

PREPARO DE ÓXIDO DE NÍOBIO SUPOSTADO EM ALUMINA POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR: CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E TERMOGRAVIMETRIA**Carmen Lúcia T. da Silva, José Luiz Zotin e Vera Lúcia L. Camorim**

PETROBRAS - CENPES - Divisão de Catalisadores - Ilha do Fundão - Q.7 - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Arnaldo C. Faro Jr.* e Maria Luiza Miranda Rocco

Dept. de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Ilha do Fundão - CT - Bl. A - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 7/2/97; aceito em 7/8/97

ALUMINA SUPPORTED NIOBIUM OXIDE PREPARED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION: CHARACTERIZATION BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY AND THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS. Alumina supported niobium oxide was prepared by chemical vapor deposition (CVD) of NbCl_5 . The alumina was calcined and pretreated at different temperatures in order to vary the density of OH groups on the surface which was determined by thermogravimetric analysis. A good correlation was found between the amount of anchored niobium and the total number of anionic sites (oxide and hydroxyl groups) on the surface of the alumina. The infrared spectra on the OH stretching region indicate that OH groups coordinated to at least one tetrahedral aluminum were more reactive towards NbCl_5 .

Keywords: niobium; alumina; chemical vapor deposition.**1. INTRODUÇÃO**

Os processos de hidrorrefino (HDR) figuram entre os mais importantes da indústria de refino do petróleo. Eles podem ser definidos como um conjunto de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo do processo é a melhoria de qualidade de produtos, através da remoção de componentes indesejáveis (compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, hidrocarbonetos aromáticos e olefinas), ele é denominado de hidrotreatamento (HDT). Quando o objetivo é a conversão de frações hidrocarbonéticas pesadas, como gasóleos e resíduos do petróleo, em frações de menor peso molecular e maior valor agregado, como o óleo diesel e a nafta, o processo é denominado de hidroconversão ou hidrocrackeamento (HCC).

Nos processos de HDR são universalmente empregados catalisadores à base de sulfetos de molibdênio ou tungstênio, promovidos por cobalto ou níquel, suportados sobre γ -alumina. No caso dos processos de HCC, os catalisadores costumam conter, ainda, zeólitas em sua composição, visando conferir-lhes acidez adequada.

O crescente rigor de novas legislações ambientais, a pressão da sociedade por combustíveis de melhor desempenho e a necessidade de utilização de crus cada vez mais pesados, bem como, no caso brasileiro, a utilização do petróleo originário do campo gigante de Marlim, na bacia de Campos, com alto teor de nitrogenados, têm gerado uma grande demanda para o desenvolvimento de novos catalisadores de HDR, superiores aos empregados até o momento.

O desenvolvimento de novos catalisadores de HDR pode focar a investigação de novas fases ativas^{1,2}, novos promotores^{3,4} ou novos suportes⁵. O presente trabalho insere-se no terceiro destes enfoques.

A γ -alumina, como suporte para catalisadores de HDR, apresenta as vantagens de baixo custo, facilidade de controle de sua propriedade texturais e boa resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, o que é importante no que concerne à regenerabilidade do catalisador. Trabalhos recentes na literatura especializada têm demonstrado, no entanto, que outros suportes, como os óxidos de titânio e zircônio, ou óxidos mistos contendo estes

elementos, podem conduzir a catalisadores com melhor atividade intrínseca, em relação aos suportados em γ -alumina. Atribui-se esta melhoria a efeitos tais como aumento na dispersão das fases ativas, interação mais adequada entre a fase ativa e o suporte, efeitos de acidez e efeitos geométricos resultantes em maior exposição dos sítios ativos, todos eles com implicações sobre a atividade catalítica⁵.

Nosso principal interesse reside na investigação de materiais contendo nióbio como suportes para catalisadores de HDR. Estes materiais têm sido pouco explorados com esta finalidade, devendo-se salientar que as aplicações do nióbio são de especial interesse para nosso país, que detém mais de 90% de suas reservas mundiais e 75% de sua produção mundial⁶.

