

INFLUÊNCIA DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CATALISADORES DE CARBETO DE TUNGSTÊNIO.

G. M. V. PINHEIRO¹, D. M. MEIRA² e C. B. RODELLA²

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

E-mail para contato: cristiane.rodella@lnls.br

RESUMO – As propriedades físico-químicas dos catalisadores estão intimamente relacionadas ao seu desempenho catalítico. O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da funcionalização da superfície e da adição de metal em catalisadores de carbetos de tungstênio, suportados em carvão e aplicados à reação de hidrogenação do ácido levulínico à γ -valerolactona. Para tanto, houve a preparação dos suportes funcionalizados com bases de diferentes forças (KOH, K_2CO_3 e $KHCO_3$) e do catalisador promovidos com Ni. Até o presente momento, foi possível observar que o KOH promove uma maior dispersão das partículas de níquel e do carbetos de tungstênio. O níquel mais disperso permite que ambas as fases W_2C e WC do carbetos de tungstênio estejam presentes no catalisador. As caracterizações estão sendo realizadas para as amostras funcionalizadas com K_2CO_3 e $KHCO_3$. Ao final, a atividade catalítica será avaliada e espera-se determinar uma correlação catálise/estrutura do catalisador, e assim os fatores que impactam a atividade catalítica.

1. INTRODUÇÃO

A produção de produtos químicos com alto valor agregado e biocombustíveis a partir de fontes renováveis de energia é de extrema importância para suprir a demanda energética dos setores industriais e de transporte. A conversão catalítica da biomassa lignocelulósica e de seus derivados pode ser econômica e ambientalmente viáveis na obtenção de produtos bio-derivados, como observado por Serrano-Ruiz et al (2012) e Climent et al (2014).

Carbetos de tungstênio têm se mostrado catalisadores eficientes na conversão de celulose e seus derivados em reações de hidrogenação, obtendo produtos de alto valor comercial. De acordo com trabalhos conduzidos por Alvarez-Merino et al (2000) e Ji et al (2008), o tamanho de partícula, a dispersão e a adição de promotores nesses catalisadores influencia o processo de carburação assim como a performance catalítica. No caso da conversão de biomassa também é importante considerar as propriedades ácido-base dos catalisadores uma vez que essas influenciam diretamente no mecanismo de reação e seletividade.

Embora catalisadores de carbetos de tungstênio promovidos com níquel tem sido explorados com sucesso na conversão de biomassa, a interação entre promotor-tungstênio e o processo de carburação ainda não foi explorado com profundidade.

Assim, o objetivo desse trabalho é a preparação de catalisadores de carvão de tungstênio suportados em carvão ativo e promovidos com níquel tendo sido a superfície funcionalizada com bases de diferentes forças: KOH, KHCO_3 e K_2CO_3 . As propriedades estruturais do catalisador e seu desempenho na reação de conversão de ácido levulínico a γ -valerolactona serão avaliados em relação à adição de níquel e funcionalização da superfície.

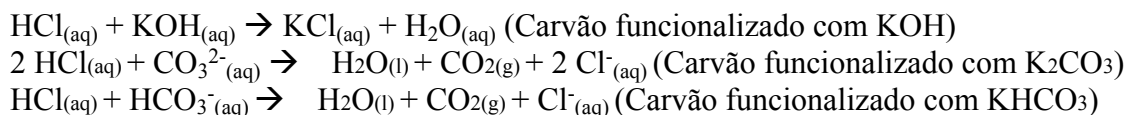
2. MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação dos catalisadores se deu em três etapas: (i) funcionalização do carvão ativo, (ii) impregnação com paratungstato de amônio, (iii) impregnação com níquel. Em seguida, foram realizados o (iv) tratamento térmico e a (v) caracterização dos catalisadores. Cada uma das etapas será detalhada a seguir.

2.1. Funcionalização do Carvão Ativo

A 4,0 g de carvão seco a 100°C por uma noite adicionou-se um volume de 120 mL de solução 0,4 mol de KOH. A mistura de carvão e base foi agitada por aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente. Em seguida, elas foram centrifugadas a 3000 rpm por 5 minutos e postas para secar em estufa. Subseqüentemente, as amostras foram tratadas a 300°C em fluxo de N_2 por 1 hora. O mesmo procedimento foi repetido utilizando-se as bases K_2CO_3 e KHCO_3 .

Solução de HCl 25% m/m foi utilizada para a lavagem da amostra, com o intuito de retirar as bases fisissorvidas. As equações correspondentes a cada caso são:



Monitorando-se com pHmetro, adicionou-se HCl à suspensão de carvão até o sobrenadante ter pH igual ao da água destilada. Então, centrifugou-se a mistura e adicionou-se o carvão em água novamente (formando uma suspensão). Enquanto o pH era superior ao da água destilada, repetia-se o procedimento. Quando os dois valores de pH enfim se igualaram, o carvão funcionalizado foi separado do sobrenadante (por meio da centrifuga) e seco na estufa (100°C).

