁻⁴ Pa, a atividade catalítica aumentou. Através da técnica de XPS concluíram

que quanto maior a temperatura de evacuação, maior a quantidade de oxigênio eliminado da amostra. Desta maneira, concluiram que o oxigênio inibe a taxa de hidrogenação do acetileno.



Figura 2.9 : AES dos sólidos estudados por Boudart et al. (1987)

Alcanos adsorvem fortemente sobre carbetos de tungstênio frescos e levam a uma rápida desativação por fragmentos de C e também à formação de produtos provenientes de hidrogenólise (Ribeiro et al., 1991-a). No entanto, a isomerização do n-hexano não ocorre sobre carbetos frescos. Os mesmos autores concluíram que o oxigênio quimissorvido sobre os carbetos de tungstênio diminui a energia de ligação dos intermediários adsorvidos, ocasionando consequentemente um decréscimo na taxa de desativação e nos produtos de hidrogenólise.

Ribeiro et al.(1991-a-b) estudaram o efeito causado pelo oxigênio, adsorvido na passivação, nas reações envolvendo neopentano, metilcicloexano e 3,3 dimetilpentano. Os sólidos foram preparados pela carburação direta do WO₃ com 80% CH_4/H_2 e pela carburação do nitreto preparado com NH₃ (Ribeiro et al., 1991-c). O efeito do oxigênio foi estudado

através da quimissorção de oxigênio sobre as amostras frescas e posterior redução com H₂ a 673 K durante 1 h. Os autores concluíram que o oxigênio inibe as reações de hidrogenólise e leva à formação de isômeros, reação que ocorre sobre Pt, Ir e Au. A isomerização do neopentano pode estar associada à presença de íons carbenium pentavalentes sobre espécies superficiais do tipo WO_x. A desidrogenação e isomerização do metilcicloexano ocorre sobre WC exposto ao oxigênio, sugerindo que tal material possui na superficie sítios bifuncionais capazes de catalisar as reações de desidrogenação e íons carbenium, que ocorrem tipicamente sobre catalisadores convencionais de reforma.

Carbetos de tungstênio expostos ao oxigênio catalisam a isomerização do n-heptano com alta seletividade (Iglesia et al., 1991). Estudos cinéticos e traços isotópicos realizados por estes autores mostram que a reação processa-se via desidrogenação seqüencial de n-heptano e etapas de isomerização do hepteno.

Iglesia et al.(1991), analisando as distribuições dos isômeros nos produtos das reações do n-heptano e 3,3-dimetilpentano e dos ¹³C nos isoeptanos, formados de n-heptano- $1-^{13}C$, sugerem que a isomerização ocorre predominantemente pela migração de radicais metil, tipicamente do rearranjo de íons carbenium sobre sítios ácidos. Os autores concluem que os sítios ácidos são devidos à presença de espécies do tipo WO_x sobre a superfície do WC após exposição ao oxigênio. Assim, o oxigênio adsorvido sobre a superfície de carbetos de metais de transição inibe a quimissorção de CO e H₂, a taxa de hidrogenólise e indroduz sítios ácidos, os quais são responsáveis pela isomerização de alcanos através de um mecanismo bifuncional.

2.3 Hidrazina

2.3.1 O Emprego da Hidrazina em Sistemas Propulsivos

No início dos estudos sobre a ciência espacial os cientistas pesquisavam um propelente líquido capaz de decompor-se espontaneamente, gerando desta maneira gases com energia suficiente para impulsionar e estabilizar veículos espaciais.

Na década de 40 o Jet Propulsion Laboratory (JPL) começou a estudar a hidrazina, N₂H₄, e o seu emprego como monopropelente líquido em micropropulsores corretores de atitute de satélite. Os resultados mostraram-se insatisfatórios, sendo a decomposição térmica da hidrazina lenta e, portanto, exigindo comprimentos de câmara de propulsão de aproximadamente 20 m e tempos de residência de 35 ms, o que é inviável para aplicações espaciais.

Como a decomposição térmica da hidrazina não obteve sucesso em sistemas propulsivos, iniciaram-se estudos com materiais capazes de promover sua decomposição catalítica. Um dos primeiros sólidos testados como catalisador na decomposição da hidrazina foi o Fe-Ni-Co/Al₂O₃, no entanto, a reação só ocorre acima de 588 K. Com esse catalisador, o uso do monopropelente hidrazina mostrava-se viável em sistemas micropropulsivos, mas se restringia a partidas a quente.

As restrições do Fe-Ni-Co/Al₂O₃ levaram o JPL a pesquisar novos materiais capazes de decompor a hidrazina a frio, ou seja, capazes de decompo-la a temperaturas da ordem de 290 K. No entanto, foi a Companhia Shell que, nos anos 60, preparou um catalisador, denominado Shell 405, constituído de uma fase ativa, cerca de 36 % em peso de Ir, dispersa

em uma fase inerte denominada suporte, a alumina γ . Este material é usado até hoje em sistemas propulsivos, pois decompõe a hidrazina espontaneamente e permite várias partidas a frio, sendo esta última qualidade a principal razão da opção de seu emprego em sistemas propulsivos.

O emprego do Shell 405 só foi possível devido às propriedades catalíticas do Ir e estruturais da alumina, tais como resistência mecânica, área específica elevada (200 a $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), estabilidade térmica, distribuição bimodal do volume de poros. Verificou-se também que neste catalisador, o Ir se encontra na forma de pequenas partículas, com diâmetro de aproximadamente 2,0 nm, distribuídas de maneira uniforme nos poros da alumina.

Na Figura 2.10 pode-se observar, de modo simplificado, um sistema de micropropulsão onde utiliza-se o monopropelente hidrazina e um catalisador. Basicamente, a hidrazina é injetada o mais uniformemente possível sobre o leito catalítico, sendo sua decomposição iniciada após um tempo inferior a 10 ms.



Figura 2.10: Sistema propulsivo de decomposição catalítica do monopropelente hidrazina

2.3.2 Decomposição Catalítica de Hidrazina

A decomposição catalítica de hidrazina ocorre sobre vários metais de transição, tais como Ir, Rh, Ni, Co, Pt, Ru, Pd, Ag e Cu (Maurel et al., 1973). Essa decomposição pode acontecer através de duas reações.

$$N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 2H_2$$
 (I)

$$3 N_2 H_4 \longrightarrow N_2 + 4 N H_3$$
 (II)

Dependendo das condições reacionais, ou seja, do catalisador, da temperatura de reação, da pressão parcial de hidrazina, etc.; a decomposição de hidrazina pode se processar através da reação I, da reação II ou envolvendo ambas. No caso de ocorrer as duas reações simultaneamente, deve-se empregar o conceito de seletividade (Boudart and Mariadassou, 1984), que neste caso foi definido por Maurel et al.(1973) como sendo a razão entre a velocidade da reação I e a soma das velocidades das reações I e II, conforme mostra a equação 1.

$$Y = \frac{P_{H_2}}{6P_{N_2} - 2P_{H_2}} \tag{1}$$

No estudo realizado por Maurel et al.(1973) com os catalisadores a base de Pd, Pt e Rh, variando-se a temperatura entre 333 e 433 K, os autores notaram que a seletividade atingiu valores entre 0,90 a 0,60, ou seja, a reação I estava se processando com maior intensidade que a reação II. No entanto, observou-se um decréscimo na seletividade com o aumento da temperatura. A energia de ativação aparente, calculada na faixa de temperatura de 333 a 433 K, foi de 67 kJ mol⁻¹ para o Pd e a Pt e de 46 kJ mol⁻¹ para o Rh. Nos demais catalisadores estudados verificou-se praticamente a formação de N_2 e NH_3 (reação II) e a energia de ativação assumiu valores entre 46 kJ mol⁻¹ e 71 kJ mol⁻¹.

Valença (1993) estudou a decomposição de hidrazina sobre catalisadores de 4% Ni/ γ -Al₂O₃ numa temperatura de 292 K e pressão parcial de hidrazina de 5,87 mbar. Nestas condições, a decomposição é totalmente seletiva para a formação de N₂ e H₂.

Com base nos dados experimentais obtidos em um sistema de fluxo circulante, na faixa de 413 K a 493 K e pressão de hidrazina entre 14,18 a 131,72 mbar, Khomenko e Apel'baum (1976) propuseram o seguinte mecanismo reacional de decomposição de hidrazina sobre a superfície do paládio.

								N^1	N^2
1)	N_2H_4	+	Z_2	← >	$Z_2N_2H_3$	÷	Н	1	3
2)			$Z_2N_2H_3$		$Z_2N_2H_2$	+	Η	1	1
3)			$Z_2N_2H_2$	<u> </u>	Z_2N_2H	+	Η	1	1
4)			Z_2N_2H		$Z_2 + N_2$	-	Η	1	-
5)			2 H	4	H_2			2	0
6)	$Z_2N_2H_3$	- -) sagara		2 ZNH ₂			0	2
7)	ZNH_2	+	Η		Z +	NH ₃		0	4

No esquema anterior Z denota um sítio ativo sobre a superficie do Pd e os números estequiometricos N^1 e N^2 coincidem com as rotas I e II, respectivamente. Os autores concluíram que a 413 K os produtos predominantes são N_2 e H_2 , sendo a taxa de formação de

N₂ proporcional a $\frac{P_{N_2H_4}^{0.85}}{P_{H_2}^{1.4}}$ e a energia de ativação é de 87 kJ mol⁻¹. A quantidade de NH₃

formada aumenta com o aumento da temperatura e a 493 K a taxa de formação de N₂ é proporcional a $\frac{P_{N_2H_4}^{0.7}}{P_{H_2}^{0.34}}$, enquanto a taxa de formação de NH₃ é proporcional a $P_{N_2H_4}^{0.6}P_{H_2}^{0.14}$.