Há algum tempo, demonstramos que a adição de nióbio como promotor em catalisadores de Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 , implicou em melhoria de suas atividades de hidrodessulfurização do tiofeno, hidrodensnitrificação da piridina e hidroconversão do cumeno⁷. Estes efeitos foram atribuídos à inibição da formação de aluminato de níquel superficial e aumento da acidez do suporte, devido à adição de nióbio. Estudamos, também, os óxidos de zircônio e titânio aditivados com sulfato, e o óxido de nióbio aditivado com fosfato, como suportes para catalisadores à base de Ni-W, na reação de hidrocrackeamento do cumeno⁸. De todos os catalisadores, aquele suportado em óxido de nióbio destacou-se por sua atividade e estabilidade nesta reação. Recentemente, temos demonstrado que a elevada atividade de catalisadores sulfetados, suportados sobre óxido de nióbio, aditivado ou não com fosfato, deve-se à formação de sulfetos superficiais de nióbio, de elevada acidez⁹.

O presente trabalho relaciona-se ao preparo de suportes contendo nióbia depositada sob forma de camada fina sobre a superfície de γ -alumina. Procura-se, desta forma, aliar as propriedades potencialmente favoráveis da nióbia como suporte para catalisadores de HDR, ao baixo custo e facilidade de controle de textura da γ -alumina.

Os métodos principais de deposição de nióbia sobre a superfície de um suporte (sílica, alumina, etc.) descritos na literatura são: (i) impregnação, em meio aquoso, de oxaloníobato de amônio ou ácido oxaloníobico (oxalato de nióbio)¹⁰, (ii) impregnação, em meio

orgânico, de etóxido de nióbio¹¹ e (iii) ancoragem de etóxido de nióbio¹², este último, proporcionando uma melhor dispersão da nióbia sobre a superfície do suporte. O pentacloreto de nióbio, por sua vez é um precursor economicamente vantajoso em relação ao etóxido e não existem, na literatura aberta, referências a respeito de sua utilização para ancoragem.

Neste trabalho, relatamos o desenvolvimento de um método para obtenção de nióbia depositada sobre γ -alumina, através da ancoragem de NbCl_5 , bem como a caracterização dos materiais através de termogravimetria e espectroscopia no infravermelho na região de absorção de hidroxilas. Além disso, foram efetuadas análises complementares empregando-se as técnicas de adsorção de nitrogênio, fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Aluminas

As aluminas utilizadas como suporte foram obtidas por extrusão, secagem e calcinação do hidróxido de alumínio Pural SB da Condea Chemie (uma pseudoboehmita obtida por hidrólise de alcóxidos). O hidróxido foi calcinado a 550°C, 650°C ou 750°C, por 3 h dando origem às γ -aluminas que foram denominadas, respectivamente de AL550, AL650 e AL750.

Cada uma das aluminas assim obtidas foi moída, peneirada na granulometria de 48 a 100 mesh e colocada em um recipiente contendo ar saturado com vapor d'água, à temperatura ambiente, por cerca de 32 h, de forma a uniformizar seu grau de hidratação superficial. Antes de ser submetida à reação com o pentacloreto de nióbio, cada alumina foi pré-tratada a vácuo nas temperaturas de 250°C, 350°C ou 450°C, com o objetivo de variar o grau de hidroxilação superficial.

2.2 Deposição química em fase vapor (CVD) do NbCl_5

Cerca de 10g da alumina (AL550, AL650 ou AL750) eram colocados no reator de ancoragem, esquematizado na figura 1, e pré-tratados sob vácuo (10^{-4} - 10^{-5} torr), na temperatura desejada, por 3 h. Após o pré-tratamento, cerca de 3,5g de NbCl_5 (fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM e produzido por cloração de nióbio metálico de alta pureza - 99,9% Nb + Ta[†]), quantidade esta em grande excesso em relação à necessária para deposição de uma monocamada, eram adicionados, em câmara de atmosfera inerte, ao compartimento inferior do reator.

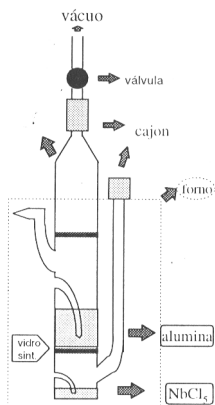


Figura 1. Reator empregado na ancoragem por CVD.