2.2. Impregnação com Paratungstato de Amônio

Carvão funcionalizado foi impregnado com 30% de W. Para isso, utilizou-se o método de impregnação incipiente de uma solução de paratungstato de amônio $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Brevemente, a cada 30 minutos, pipetavam-se 10 gotas de solução de paratungstato e adicionava-se ao carvão funcionalizado, homogeneizando-se com pistilo. No intervalo das adições o carvão era seco em estufa a 100°C . Repetiu-se o procedimento até o fim da solução de paratungstato, a qual, durante o processo, foi mantida a 75°C para garantir que o sal estivesse completamente solubilizado. Ao final, a amostra de carvão impregnado descansou por uma noite (100°C).

2.3. Impregnação com Níquel

As amostras impregnadas com tungstênio foram então impregnadas com 2% Ni. Nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) foi utilizado como sal precursor de níquel e mais uma vez o procedimento realizado foi o método da impregnação incipiente. Ao final, as diferentes amostras de carvão impregnado descansaram em estufa por uma noite (100°C).

2.4. Tratamento Térmico

Após as impregnações, os catalisadores (500 mg) passaram pelo tratamento térmico de carburação. Primeiramente as amostras foram secas a 400°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) por 40 min sob fluxo de He ($50\text{ mL}/\text{min}$). Em seguida, foram aquecidas ($10^\circ\text{C}/\text{min}$, razão H_2/CH_4 90/10) a 780°C e mantidas nessa temperatura por 40 min, ocorrendo a carburação propriamente dita. O resfriamento até temperatura ambiente foi realizado somente sob o fluxo de H_2 . Em seguida, as amostras foram passivadas (O_2/He 1/24) durante toda a noite. A passivação é feita no sentido de criar uma monocamada de óxido de tungstênio na superfície do catalisador. Ao final da preparação as amostras foram denominadas segundo a funcionalização com as bases e impregnação com Ni conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Denominação das amostras conforme procedimento de preparação

Amostras funcionalizadas com as bases	Denominação	Amostras funcionalizadas com as bases e impreganadas com Ni	Denominação
Sem funcionalização	W_xC	Sem funcionalização + Ni	$\text{Ni}_- \text{W}_x\text{C}$
KOH	$\text{W}_x\text{C_OH}$	KOH + Ni	$\text{Ni}_- \text{W}_x\text{C_OH}$
KHCO_3	$\text{W}_x\text{C_HCO}_3$	KHCO_3 + Ni	$\text{Ni}_- \text{W}_x\text{C_HCO}_3$
K_2CO_3	$\text{W}_x\text{C_CO}_3$	K_2CO_3 + Ni	$\text{Ni}_- \text{W}_x\text{C_CO}_3$

2.5. Caracterizações dos Catalisadores

A análise de fisissorção de nitrogênio foi realizada para determinar a área superficial específica dos catalisadores (utilizando método BET). Primeiramente, as amostras foram secas a 120°C por 16h. Em seguida, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 (-196°C) foram realizadas em um equipamento Autosorb 1C (Quantachrome) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

As medidas de difração de raios X (DRX), dos catalisadores, foram realizadas na linha XPD do LNLS (energia 8 KeV). O intervalo 2θ medido foi 20 a 100° , passo de 0.050° , utilizando-se o detector Mythen (distância amostra detector de 1 m).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Até o presente momento a avaliação dos resultados foi realizada para as amostras: W_xC , $\text{W}_x\text{C_OH}$, $\text{Ni_W}_x\text{C}$ e $\text{Ni_W}_x\text{C_OH}$ e serão aqui apresentados. Os demais resultados ainda estão sendo avaliados e serão apresentados no congresso.

Os resultados de área superficial específica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de área superficial específica

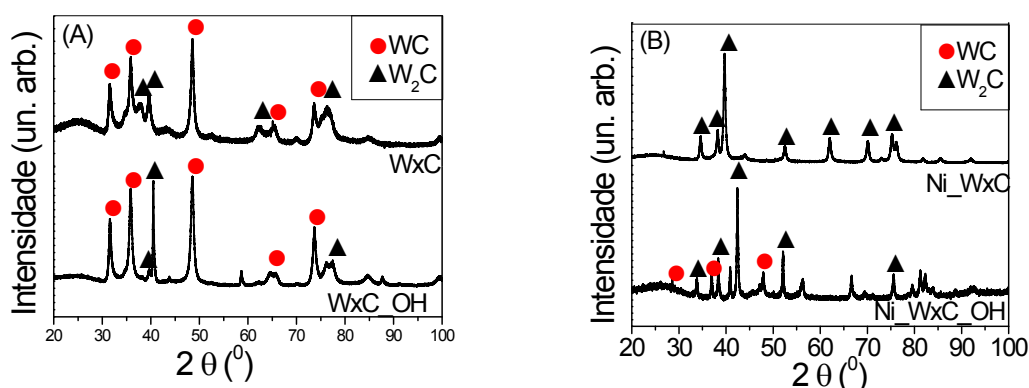
Amostras	Área (m ² /g)
W _x C	544
W _x C OH	491
Ni W _x C	581
Ni W _x C OH	600