Com relação à seletividade, os resultados obtidos por Khomenko e Apel'baum (1976) estão de acordo com os resultados de Maurel et al.(1973), porém a energia de ativação é 31 % maior. Esse fato não foi discutido por Khomenko e Apel'baum (1976).

Visando determinar o mecanismo de decomposição de hidrazina sobre Ir/Al₂O₃ e a natureza dos sítios ativos, Contour e Pannetier (1972) utilizaram as técnicas de desorção a temperatura programada e espectroscopia de infravermelho. Os autores apresentam duas hipóteses para elucidar o mecanismo de decomposição sobre Ir/Al₂O₃ : A superposição das reações I e II e a existência de uma etapa de hidrogenólise em que o H₂ formado na reação I reage com a hidrazina para formar NH₃.

Quanto à natureza dos sítios ativos, Contour e Pannetier (1972) concluíram que o hidrogênio adsorve sobre dois tipos de sítios ativos: (a) um envolvendo a interação eletrônica do Ir com a alumina e (b) outro devido somente ao Ir. A energia de ativação de desorção foi calculada como sendo 44 e 104 kJ mol⁻¹ para os sítios (a) e (b), respectivamente. Após adsorção e decomposição de hidrazina a 300 K, os autores concluíram que o N atômico é adsorvido sobre o Ir, hidrogênio é somente químissorvido nos sítios (b) e este hidrogênio dessorve acima de 773 K. Assumiu-se, então, que a primeira etapa na decomposição de hidrazina, e os átomos de Ir do sítio (a). O mecanismo proposto foi o seguinte:

A	dso	rcão
~ ~		

N ₂ H ₄	→ 2 NH ₂	(a)			
Decompos	ição				
2 NH ₂ (a)	·····	2 NH (a)	÷	2 H (a), (b)	
2 NH (a)		2 N (a)	+	2 H (a), (b)	
2 N (a)		N_2			
2 H (a)	>	H_2			
Hidrogenó	lise				
N ₂ H ₄ (a)	>	2 NH ₂ (a)			
NH_2 (a)	÷	H (a) -		NH_3 (a) \longrightarrow	NH ₃

Segundo os autores o hidrogênio que é produzido na decomposição adsorve sobre os sítios (a) e (b), mas somente o hidrogênio presente no sítio (a) é ativo na hidrogenólise de hidrazina. Portanto, na temperatura estudada de 300 K os produtos da decomposição são essencialmente N_2 e NH₃.

Rodrigues (1996) estudou a decomposição da hidrazina sobre carbetos e nitretos de molibdênio e tungstênio. A preparação dos catalisadores foi baseada no método de Volpe e Boudart (1985-a-b), porém os precursores foram previamente moldados(extrudados na forma cilíndrica) e com distribuição meso e macroporosa controlada. Todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica na decomposição de hidrazina a temperatura ambiente e a energia de ativação aparente variou entre 55 e 20 kJ mol⁻¹. O autor também observou uma desativação catalítica de segunda ordem no inicio da reação. O catalisador que apresentou maior atividade a 333 K foi o Mo₂C, sendo esta menor que o SHELL 405. Por outro lado, nos experimentos realizados em um micropropulsor de 2 N, o catalisador que apresentou o

melhor desempenho foi o W_2C , sendo em alguns casos superior ao catalisador comercial SHELL 405.

3 Métodos Experimentais

3.1 Unidade de Síntese e Avaliação de Catalisadores

A unidade de síntese e avaliação de catalisadores (Figura 3.1) consiste de um saturador e um condensador em série, microreator de quartzo, forno tubular ligado a um programador de temperatura (Robertshaw-Modelo 10QI-08c01-110-1-R2 – série 10), uma trapa com ácido sulfúrico (H₂SO₄), dois banhos termostáticos (Tecnal – TE 184), um rotâmetro (Omel, Faixa de 0-201 h⁻¹), um controlador mássico de vazão (Matheson-Modelo 8200) e um cromatógrafo a gás (CG 90) acoplado a um computador (PC 586-Com software Peak Simple II, Versão 3.92) e a um registrador de 3 penas (ECB-Modelo PB 103).

O saturador e condensador em série foram utilizados somente na reação de decomposição de N_2H_4 e são utilizados para controlar a pressão parcial de N_2H_4 desejada.

O microreator utilizado, confeccionado em quartzo, tem 12 mm de diâmetro externo, uma espessura de 2 mm de parede e é provido de um bulbo de 15 mm de diâmetro onde o sólido é suportado por uma placa de quartzo sinterizada de 2 mm de espessura. O microreator possui um poço para um termopar, cujo fundo fica a uma distância inferior a 0,2 mm da placa sinterizada.

O conjunto, composto por um forno tubular acoplado a um programador de temperatura, controla a temperatura do reator durante a carburação e nitretação, bem como a temperatura de redução destes sólidos quando utilizados na decomposição de N₂H₄.

A trapa com H_2SO_4 só foi utilizada na reação de decomposição de N_2H_4 com o objetivo de reter a NH_3 produzida nesta reação e a N_2H_4 não decomposta. Este procedimento se fez necessário devido a toxicidade da N_2H_4 e também destinou-se à proteção do cromatógrafo a gás.

As vazões dos gases utilizados neste trabalho foram controladas por um rotâmetro, no caso da NH₃ (Air Liquide, 99,5% Pureza) e CH₄ (White Martins, 99,97 Pureza) e por um controlador mássico térmico, no caso do He (White Martins, 99,999% Pureza) e H₂ (White Martins, 99,999% Pureza).

A análise dos gases provenientes das reações de nitretação, carburação e passivação foi realizada em um cromatógrafo a gás, equipado com detector de condutividade térmica (DCT) e com uma coluna Chromosorb 102 de aço de 1/8"×2,0 m, aquecida a 373 K. A corrente e a temperatura no DCT foram de 100 mA e 373 K, respectivamente. As vazões de He, de referência e na coluna de análise foram de 30 cm³ min⁻¹ e 60 cm³ min⁻¹, respectivamente.

O registrador de 3 penas foi utilizado para indicar qualitativamente a evolução dos principais gases de síntese e produzidos na reação, bem como a variação de temperatura durante o processo.

Na decomposição catalítica de N_2H_4 , os gases resultantes foram monitorados pelo mesmo cromatógrafo a gás utilizado na síntese, só que, neste caso, equipado com uma coluna Carboxen 1000 de 15 ft×1/8", aquecida a 323 K. A corrente e a temperatura no DCT foram de 180 mA e 373 K, respectivamente. A vazão do gás de arraste foi a mesma utilizada nas reações de nitretação e carburação.

A operação básica da unidade de síntese e avaliação de catalisadores consistiu em selecionar, através de um painel de controle, o gás desejado, ajustar sua vazão através do medidor de vazão e enviá-lo ao reator contendo entre 0,5 e 1,0 g do precursor. Após a estabilização do sinal cromatográfico da NH₃, no caso da nitretação e da mistura H₂/CH₄ no caso da carburação, a programação de temperatura do reator é iniciada e os gases provenientes da reação são analisados pelo cromatógrafo a gás.



Figura 3.1 : Unidade de Síntese e Avaliação de Catalisadores

3.2 Síntese dos Catalisadores

Neste trabalho, as preparações de todos os catalisadores foram efetuadas na unidade de síntese e avaliação de catalisadores, representada esquematicamente na Figura 3.1. Os catalisadores foram preparados empregando a técnica de reação a temperatura programada (TPR) ou através de reações isotérmicas.

O gás de síntese utilizado, NH₃ para os nitretos e uma mistura de CH₄ e H₂ para os carbetos é enviado ao cromatógrafo a gás através de um circuito "by pass". O gás só é desviado para o reator, onde é depositado o precursor, após a estabilização do sinal cromatográfico do gás de síntese. Atingida esta estabilização e, posteriormente, o desvio do gás para o reator, inicia-se a programação de temperatura, a qual é representada esquematicamente na Figura 3.2.



Figura 3.2 : Representação esquemática da programação de temperatura utilizada nas reações de nitretação e carburação.

A Figura 3.2 apresenta, de modo geral, uma programação linear de temperatura utilizada na preparação dos nitretos e carbetos. Os termos TA, TF, te e tf representam a temperatura ambiente, a temperatura final de síntese, o tempo de estabilização do cromatógrafo a gás na TA e o tempo final de síntese na TF, respectivamente. A taxa de aquecimento utilizada nas reações de nitretação e carburação é dada pela tg β.

Atingida a temperatura final de síntese (TF), o sistema permanece nesta temperatura por um período de tempo tf. Ao final deste tempo, a temperatura é diminuída, lentamente, até 773 K e, então, o fluxo do gás de síntese é substituído por He e a temperatura diminuída rapidamente, pela remoção do forno, até a TA. Neste ponto, a síntese do catalisador é dada por encerrada e o sólido, sem a exposição ao oxigênio, é designado por sólido-i-so, onde sólido representa carbeto ou nitreto, i é o número do experimento que identifica o sólido e so representa o sólido não exposto ao oxigênio.

Além dos materiais não expostos ao oxigênio, preparou-se sólidos conforme descrito anteriormente, porém, estes foram passivados, ou seja, após o término da síntese e estabilização do sistema na TA, estes materiais foram expostos a uma mistura de 1,0% p/p O₂/He (White Martins), sendo esta etapa monitorada por cromatografia gasosa. A passivação de todos os catalisadores durou aproximadamente 1 h e estes foram denominados de acordo com o código **sólido-i-pa**, onde **sólido** e **i** têm o mesmo significado anterior e **pa** indica que o sólido foi passivado.

Carbetos de tungstênio também foram preparados através de reações isotérmicas. Neste caso, entre 0,5 g e 1,0 g de WO₃ é aquecido rapidamente, sob fluxo de He, da TA à TF e, então, substitui-se o fluxo de He pela mistura de CH_4/H_2 . No final da reação o fluxo da mistura reacional é substituido por He e a temperatura de reação é diminuida até a ambiente.

3.3 Métodos de Caracterização

3.3.1 Difração de Raios-X

Visando determinar a estrutura cristalina dos sólidos preparados neste trabalho, estes foram submetidos à análise por difração de raios-x. Esta técnica foi realizada num Difratômetro Phillips, modelo PW 1830, com radiação K_{α} do cobre e comprimento de onda de 0,154 nm. Este equipamento foi operado a 35 kV e 30 mA, varrendo o ângulo de incidência com o sólido entre 10° a 80° e numa velocidade de 0,33° por minuto.

O tamanho médio relativo do cristal foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer (Bertram, 1967 ; Cullity, 1978):

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

onde θ é o ângulo de Bragg, β é a largura corrigida do pico a meia altura, K é uma constante tomada como sendo 1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e d_{hkl} é a dimensão do cristal na direção hkl.

Os difratogramas dos sólidos sintetizados neste trabalho foram comparados com os das fichas padrões dos diversos óxidos, carbetos e nitretos de tungstênio existentes na literatura e com isso pode-se determinar a estrutura cristalina do catalisador.

3.3.2 Análise Química Elementar

A análise elementar dos diversos catalisadores sintetizados neste trabalho foi realizada na FAENQUIL-Faculdade de Engenharia Química de Lorena pelo método de determinação de carbono, oxigênio e nitrogênio. As composições mássicas de carbono e oxigênio, presentes nos carbetos e nitrogênio e oxigênio, nos nitretos foram determinadas por combustão do sólido.

3.3.3 Área Específica

A área específica dos sólidos foi determinada pelo método B.E.T.(Brunauer et al.,1938). No caso dos materiais não passivados a medida foi efetuada num aparelho de adsorção volumétrica de vidro. Já os sólidos passivados tiveram suas áreas determinadas num aparelho da marca Micromeritics-Modelo ASAP 2010C, ambos os aparelhos operando em regime estático.

Para a medida da área específica dos sólidos não passivados, terminada a reação de nitretação ou carburação, o reator contendo catalisador sob He, foi fixado ao aparelho volumétrico de vidro. A caracterização somente foi iniciado após evacuação do sólido por $30 \text{ minutos a } 1,33 \times 10^{-5} \text{ Pa.}$

Para os sólidos passivados, o pré-tratamento do catalisador consistiu no aquecimento a 673 K sob vácuo de 1,33.10⁻⁵ Pa durante 2 horas.

3.4 Medidas Cinéticas

3.4.1 Decomposição Catalítica de Hidrazina

As medidas de velocidade de reação foram realizadas na mesma unidade utilizada na preparação dos catalisadores (Figura 3.1).

Os catalisadores passivados, numa quantidade entre 5 e 10 mg, são depositados no reator e este é conectado à unidade de síntese e avaliação de catalisadores. A primeira etapa compreende a purga do sistema com He e em seguida o catalisador é reduzido com um fluxo de 1,64 cm³ s⁻¹ de H₂ a 623 K, durante 1 h. Em seguida o H₂ é substituído por He e a temperatura diminuída até a ambiente. O sistema permanece neste regime até que toda a linha seja purgada, acompanhada por cromatografia a gás. Terminada a purga, o reator é fechado e o He desviado do circuito "by pass" para o saturador e condensador colocados em série e mantidos a 303 K e a 293 K, respectivamente. A 293 K, segundo a equação de Antoine (Lange, 1967), a pressão de vapor de N₂H₄ ($P_{N_2H_4}$ em mmHg) em equilibrio com o líquido é de 1,24 kPa.

$$\log P_{N_2H_4} = 8,26230 - \frac{1881,60}{238 + 20}$$

A mistura de He e N_2H_4 só é enviada para o reator após um período superior a 30 minutos, tempo necessário para purga do saturador e condensador, bem como para a estabilização do equilíbrio líquido-vapor. Desta maneira, a reação de decomposição de N_2H_4 é acompanhada durante 1 h, sendo os gases resultantes desta decomposição, H_2 e/ou N_2 , analisados por cromatografia gasosa, conforme descrito no item 2.1. Além disso, a N_2H_4 não decomposta e a NH₃ formada são retidas em uma trapa contendo H_2SO_4 .

Na decomposição de N₂H₄ sobre nitretos ou carbetos de tungstênio não passivados o procedimento experimental foi o seguinte: cerca de 3 a 5 mg do catalisador foram preparados conforme descrição no item 3.2 e, em seguida, foi realizado todo o processo descrito anteriormente para redução do sólido, purga do sistema e estabilização do equilíbrio líquidovapor. Após estas etapas a reação foi iniciada e acompanhada por cromatógrafo a gás, durante 1 h.

3.4.2 Hidrogenação do Benzeno

As medidas de velocidade de reação foram realizadas num sistema de fluxo contínuo (Figura 3.3). Este sistema consiste de um aparelho de controle e medição das vazões de He e H₂, marca Matheson, modelo 8209; de um saturador e condensador em vidro borossilicato, montados em série, o primeiro trabalhando a temperatura ambiente e o segundo imerso em banho termostatizado a 280 K; microreator em vidro borossilicato, com 300 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro interno. A temperatura do reator foi medida com o auxílio de um termopar chromel-alumel, cuja extremidade foi mantida na parte interna do tubo de vidro do reator, ficando cerca de 2 mm da amostra; de um forno tubular acoplado a um controlador/indicador de temperatura(S&E), utilizado na ativação dos catalisadores; banho térmico (OPTHERM) utilizado durante as reações catalíticas; sistema de aquecimento, composto por fitas térmicas, destinado a manter a temperatura (~353 K) do conduto entre o

reator e o cromatógrafo, evitando-se qualquer condensação da mistura reacional na linha; cromatógrafo a gás(CG 35), equipado com um detetor de condutividade térmica, cuja corrente foi de 158 mA e a temperatura de 483 K. A coluna cromatográfica utilizada, em aço inoxidável com 1/8" x 4 m, constitui-se de enchimento de Chromosorb W-Hp 80/100 impregnado com 10% de dinonilftalato, tendo sido mantida a 319 K e utilizando o H₂ como gás de arraste, com uma vazão de 30 cm³ min⁻¹ e de um integrador/processador (CG 200) utilizado para a determinação das áreas dos picos dos diferentes componentes da mistura efluente do reator.

O sólido passivado, ca 100 mg, é colocado no reator, sendo acomodado entre duas camadas de lã de vidro e, em seguida, o reator é fixado ao sistema reacional. A primeira etapa compreende a purga do sistema com 50 cm³ min⁻¹ de He (White Martins, 99,999% Pureza), durante 1 h. Em seguida, o fluxo de He é substituído por 60 cm³ min⁻¹ de H₂ (White Martins, 99,999% Pureza) e após 15 minutos a temperatura do reator é elevada à 673 K e mantida por 1 h. Após este tempo, diminui-se a temperatura até aquela de reação, sob fluxo de uma mistura de He (42,6 cm³min⁻¹) e H₂ (9,6 cm³min⁻¹). Fecha-se o reator e faz-se esta mistura passar pelo saturador e condensador por cerca de 1 h, tempo suficiente para a mistura C₆H₆ + H₂ + He atingir o equilíbrio. A temperatura do reator é regulada em 333 K com o auxílio do banho térmico e abre-se então o reator, iniciando-se a reação, sendo esta acompanhada durante 2 h.

Na temperatura de 333 K, segundo a equação de Antoine (Lange, 1967), a pressão de benzeno é de 5,18 kPa. Os demais parâmetros utilizados na hidrogenação do benzeno foram: pressão de H₂ de 16,66 kPa, pressão de He de 74,14 kPa e vazão da mistura $H_2/He/C_6H_6$ de 0,87 cm³ s⁻¹.



- A cilindro de hélio
- B cilindro de hidrogénio
- C leito de paládio/carvão
- D peneira molecular imersa em N₂ líquido
- E válvulas controladoras de vazãó
- F aparelho de controle e medição de vazão de gases
- G borbulhador contendo benzeno
- H condensador
- I banho térmico
- J reator dinàmico diferencial
- K termopar
- L controlador/indicador de temperatura
- M dewar com água
- N banho térmico a água
- O cromatógrafo a gás
- P integrador/processador

Figura 3.3 : Sistema Utilizado na Hidrogenação do Benzeno

4 Resultados e Discussões

4.1 Síntese do Nitreto de Tungstênio Puro

A preparação do nitreto de tungstênio, usando a técnica de TPR, foi realizada por vários autores (Volpe e Boudart, 1985; Oyama, 1992; Ribeiro et al., 1991). Em todos os casos a síntese envolveu cerca de 0,2 g de WO₃, entre 300-500 μ mol g⁻¹ s⁻¹ de NH₃ e aquecimento de 700 K a 1000 K numa taxa de 8,3×10⁻³ K s⁻¹.