Os resultados, de área superficial específica, obtidos parecem indicar que a adição do metal (Ni) está associada a uma maior área superficial específica do catalisador, promovendo uma maior dispersão do carbeto de tungstênio. De fato, Rodella et al. (2015) observaram que a impregnação de Ni em carbeto de tungstênio auxilia na obtenção de partículas pequenas e bem dispersas, o que acarreta em maior área superficial. O efeito dessa dispersão parece ser mais pronunciado se o carvão tiver sido funcionalizado com a base KOH, uma vez que nessas amostras, os grupos básicos parecem aumentar a dispersão tanto das partículas de Ni como do carbeto de tungstênio.

Através das análises posteriores das áreas superficiais das amostras funcionalizadas com KHCO₃ e K₂CO₃ será possível estabelecer uma correlação entre a força das bases e as propriedades texturais do catalisador.

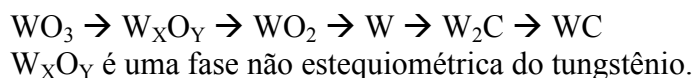
Os difratogramas de raios X, após a carburação, são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Difratogramas de raios X após a carburação das amostras não funcionalizadas e funcionalizadas com KOH. Em (A), o carvão foi impregnado com tungstênio e em (B), o carvão foi impregnado com tungstênio e níquel.



A análise dos difratogramas indica que as fases WC e W₂C foram formadas durante a carburação. Na ausência de Ni (Figura 1A), as amostras encontram-se menos cristalinas (picos mais alargados) e com uma maior mistura entre essas duas fases. Por outro lado, a adição de Ni (Figura 1B) parece estar associada a uma maior cristalinidade (picos mais estreitos) das amostras e a predominância da fase W₂C.

Como afirmado por Ji et al (2008), na etapa de carburação das amostras, o tungstênio passa pelas seguintes mudanças de fases:



Tipicamente, a carburação se processa até a fase WC. Todavia, o Ni aparentemente estabiliza a fase metaestável W_2C . Rodella et al. (2015) concluiu que de fato o Ni auxiliava na estabilização da fase metaestável W_2C , porque ele induz a deposição de carbono polimérico (resultante do CH_4 do fluxo, que sofre redução) na superfície do catalisador, o que impede uma posterior redução à fase WC, parando a sequência de reações na fase metaestável W_2C . Leal (2014) observou também comportamento similar quando o paládio foi utilizado como promotor.

A Figura 1B mostra também que níquel altamente disperso, devido à presença do grupo básico proveniente do KOH, pode influenciar no aparecimento de ambas as fases W_2C e WC após a carburação, não privilegiando completamente a fase W_2C .

4. CONCLUSÃO

Até o presente momento, a funcionalização do carvão com KOH está relacionada a uma maior área superficial do catalisador. Isso parece indicar que uma maior dispersão do níquel e do carbeto de tungstênio. Essa maior dispersão, por sua vez, parece influenciar no aparecimento de ambas as fases WC e W_2C após a carburação, de acordo com o difratograma obtido. Será analisado como as bases KHCO_3 e K_2CO_3 , de menores forças, impactam na fase de carbeto de tungstênio observada. Além disso, um estudo posterior será realizado aonde as atividades catalíticas de cada um dos catalisadores sintetizados serão correlacionadas com a fase predominante do carbeto de tungstênio.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq-PIBIC pela Bolsa de Iniciação Científica concedida e ao Laboratório de Química do LNLS/CNPEM pela infraestrutura oferecida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ-MERINO, M. A.; CARRASCO-MARÍN, F.; FIERRO, J. L. G.; MORENO-CASTILHA, C. J. *Catal.*, v. 192, p. 363-373, 2000.
- CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. *Green Chem.*, v. 16, p. 516-547, 2014.
- GIRAUDON, J. M.; DEVASSINE, P.; LAMONIER, J. F.; DELANNOY, L.; LECLERQ, L.; LECLERCQ, L. J. *Solid State Chem.*, v. 154, p. 412-426, 2000.
- JI, N.; ZHANG, T. ET AL. *Angew. Chem. Int. Ed* 47 (2008) 8510.
- LEAL, G. F., v. 5, p. 23874-23885, 2014.
- RODELLA, C. B.; BARRETT, D. H.; MOYA, S. F.; FIQUEROA, S. J. A.; PIMENTA, M. T. B.; CURVELO, A. A. S.; SILVA, V. T. Physical and chemical studies of tungsten

carbide catalysts: effects of Ni promotion and sulphonated carbon. *RSD Advance*. Ed. 30, 2015.

SERRANO-RUIZ, J. C.; PINEDA, A.; BALU, A.; LUQUE, R.; CAMPELO, J. M.; ROMERO, A. A.; RAMOS-FERNÁNDEZ, J. M.. *Catal. Today*, v. 195, p. 162-168, 2012.