Com base nos resultados da literatura e levando-se em conta nossas limitações experimentais (taxa de aquecimento mínima de $1,67 \times 10^{-2}$ K s⁻¹), nossa primeira tentativa na obtenção do nitreto de tungstênio empregou aproximadamente 1,0 g de WO₃ (Carlo Erba, 99% Pureza, 3 m² g⁻¹), 34 µmol s⁻¹ de NH₃ e um aquecimento entre 703 K e 1003 K, numa taxa de $1,67 \times 10^{-2}$ K s⁻¹. O sólido, denominado de W₂N-001-pa, foi caracterizado por difração de raios-X, sendo seu difratograma apresentado na Figura 4.1.

Comparando o difratograma obtido para o W_2N -001-pa com o da ficha padrão dos compostos de tungstênio pode-se observar a presença de uma pequena quantidade de tungstênio metálico (20=40,62). Portanto, as condições empregadas no método de preparação não levam à obtenção de nitreto de tungstênio puro. A obtenção de uma mistura de fases pode estar relacionada ao tempo de reação, cerca de 5 h, utilizado neste trabalho, ou seja, metade do descrito na literatura, não sendo suficiente na obtenção do nitreto de tungstênio puro. Além da caraterização por difração de raios-X, a quantidade de oxigênio adsorvida durante a etapa de passivação foi acompanhada por gravimetria com o auxilio de uma balança analítica (Analytical-Modelo Plus), pesando a amostra antes e após esta etapa. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.



Figura 4.1 : Difratograma de raios-X do W₂N-001-pa.

A quantidade estequiométrica de W_2N esperada é de 1,04326 g, sendo portanto inferior à obtida nesta síntese (1,1062 g), como mostra a Tabela 4.1. Isto sugere um excesso

Tabela 4.1 : Oxigênio adsorvido na etapa de passivação do W_2N -001-so.

Massa / g					
W ₂ N-001-so	W ₂ N-001-pa	Oxigênio adsorvido			
1,1062	1,1072	0,0010			
	W ₂ N-001-so 1,1062	W2N-001-so W2N-001-pa 1,1062 1,1072			

de N no sólido ou uma nitretação incompleta do precursor, restando ainda WO_x amorfo no produto formado.

A análise elementar do W_2N-001 -pa conduziu a um composto com a seguinte formula química: $W_{1,85}N_{1,41}O$. Este excesso de nitrogênio, já sugerido anteriormente através da pesagem do sólido antes e após a passivação, pode ser devido à formação de WN na superfície, não detectado pela técnica de difração de raios-X. Fato semelhante foi observado por Ribeiro-(1991) na preparação do β -W₂N, que por análise elementar apresentou a fórmula WN_{1,1}O_{0,1} e por difração de raios-X identificou somente a estrutura do β -W₂N. Esse excesso de nitrogênio também foi atribuído pelo autor à formação de WN na superfície do sólido.

Com base nos resultados do W_2N-001 -pa, foi preparado um catalisador utilizando-se as mesmas condições anteriores, porém, acrescentando um patamar de 5 h após a temperatura atingir 1003 K, totalizando desta maneira 10 h de reação. O difratograma de raios-X deste sólido, denominado de W_2N-002 -pa, é mostrado na Figura 4.2.



Figura 4.2. : Difratograma de raios-X do W₂N-002-pa.

Apesar de 10 h de reação a transformação do óxido em nitreto não foi total, obtendose, também neste caso, uma mistura de nitreto e tungstênio metálico (Figura 4.2).

A massa do W₂N-002 antes e após passivação foi determinada, sendo apresentada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. : Oxigênio adsorvido na etapa de passivação do W_2N -002-so.

Massa / g						
W ₂ N-002-so	W ₂ N-002-pa	Oxigênio adsorvido				
0,8518	0,8730	0,0212				
	W ₂ N-002-so 0,8518	W2N-002-so W2N-002-pa 0,8518 0,8730				

A Tabela 4.2 indica que houve um aumento do oxigênio adsorvido pelo W_2N-002 -so, quando comparado ao W_2N-001 -so. Este fato deve estar relacionado ao aumento do tempo de reação e consequentemente à uma nitretação mais completa do WO_3 . A análise elementar do W_2N-002 -pa ($W_{1,14}NO_{0,87}$) indica que o teor de oxigênio neste sólido é menor que no W_2N-001 -pa. Este fato confirma, como sugerido anteriormente, que a nitretação do WO_3 em W_2N-001 -pa não foi completa, restando ainda WO_x amorfo no produto final.

Com base nas informações anteriores e suspeitando-se que a obtenção de uma mistura de fases possa estar relacionada à presença de caminhos preferenciais no leito do precursor, decidiu-se variar a velocidade espacial da amônia com o objetivo de obter nitreto de tungstênio puro. Além da mudança nesta variável, decidiu-se modificar a programação de temperatura para uma mais próxima às apresentadas na literatura. Alguns dados de preparação desta série de catalisadores são apresentados na Tabela 4.3.

Código	Massa de WO ₃ / g	Vazão NH ₃ / µmol s ⁻¹
W ₂ N-003-pa	1,10840	34,0
W ₂ N-004-pa	1,00740	87,5
W ₂ N-005-pa	0,53860	87,5

Tabela 4.3. : Variáveis de preparação dos W₂N-i-pa.

A programação de temperatura (Figura 4.3) utilizada nesta série de catalisadores (Tabela 4.3) envolveu 6 patamares (773 K, 823 K, 873 K, 923 K, 973 K e 1003 K) e uma elevação linear de temperatura de $1,67 \times 10^{-2}$ K s⁻¹ entre estes patamares. Inicialmente, a temperatura foi elevada rapidamente até atingir 703 K e em seguida aquecida a uma taxa de $1,67 \times 10^{-2}$ K s⁻¹, intercalando-se os seis patamares, até atingir 1003 K. Os tempos foram os seguintes: 30 minutos nos dois primeiros patamares, 80 nos 3 seguintes e 120 no último.



Figura 4.3 : Programação de Temperatura utilizada na preparação dos sólidos da Tabela 4.3 (-- Literatura : Taxa de $8,3 \times 10^3 \text{ K s}^{-1}$; — Este trabalho : Taxa de $1,67 \times 10^2 \text{ K s}^{-1}$)

Pode-se observar que a programação de temperatura (Figura 4.3) é semelhante à utilizada na literatura, esperando-se desta forma minimizar o efeito causado por esta variável na fase cristalina do produto obtido. Além disso, essa programação de temperatura deve conduzir a um produto com maior área específica, visto que menores taxas de aquecimento levam a produtos de maior área específica(Volpe e Boudart, 1985 ; Choi et al., 1992 e 1994).

Os catalisadores apresentados na Tabela 4.3 foram caracterizados por difração de raios-X e seus difratogramas são mostrados na Figura 4.4.

Ao comparar os nitretos da Figura 4.4. com os nitretos padrões contidos nas fichas JCPDS-ICDD 25-1256, 25-1257 e 3-1031, observou-se que o difratograma (c) apresenta as difrações características do β -W₂N, de estrutura cristalina cubica de face centrada(CFC). Nenhuma outra fase cristalina, tais como W, WN, WO₃ e WO₂, foi detectada nesta amostra (c). No entanto, as amostras (a) e (b) ainda apresentaram uma mistura de W₂N e W metálico.





Figura 4.4. : Difratogramas de raios-X : (a) W₂N-003-pa, (b) W₂N-004-pa e (c) W₂N-005-pa.

A partir dos dados contidos na Tabela 4.3 pode-se concluir que só foi possível obter o nitreto de tungstênio puro quando a vazão específica de amônia foi de 175 μ mol g⁻¹ s⁻¹. Conforme descrito no capítulo I, a vazão específica de amônia utilizada por vários autores foi de 300 μ mol g⁻¹ s⁻¹ e que estes autores prepararam no máximo 0,1 g de catalisador. O fato da não conversão total do óxido de tungstênio a nitreto quando utiliza-se vazões baixas pode ser atribuído à dificil transferência de massa no interior dos grãos e presença de caminhos preferenciais no leito do precursor. Rodrigues (1996) obteve entre 1,0 e 2,0 g de carbetos e nitretos de tungstênio e molibdênio puros, utilizando-se vazões entre 50 e 150 μ mol g⁻¹ s⁻¹, porém os precursores estavam em uma forma moldada, do tipo cilíndrica, o que deve ter facilitado a reação gás-sólido.

Com base nos resultados anteriores, as condições de síntese do nitreto de tungstênio escolhidas foram aquelas utilizadas na preparação do W_2N-005 -pa, ou seja, massa do precursor de 0,5 g, vazão de amônia de 87,5 µmol s⁻¹ e programação de temperatura conforme apresentado na Figura 4.3.

4.2 Caracterização dos Nitretos de Tungstênio

Os nitretos foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de nitrogênio, análise elementar e gravimetria.

Foram preparados e caracterizados três sólidos seguindo o protocolo de síntese estabelecido no item anterior (Tabela 4.4). Observa-se nesta tabela que o método de preparação é reprodutível e, portanto, pode ser utilizado para os objetivos deste trabalho. Pode-se concluir ainda que a área específica do material passivado decresce cerca de 20% em relação ao não passivado. Este fato pode ser atribuído a adsorção de oxigênio e consequente

Código	Massa / g		Fórmula	Área	d_p^{a}	
				Química	Específica	nm
					$/ m^2 g^{-1}$	
	WO ₃	W ₂ N-so	Oxig.			
W ₂ N-006-pa	0,49950	0,48190	0,00420	WN _{1,35} O _{1,34}	40	5,267
W ₂ N-007-pa	0,49870	0,43830	0,00410	WN _{1,23} O _{0,81}	45	5,410
W ₂ N-008-pa	0,50002	0,44130	0,00490	WN _{1,25} O _{0,92}	40	5,321
W ₂ N-007-so	0,49870	0,43830	-X-	-X-	50	-X-
W ₂ N-008-so	0,50002	0,44130	-X-	-X-	55	-X-

Tabela 4.4 : Caracterização dos W₂N-i-pa e W₂N-i-so.

a - calculado através de difração de raios-X

A área específica do sólido W_2N-007 -so é baixa se comparada aos trabalhos encontrados na literatura (Ribeiro et al., 1991-c ; Volpe e Boudart, 1985), os quais se situam entre 80 e 100 m²g⁻¹. No entanto, a vazão utilizada por estes autores foi o dobro da empregada neste trabalho. Visando determinar se a vazão é a responsável pela baixa área do W_2N-007 -so , decidiu-se preparar um sólido com o dobro da vazão, ou seja, 175 µmol s⁻¹ de amônia para 0,5 g de WO₃. A área específica deste sólido, W_2N-009 -so, foi de 45 m²g⁻¹, indicando que esta variável não é a causa do baixo valor da área específica. Com isso, pode-se sugerir que a extrapolação dos resultados encontrados na literatura para massas entre 0,1 e 0,2 g de catalisador não é satisfeita para massas entre 0,45 e 0,50 g. Esse sólido, após passivação, foi caracterizado por difração de raios-X, sendo seu resultado apresentado na Figura 4.5.



*Figura 4.5 : Difratograma de raios-X do W*₂*N***-009**-*pa.*

Nota-se na Figura 4.5 que, apesar do aumento de 2 vezes na vazão de amônia, a estrutura cristalina do nitreto não foi alterada, ou seja, a estrutura do W_2N -009-pa é a mesma do W_2N -005-pa.

A insensibilidade da área específica em relação à variação da velocidade espacial foi também observada por Teixeira da Silva (1994) quando da preparação do NbC, sendo tal fenômeno atribuído às altas temperaturas(1373 K) de síntese necessárias para promover a completa transformação do Nb₂O₅ a NbC. No caso do nitreto de tungstênio, a maior temperatura utilizada foi de 1003 K e, posterior, reação isotérmica nesta temperatura durante 2 h. Baseando-se neste aspecto e no fato das reações apresentadas na literatura terminarem em 1000 K, não se pode descartar a possibilidade de sinterização parcial dos nitretos preparados neste trabalho, uma vez que apresentam baixo valor de área específica.
4.3 Decomposição da Amônia sobre Nitreto de Tungstênio

Na preparação do nitreto de tungstênio constatou-se que ocorre uma reação paralela à reação de nitretação, qual seja, a decomposição catalítica da NH_3 pelo nitreto formado. A Figura 4.6 apresenta o gráfico da variação da área dos picos cromatográficos de formação do N_2 e do consumo de NH_3 durante a nitretação do WO_3 e a programação de temperatura utilizada durante esta síntese.



Figura 4.6 : Consumo de amônia e formação de nitrogênio na nitretação do WO₃.

O consumo de amônia e a formação de nitrogênio iniciam-se em temperaturas superiores a 830 K (Figura 4.6). O nitrogênio liberado pode ser proveniente da própria reação de nitretação ou da decomposição catalítica da amônia sobre o nitreto formado, ou ainda,

originário destes dois processos. Visando elucidar esta questão foi preparado um nitreto de tungstênio de acordo com o método estabelecido para o W_2N-005 e, após o término da nitretação, o reator foi resfriado lentamente, sob fluxo de He, até a temperatura ambiente. A partir deste ponto iniciou-se uma nova reação utilizando-se a mesma vazão de NH₃ e a mesma programação de temperatura, porém, o precursor foi o nitreto preparado anteriormente. A Figura 4.7 apresenta o gráfico da variação da área dos picos cromatográficos de formação do N_2 durante a reação de nitretação do WO₃ e o N_2 resultante da decomposição da NH₃ sobre o W_2N .



Figura 4.7 : Formação do N_2 na síntese do W_2N e na decomposição da NH_3 sobre W_2N .

O N₂ formado parece ser proveniente da decomposição catalítica da NH₃ (Figura 4.7). Observam-se também pequenos desvios entre as duas curvas, que atribui-se à correção da vazão, ajustada no rotâmetro, no decorrer da reação, ou ainda, ao consumo de parte do nitrogênio pela reação de nitretação. Tal fenômeno foi observado por Wise (1993) na decomposição da amônia sobre γ -Mo₂N.

As reações globais envolvidas na reação de nitretação e decomposição da amônia são apresentadas abaixo.

 $4 \text{ WO}_3 + 8 \text{ NH}_3 \longrightarrow 2 \text{ W}_2\text{N} + 3 \text{ N}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O}$

 $2 \text{ NH}_3 \longrightarrow \text{ N}_2 + 3 \text{ H}_2$

As curvas de nitrogênio formado nas reações de nitretação e decomposição da NH₃ são praticamente idênticas (Figura 4.7). Com isso, pode-se concluir que a taxa de decomposição catalítica da amônia é muito maior que a taxa de nitretação do óxido de tungstênio e que a partir do instante que se formam as primeiras partículas do nitreto, a superfície deste começa a decompor a amônia. Portanto, estas primeiras partículas do nitreto de tungstênio, provavelmente, devem ser formadas em temperaturas inferiores a 850 K (Volpe,1985), porém, a obtenção da fase pura exigirá um tempo de reação bem superior a 10 h. Além disso, taxas de aquecimento muito altas resultam na redução de WO₃ ou W₂N, pelo H₂ formado na decomposição catalítica da NH₃.

4.4 Síntese do Carbeto de Tungstênio Puro

Neste trabalho, a primeira tentativa de preparar carbeto de tungstênio, WC, foi baseada no método utilizado por Ribeiro (1991). Este método consiste na reação isotérmica do WO₃, durante 6 h à 1100 K, empregando-se uma mistura de 80% CH₄ em H₂ e vazão total de 500 μ mol g⁻¹ s⁻¹. Foram preparados quatro sólidos utilizando-se este método, porém com algumas alterações na vazão e na massa do precursor. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 : Variáveis de preparação e dados de caracterização dos WC-i-pa.

Código	Massa	Vazão CH ₄	Vazão H ₂	Difração	Prog.	Formula	
	WO ₃	/ μ mol s ⁻¹	/ µmol s ⁻¹	raios-X	Temperatura	Química	
	/ g						
WC-001-pa	1,00	68	17	W e WC	6 h em 1100 K	WC _{1,36} O _{0,1}	
WC-002-pa	1,00	68	17	W e WC	9 h em 1100 K	WC _{1,13} O _{0,06}	
WC-003-pa	1,00	136	34	W e WC	6 h em 1100 K		
WC-004-pa	0,50	136	34	W e WC	6 h em 1100 K	WC _{1,28} O _{0,07}	

Na Figura 4.8 observa-se, após comparação com a ficha padrão JCPDS-ICDD 5-728 do WC, que os sólidos WC-001-pa e WC-002-pa apresentam as difrações características do W metálico (2θ =40,630, 2θ =58,112) e do WC.

Um aumento no tempo mantido em regime isotérmico de 6 para 9 h, na preparação do WC-002-pa, resultou no aumento da intensidade dos picos característicos do W metálico,

conforme mostram os difratogramas de raios-X destes sólidos (Figura 4.8). Portanto, pode-se concluir que este aumento de 3 h no tempo de reação não leva à total transformação do WO₃ em WC. As fórmulas químicas dos sólidos WC-001-pa e WC-002-pa não apresentam diferenças significativas, confirmando que o aumento de 3 h no tempo de reação não conduz a uma carburação mais eficiente do WO₃, sendo portanto desnecessário.



Figura 4.8 : Difratograma de raios-X : (a) WC-001-pa e (b) WC-002-pa.

A não obtenção do WC puro conduziu à preparação do WC-003-pa (Tabela 4.5). Este sólido foi preparado com a finalidade de investigar a existência de possíveis caminhos preferenciais no leito do precursor e a relação das variáveis reacionais na obtenção do WC puro. O sólido WC-003-pa foi submetido a difração de raios-X, sendo seu resultado apresentado na Figura 4.9.



Figura 4.9 : Difratograma de raios-X do WC-003-pa.

Conclui-se da Figura 4.9 que as difrações do W metálico $(2\theta=40,621 \text{ e } 2\theta=58,110)$ ainda estão presentes neste sólido; portanto, mesmo com a vazão elevada pode haver a presença de caminhos preferenciais no leito do precursor ou algum processo difusivo durante a carburação do WO₃. Para verificar essas hipóteses foi preparado o sólido WC-004-pa (Tabela 4.5) usando-se, neste caso, o dobro da vazão específica total, ou seja, 340 µmol g⁻¹ s⁻¹. O difratograma de raios-X deste sólido (Figura 4.10) mostra que, mesmo neste caso, não obtevese o WC puro.



Figura 4.10 : Difratograma de raios-X do WC-004-pa.

Diante dos resultados anteriores pode-se suspeitar que existe algum fenômeno difusivo ocorrendo no decorrer da reação entre o WO₃ e a mistura de CH₄/H₂, visto que a variação da vazão da mistura reacional ocasionou a diminuição da intensidade do pico de tungstênio metálico e, consequentemente, não obteve-se o WC puro. Vale lembrar que a maior vazão utilizada neste trabalho é ainda menor do que a utilizada por Ribeiro et al.(1991-c) e devido às nossas limitações experimentais e da quantidade de catalisador preparada, não foi possível utilizar a mesma relação vazão/massa de precursor daquele trabalho.

A síntese de 0,5 g de catalisador, usando-se todas as condições do método de Ribeiro et al.(1991-c), exigiria alterações significativas na unidade de preparação. A impossibilidade de efetua-las conduziu o trabalho a outro método. É bom ressaltar a importância de conseguir

preparar o WC puro a partir do método utilizado por Ribeiro, pois este método conduz a materiais com maiores áreas específicas, cerca de 30 m² g⁻¹.

O segundo método utilizado neste trabalho baseou-se na síntese utilizada por Keller (1995), que parte de 0,4 g de WO₃ e vazão de 80%H₂ em CH₄ de 142 µmol g⁻¹ s⁻¹, a temperatura de reação é elevada numa taxa de 5 K min⁻¹, a partir da ambiente até 1123 K e mantida isotérmicamente durante 1 h.

Com base no trabalho de Keller (1995) foi preparado 0,5 g de catalisador, WC-005-pa, utilizando-se 0,5 g de WO₃ e 71 μ mol s⁻¹ de uma mistura de 80%H₂ em CH₄. A programação de temperatura foi a mesma utilizada por Keller (1995) e o sólido obtido foi passivado, a temperatura ambiente, com uma mistura de 1% p/p de O₂/He e em seguida caracterizado por difração de raios-X, sendo seu difratograma apresentado na Figura 4.11.



Figura 4.11 :Difratograma de raios-X do WC-005-pa.

Pode-se observar que o difratograma de raios-X, quando comparado com o da ficha padrão JCPDS-ICDD 5-728 do WC, apresenta somente as difrações do carbeto de tungstênio. Portanto, conclui-se que o sólido, WC-005-pa, preparado pela carburação do WO₃ com uma mistura de 20% CH₄/H₂, apresenta uma transformação do óxido em carbeto de tungstênio puro, apresentando este sólido uma estrutura cristalina hexagonal.

4.5 Caracterização dos Carbetos de Tungstênio

Conforme apresentado no item II.3, os carbetos foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de nitrogênio e análise elementar.

A difração de raios-X já foi discutida no item anterior e conclui-se que os sólidos preparados com base no método de Ribeiro et al.(1991) são constituídos de uma mistura de W metálico e WC; por outro lado, o sólido preparado de acordo com o método de Keller (1995) apresentou somente as difrações do WC.

Com as condições de síntese do WC definidas pelo método de Keller (1995), foi preparada e caracterizada uma série de 3 catalisadores, os quais são apresentados na Tabela 4.6.

Analisando a Tabela 4.6, observa-se que há pouca variação na área específica dos sólidos, estando esta variação dentro da faixa de erro experimental. Portanto, a influência do oxigênio neste parâmetro parece não existir ou está sendo eliminada pelo erro experimental, visto que a variação na área especifica dos sólidos WC-006-pa a WC-008-pa atinge cerca de 20%. Observa-se também, que o D_p é maior do que o d_p, sugerindo que existem poros inacessíveis ao N₂, os quais podem ser devidos ao fenômeno de sinterização. Observa-se ainda

nesta tabela que a fórmula química do sólido WC-006-pa é $WC_{1,14}O_{0,07}$, indicando que há excesso de carbono neste material. Além disso, o carbono em excesso pode diminuir a quantidade de oxigênio adsorvido(Ribeiro et al., 1991; Boudart et al., 1985) e este carbono pode ser usado como camada passivadora (Keller, 1995).

Tabela 4.6: Caracterização dos carbetos de tungstênio.

Código	Massa / g		Fórmula Química	$\frac{\text{Área Esp.}}{/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}}$	d _p ^a / nm	D _p ^b / nm
	WO ₃	WC				
WC-006-pa	0,49860	0,48556	WC _{1,14} O _{0,07}	15	6,1	13
WC-007-pa	0,50236	0,49337	_	13	5,8	13,6
WC-008-pa	0,50355	0,49922	-	12	5,6	13,7
WC-006-so	0,49860	0,48556	-	14	-	-
WC-007-so	0,50236	0,49337	-	13	-	-

a - calculado através de difração de raios-X

b - calculado através da área específica

Para eliminar o carbono em excesso, a maneira mais usual é a redução do sólido com hidrogênio em temperaturas elevadas (> 973 K)(Ribeiro et al.,1991; Leclercq et al., 1996), porém, deve-se ter o cuidado para não remover o carbono da estrutura. Portanto, foram preparados dois sólidos, WC-009-so e WC-010-so, conforme o método descrito anteriormente, contudo, foi realizada uma etapa de redução a 998 K com hidrogênio (50 cm³ min⁻¹) por 95 minutos. O carbono foi removido na forma de metano e a evolução deste gás foi acompanhada por cromatografia gasosa. A Figura 4.12 apresenta a evolução do metano com o tempo de redução.

Observa-se na Figura 4.12 que a remoção do carbono aumenta rapidamente no decorrer de 20 minutos e decresce a partir de 40 minutos até atingir um valor constante a aproximadamente 80 minutos de tratamento. Nos primeiros 20 minutos, o carbono

provavelmente encontra-se em regiões superficiais e nos minutos restantes este carbono provavelmente esta localizado em regiões sub-superficiais. Além disso, um tratamento redutivo longo pode remover o carbono da estrutura. Este fenômeno foi observado por Leclercq et al.,1996. Para verificar se não houve a retirada de carbono da estrutura dos sólidos WC-009-so e WC-010-so, estes foram passivados, a temperatura ambiente, com uma mistura de 1%p/p de O₂/He e, posteriormente, submetidos a análise por difração de raios-X, sendo seus difratogramas apresentados na Figura 4.13.



Figura 4.12 : Remoção do carbono em excesso dos sólidos WC-009-so e WC-010-so

Nota-se na figura 4.13 apenas as difrações características do WC, indicando que o tratamento do sólido com hidrogênio a 998 K remove total ou parte do carbono superficial, mas seria necessário uma análise elementar deste material para constatar a remoção total do carbono em excesso. As áreas específicas dos catalisadores WC-009-pa e WC-010-pa foram medidas conforme método descrito no capítulo 3 e são de $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,

respectivamente. As áreas específicas dos sólidos não passivados e a quantificação, por gravimetria, do oxigênio não foram medidas, visto que seus valores estão dentro do erro experimental do equipamento.



Figura 4.13: Difratograma dos sólidos: (a) WC-009-pa e (b) WC-010-pa.

As áreas específicas dos sólidos WC-009-pa e WC-010-pa são maiores que a área do material preparado por Keller (1995), que gira em torno de 10 m² g⁻¹. O fato dos catalisadores preparados neste trabalho apresentarem maiores áreas específicas do que os sólidos preparados por Keller pode estar associado com a etapa de redução introduzida após o término da carburação.

4.6 Decomposição de Hidrazina sobre Nitreto de Tungstênio

A decomposição de hidrazina foi realizada na mesma unidade de síntese dos catalisadores (Figura 3.1). Nesta primeira etapa de estudo cinético, os catalisadores passivados

foram testados. A pressão de hidrazina utilizada foi de 1,24 kPa, a vazão da mistura de He/N_2H_4 foi de 0,94 cm³ s⁻¹ e a reação de decomposição foi realizada nas temperaturas de 313 K, 323 K e 333 K. A conversão de hidrazina, medida pela análise dos gases por cromatografia a gás, foi, em todos os experimentos, menor do que 10%. A Figura 4.14 apresenta a variação típica na conversão durante 1 h de decomposição para o catalisador W_2N-005 -so e W_2N-005 -pa.



Figura 4.14 : Taxa de conversão vs. tempo de reação para o W_2N -005-pa e W_2N -005-so.

Da figura 4.14 observa-se que a conversão de hidrazina diminui fracamente com o decorrer da reação. A conversão de hidrazina no tempo zero, conversão inicial, foi calculada pelo método de mínimos quadrados.

No trabalho de Rodrigues-(1996) observou-se que a decomposição de hidrazina sobre W₂N levou a formação apenas de nitrogênio e amônia e uma desativação que obedeceu uma lei de segunda ordem. Neste trabalho verificou-se a formação dos mesmos gases observados por Rodrigues-(1996). No entanto, não foi encontrada uma desativação de segunda ordem.

As pequenas oscilações encontradas nos pontos experimentais são justificáveis por uma variação de \pm 0,5 K na temperatura de reação. Para a reação de decomposição de hidrazina (E ~64 kJ mol⁻¹) uma variação de 1 K na temperatura resulta em uma variação de ca. 8% na taxa de reação.

A partir dos resultados obtidos das curvas de conversão vs tempo, levantadas nas temperaturas de reação de 313 K, 323 K e 333 K pode-se calcular a velocidade inicial de reação, sendo esta definida como :

$$V_o = \frac{P_{N_2}^o Q}{RTmS_o}$$

onde:

- $P^o_{N_2}$... pressão de nitrogênio no tempo zero;
- Q ... vazão de He e N₂H₄;
- T ... Temperatura ambiente;
- R ... Constante universal dos gases e
- m ...massa do catalisador
- Sg ... área do sólido

Os dados de velocidade foram usados para calcular a energia de ativação aparente, de acordo com a equação de Arrhenius. Este resultado é mostrado graficamente na Figura 4.15.



Figura 4.15 : Equação de Arrhenius para o sólido W₂N-005-pa a 333 K.

A energia de ativação aparente obtida $para o nitreto de tungstênio, W_2N-005-pa, foi de aproximadamente 68 kJ mol⁻¹.$

Para calcular a ordem de reação (Figura 4.16) em relação à pressão de hidrazina, esta foi variada de 1,24 a 0,63 kPa, sendo a temperatura e a vazão de He/N_2H_4 fixadas em 313 K e 0,94 cm³ s⁻¹, respectivamente. Da Figura 4.16 concluí-se que a ordem de reação em relação à pressão de hidrazina é zero.



Figura 4.16 : Ordem da reação em relação à hidrazina.

Para o nitreto não passivado, foram realizadas duas reações, ambas a 313 K, sendo a pressão de hidrazina de 1,24 kPa e a vazão da mistura He/N₂H₄ de 0,94 cm³ s⁻¹. Observa-se que os sólidos passivados se desativam mais acentuadamente do que o material não passivado (Figura 4.14). A fraca desativação dos catalisadores passivados pode ser atribuída à redução da superfície do nitreto pela hidrazina, visto que a hidrazina é mais redutora do que o hidrogênio e que uma redução a 623 K com hidrogênio por 30 minutos não é capaz de remover todo o oxigênio adsorvido durante a etapa de passivação. Ribeiro et al.(1991) observaram, quando da redução do WC passivado com hidrogênio a 673 K, e posterior constatação por quimissorção de CO e redução a temperatura programada deste material, que apenas 10% do oxigênio adsorvido na passivação é removido pelo tratamento de redução e que a total remoção do oxigênio só ocorre acima de 1300 K.

As velocidades iniciais de reação para os catalisadores passivados variaram entre $\times 10^{-8}$ e 1,7 $\times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹, para 1,24 kPa de N₂H₄. Para o catalisador não passivado, a ocidade inicial, calculada a 313 K e 1,24 kPa de N₂H₄, foi de 1,35 $\times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹, uanto, para o sólido passivado, calculado na mesma temperatura e pressão, foi de 9×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹.

A reação de decomposição de N₂H₄ sobre os nitretos passivados e não passivados têm mesmas velocidades iniciais de reação e a mesma seletividade. Este fato sugere que o gênio presente na superfície destes sólidos não interfere na etapa determinante de reação edeiros, 1996). Além disso, como a taxa de reação na superfície, antes e após a passivação, i dentro do erro experimental, a presença de oxigênio na superfície do nitreto deve afetar ito pouco a concentração do intermediário de reação mais abundante ou o fator préonencial (Boudart and Mariadassou, 1984). Finalmente, a atividade de ambas as superfícies iverge para um mesmo valor com o tempo, sugerindo que o oxigênio é removido da erfície por redução com hidrazina, um redutor forte, ou os sítios ativos não são dificados pelo oxigênio.

' Decomposição de Hidrazina sobre Carbeto de Tungstênio

A decomposição de hidrazina foi realizada na mesma unidade de síntese dos alisadores (Figura 3.1). Nesta primeira etapa, o sólido WC-005-pa foi testado. A pressão de razina foi de 1,24 kPa, a vazão da mistura He/N₂H₄ foi de 0,94 cm³ s⁻¹ e a temperatura cional de 313 K. Após 1 h de reação verificou-se que o sólido WC-005-pa é inativo na omposição da N₂H₄. Este fenômeno pode estar associado a fatores tais como o excesso de

carbono no sólido, o oxigênio adsorvido na passivação, a baixa área específica ou a oxidação do sólido devido ao tempo de estocagem. Para verificar alguns destes fatores preparou-se 5 mg de WC e testou-se este material *in situ* na decomposição de N₂H₄, sendo os demais parâmetros reacionais os mesmos para o WC-005-pa. Esta reação foi acompanhada por 1 h e constatou-se que este sólido também é inativo. Portanto, entre os fatores citados anteriormente pode-se descartar o oxigênio adsorvido na passivação e a oxidação do sólido devido ao tempo de estocagem.

Visando verificar o efeito do carbono em excesso na superficie do WC, na decomposição de N_2H_4 , o sólido WC-009-pa foi preparado e testado nesta reação. Os parâmetros reacionais foram os mesmos do WC-009-so, com uma etapa de passivação a TA. Em 1 h de reação foi possível verificar que o sólido WC-009-pa é ativo na decomposição da N_2H_4 , formando N_2 e NH₃. Além disso, o sólido WC-009-so foi testato e os resultados de atividade e seletividade foram semelhantes ao WC-009-pa. Portanto, pode-se concluir que o carbono em excesso no WC inibe a decomposição de N_2H_4 e o oxigênio adsorvido na passivação tem pouca influência sobre a atividade e a seletividade.

Para determinar a energia de ativação aparente foram realizadas reações nas temperaturas de 303 K, 313 K, 323 K e 333 K. O sólido utilizado foi o WC-009-pa e os demais parâmetros reacionais foram os mesmos do WC-005-pa. A reação foi conduzida durante 1 h e a conversão, em todos os casos, foi menor do que 10% (Figura 4.17).

A conversão inicial de hidrazina foi calculada pelo método dos mínimos quadrados e esta foi utilizada para calcular a velocidade inicial de reação. A forma de cálculo da velocidade e da energia de ativação foram as mesmas utilizadas no caso do W_2N . A energia de ativação aparente foi de 48,6 kJ mol⁻¹ e a velocidade inicial variou de $3,5 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹.

Para o sólido não passivado foram realizadas reações a 313 K e a taxa de conversão versus tempo de reação, para uma reação, é apresentada na Figura 4.17. Nota-se nesta figura

uma maior desativação nos carbetos passivados, sendo aqui o mesmo fenômeno observado no caso dos W₂N.



Figura 4.17 : Taxa de conversão vs. tempo de reação para o WC-009-pa e WC-0009-so.

As sugestões feitas para o nitreto de tungstênio quanto a etapa determinante, intermediário de reação mais abundante e a não modificação dos sítios ativos pelo oxigênio, valem também para o carbeto de tungstênio, visto que, tanto a velocidade inicial de reação quanto a seletividade são independentes do oxigênio adsorvido na passivação.

A velocidade inicial de reação para o WC, a 313 K, é aproximadamente 4 vezes maior que o W_2N (Tabela 3.7). Porém, a atividade do WC é menor que o catalisador de 0,02% Ir/Al₂O₃ (Maurel et al. 1973), cuja atividade a 313 K é de aproximadamente $2,0\times10^{-3}$ mol g⁻¹ s⁻¹.

Velocidade inicial de reação / mol g ⁻¹ s ⁻¹					
Temperatura / K	WC	β-W ₂ N			
313	1,5×10 ⁻⁶	4,0×10 ⁻⁷			
323	2,6×10 ⁻⁶	1,0×10 ⁻⁶			

Apesar da atividade catalítica do WC ser menor que o catalisador a base de Ir, avanços no sentido de melhorar as propriedades do WC podem ser realizadas, visto que a energia de ativação aparente do WC é menor que a do 0,02% Ir/Al₂O₃.

4.8 Hidrogenação do Benzeno sobre WC e β-W₂N

A reação foi realizada sobre o WC e β -W₂N passivados. A temperatura de reação foi de 333 K, pressão de benzeno de 5,18 kPa, pressão de H₂ de 16,66 kPa, pressão de He de 74,14 kPa e vazão da mistura de H₂/He/C₆H₆ de 0,87 cm³ s⁻¹. A reação foi conduzida durante 2 h e constatou-se que estes sólidos são inativos nesta reação. Visando verificar a influência da temperatura na atividade catalítica do WC e β -W₂N passivados, sob fluxo da mistura de H₂/He/C₆H₆, a temperatura de reação foi elevada da ambiente até 673 K, sendo realizadas injeções no cromatógrafo a cada 50 K. Verificou-se, então, que estes sólidos são inativos na hidrogenação do benzeno, mesmo em temperaturas elevadas. Verificou-se também, através da análise visual do reator, que não houve craqueamento do benzeno.

Diante dos resultados anteriores pode-se chegar as seguintes questões: (i) o benzeno adsorve fortemente na superficie do WC e β -W₂N, estes materiais desativam-se nos primeiros

minutos de reação? (ii) o benzeno não adsorve sobre o WC e β -W₂N? (iii) pode haver a formação de fragmentos do tipo C_xH_y que não são detectados pelo cromatógrafo a gás?

A hidrogenação do benzeno ocorre sobre Mo_2C/Al_2O_3 (Lee et al., 1991), mas a atividade decresce rapidamente no decorrer de 2 h, sendo tal fenômeno atribuído à contaminação da superficie pelo carbono. A formação de fragmentos do tipo C_xH_y foi obervada po Eng et al.(1997) através da adsorção de benzeno sobre uma superficie de molibdênio modificada por carbeto. Portanto, as questões de i a iii são possíveis e podem ser perfeitamente esclarecidas.

5 Conclusões

As conclusões obtidas neste trabalho são as seguintes: Através da reação a temperatura programada envolvendo 0,5 g de WO₃ e 87,5 μ mol s⁻¹ de NH₃ é possível sintetizar β -W₂N com área específica de aproximadamente 50 m²g⁻¹ e com estrutura cristalina cúbica de face centrada; o oxigênio adsorvido na etapa de passivação sobre β -W₂N causa um decréscimo de 20% na área específica; a maior parte do nitrogênio formado durante a síntese do β-W2N é devida à decomposição da amônia sobre o nitreto formado e a taxa de decomposição da amônia é muito maior que a taxa de nitretação; as primeiras partículas do β-W₂N formam-se em temperaturas inferiores a 850 K; a reação de 0,5 g de WO₃ com uma mistura de 20% CH₄/H₂ e taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹, partindo-se da temperatura ambiente até 1123 K e posterior reação isotérmica nesta temperatura por 1 h conduz à transformação do WO3 em WC puro, de estrutura cristalina do tipo hexagonal; o carbono polimérico diminui a área específica do WC em aproximadamente 40%; o tratamento com H₂ a 998 K remove o excesso de carbono polimérico, aumenta a área específica em 40% e não intefere na estrutura original do WC; a decomposição da N₂H₄ sobre os nitretos e carbetos passivados e não passivados leva à formação de N2 e NH3, indicando que o oxigênio adsorvido sobre o nitreto não interfere na seletividade; a desativação catalítica é mais acentuada nos catalisadores passivados, sugerindo que ocorre uma reação da N₂H₄ com o oxigênio da superficie.

6 Sugestões para Trabalhos Futuros

As sugestões para trabalhos futuros são as seguintes: Estudar a transformação de WO₃ para β -W₂N, analisando as causas que provocam um aumento brutal da área específica; preparar o WC pelo método de Ribeiro; estudar a decomposição catalítica da amônia sobre o β -W₂N; preparar o β -W₂N através de reações entre o WO₃ e misturas de NH₃ e N₂; utilizar o carbono em excesso na superfície do WC como camada passivadora; utilizar diferentes precursores na preparação de carbetos e nitretos de metais de transição; utilizar uma bomba que aumente o fluxo de gás no leito catalítico entre 100 e 200 vezes; estudar a decomposição catalítica de hidrazina através de métodos termoquimicos, visto que esta reação é altamente exotérmica e estes métodos medem a variação na temperatura de reação. Além disso, os problemas de transferência de massa e calor, presentes nos métodos de fluxo contínuo, serão minimizados ou não ocorrerão nos métodos termoquimicos.

Referências Bibliográficas

ARTEGA, A.et.al., in Proc. Of Symposium in Advances in Hydrotreating, ACS Ed., p.339, Denver April, 1987

BARIN, I. and KNACKE, O., Thermochemical Properties of Inoganic Substances., Springer Verlag, Berlin, 1973

BENZIGER, J.B., KO, E.I., MADIX, R.J., Journal of Catalysis, Vol. 54, p. 414-425, 1978

BERTRAM, S.F. In Handbook of X-Rays; Kaelble, E.F., Ed; McGraw-Hill: New York, 1967; Chapter 17

BOHM, H., Electrochim. Acta, Vol. 15, p. 1273, 1970

BOUDART, M. et al., Journal of Catalysis, Vol.103, p.30,1987

BOUDART, M., OYAMA, S.T. e VOLPE, L., US Patent 4 515 765, p. 30, 1987

BOUDART, M. and MARIADASSOU, G.D., Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Princeton University Press, 1984

BRUNAUER, S., EMMET, P.H., TELLER, E.J., J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, p. 309, 1938

CHOI. J.G. et al., J. Catalysis, Vol. 146., p.218, 1994.

CHOI, J.G. et al., Catalysis Today, Vol. 15, p.201, 1992

CONTOUR, J.P. and PANNETIER, G., Journal of Catalysis, Vol. 24, p. 434-445, 1972

CULLITY, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, 2 nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 1978.

- CUNHA, D.S., Tese de Doutorado, FAENQUIL, 1985
- ENG, J. et al., J. Physical Chemistry, Vol. 101, p. 4044-4054, 1997
- GRUNET, W. et al., Journal of Catalysis, Vol. 107, p. 522, 1987
- HAGG, G., Z. Phys. Chem., Vol. 12, p. 33, 1931

HORLOCK, R.F., MORGAN, P.L. e ANDERSON, P.J., Trans. Faraday Soc., Vol.59, p.721, 1963

IGLESIAS, E. et al., Journal of Catalysis, Vol. 131, p. 523-544, 1991

IGLESIAS, E. et al., Catalysis Today, Vol. 15, p. 307-337, 1992

KHOMENKO, A.A. and APEL'BAUM, L.O., Kinetika i Kataliz, Vol.17, N. 3, p. 691-698, 1976

- KIEFFER, R. and SCHWARZKOPF, P., Hartstoffe and Hartmetalle., Springer, Vienna, 1953-a
- KIEFFER, R. and SCHWARZKOFF, P., Refractory Hard Metals, Macmillan, New York, 1953-b
- KO, E.I. and MADIX, R.J., Surface Science, Vol. 100, p.L505, 1981
- KOЛMA, L. et al., Journal of Catalysis, Vol. 73, p. 128, 1982
- KOJIMA, L. et al., Journal of Catalysis, Vol.59, p.472, 1979
- II'CHENKO, N.I., Kint. Katal., Vol. 18, p. 153, 1979
- KELLER, V., WEHRER, P., GARIN, F., DUCROS, R. AND MARRE, G., Journal of Catalysis, Vol.153, p. 9-16, 1995.
- LANGE, N.A., Ed. Handbook of Chemistry., McGraw Hill Book Co, 10 th Edition, 1967.
- LECLERCQ, G. et al., Journal of Catalysis, Vol. 158, p. 142-169, 1996
- LEE, J.S. et al., Journal of Catalysis, Vol. 106, p. 125, 1987
- LEE, J.S. et al., Journal of Catalysis, Vol. 125, p. 157, 1990
- LEE, J.S. et al., Journal of Catalysis, Vol. 128, p. 126, 1991
- LEVY, R. and BOUDART, M., Science, Vol. 181, p. 547, 1973
- MAUREL, R. et al., Décomposition de L'Hydrazine sur les métaux du groupe VIII et du
- groupe I b, Journal de Chimie Physique, Vol. 70, p. 1221-1226, 1973.
- MEDEIROS, J.E., Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1996.
- OYAMA, S.T., PhD Thesis, Stanford University, 1981
- PHAN-HUU, C. et al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, p. 1107-1113, 1995
- RAMANATHAN, S. and OYAMA, S.T., Journal Phys. Chem., Vol. 99, p. 16365-16372, 1995
- RANHOTRA, G.S., et al., Journal of Catalysis, Vol. 108, p. 24-39, 1987
- RIBEIRO, F.H. et al., Journal of Catalysis, Vol. 130, p. 86-105, 1991-a
- RIBEIRO, F.H. et al., Journal of Catalysis, Vol. 130, p. 498-513, 1991-b
- RIBEIRO, F.H. et al., Chem. Mater., Vol. 3, p. 805-812, 1991
- RODRIGUES, J.A.J. et al., Publicação INPE 4360-RPI/183, Setm. 1987.
- RODRIGUES, J.A.J., Thèse de Doctorat, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1996
- STEFAN, P.M., Ph.D. Thesis, Stamford University, 1983
- STORMS, E.K., The Refractory Carbides, Academic Press, New York, 1967

TEIXEIRA DA SILVA, V.L.S. Tese de Doutorado, Coppe, UFRJ, 1994.

TOTH, L.E., **Transition Metal Carbides and Nitrides**, New York, Academic Press, 1971 VALENÇA, G.P., **7° Seminário Brasileiro de Catálise**, Gramado-RS, IBP, Vol.1, p. 375, 1993 VERMAIRE, D.C. and VAN BERGE, P.C., **Journal of Catalysis**, Vol. 116, p. 309, 1989 VIDICK, B., LEMAITRE, J., LECLERQ, L., **Journal of Catalysis**, Vol. 99, p. 439-448, 1986

VOLPE, L. and BOUDART, M., J. Solid. State Chem., Vol. 106, p. 125, 1987

VOLPE, L. and BOUDART, M., J. Solid. State Chem., Vol. 59, p. 332-347, 1985-a

VOLPE, L. and BOUDART, M., J. Solid. State Chem., Vol. 59, p. 348-356, 1985-b

WISE, R.S. AND MARKEL, E.J., J. Catalysis, Vol. 145, p. 335-343, 1994