† Apesar do fabricante especificar a pureza do material em termos de Nb+Ta, não se identificou a presença de Ta, via fluorescência de raios X, em amostras contendo até 20% p/p de Nb, preparadas empregando-se o mesmo NbCl_5 .

O sistema era evacuado a cerca de 10^{-4} torr, aquecido a 150°C a uma taxa de ca. 2°C/min e mantido nesta temperatura por 15 h. Com isso, o NbCl_5 sublimava e reagia com a alumina no compartimento central do reator. O NbCl_5 sublimado e não reagido condensava-se no compartimento superior, que era separado do compartimento central por uma placa de vidro sinterizado, evitando-se, assim, a contaminação do produto pelo reagente não convertido. O HCl formado na reação era recolhido numa trapa de nitrogênio líquido localizada entre o reator e o sistema de bombas.

Após resfriado o reator de ancoragem, o produto era transferido rapidamente, sob atmosfera inerte, para um reator de hidrólise/calcinação. A hidrólise era conduzida a 150°C sob fluxo de 150 cm³/min de ar sintético ($\text{O}_2 + \text{N}_2 = 99.999\%$ da Air Liquid), saturado com água a 60°C (pressão de vapor da água = 150 torr), por 5 h, após as quais não se verificava mais a saída de vapores ácidos, com papel indicador universal.

O material era, por fim, submetido a um fluxo de oxigênio (≈ 100 cm³/min) e aquecido lentamente ($\approx 3^\circ\text{C}/\text{min}$) até 450°C. A calcinação era efetuada a 450°C, nestas condições, por 5h.

Os materiais assim obtidos foram designados CNA + dois algarismos que indicam, respectivamente, as temperaturas de calcinação e pré-tratamento da alumina. Assim, um material preparado a partir de uma alumina calcinada a 750°C, reidratada e pré-tratada a 250°C, recebeu a designação CNA72.

Realizou-se uma segunda etapa de ancoragem na amostra CNA52, após reidratação, em dessecador com água por 32 h e pré-tratamento a 250°C, com o objetivo de obter um suporte com maior teor de nióbia. Este material passou pelo mesmo procedimento de hidrólise e calcinação que os demais e foi denominado CNA522.

2.3 Tratamento hidrotérmico para remoção de cloreto

Tendo sido constatada a presença de cloreto residual nas amostras da série CNA (vide item 3.1), foi efetuado um tratamento hidrotérmico visando sua remoção, o qual é descrito a seguir.

As amostras CNA calcinadas foram tratadas a uma temperatura 350°C por 9h e a 400°C por mais 9h com ar sintético saturado com água a 70-80°C. Finalmente, foram tratadas a 440°C (por mais 8-10 h) com oxigênio, também saturado com água a 70-80°C. O controle do andamento e do fim do tratamento era feito recolhendo-se os vapores efluentes do reator em solução de nitrato de prata. Os materiais assim obtidos foram designados NA + dois algarismos que indicam, respectivamente, as temperaturas de calcinação e pré-tratamento da alumina. Foi realizado o mesmo tratamento hidrotérmico numa alíquota da amostra AL550, denominada AL550T, com a finalidade de se avaliar os efeitos deste tratamento no espectro de infravermelho na região de OH do sólido.

2.4 Caracterização dos materiais

A estrutura cristalina das aluminas foi determinada por difração de raios X (DRX), empregando-se o método do pó, num difratômetro Jeol modelo 8030, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre. A varredura era feita de $2\theta = 12^\circ$ a 70° , utilizando-se um passo de 0,04° e tempo de 1 s/passos. Na determinação do tamanho de cristalito das aluminas, empregou-se um difratômetro Phillips modelo PW 1820, com radiação $\text{K}\alpha$ do cobre. Utilizou-se o método do pó, varredura de $2\theta = 62^\circ$ a $2\theta = 72^\circ$, passo de 0,02° e tempo de 1s/passos. O tamanho de cristalito foi calculado a partir da largura a meia altura do pico de difração do plano (440) da γ -alumina, empregando-se a equação de Scherer¹³.

A análise superficial das CNA's (relação atômica Nb/Cl) foi feita por XPS em um espectrômetro de fotoelétrons de raios X da V.G. Scientifics, utilizando radiação Al $\text{K}\alpha$ (energia de 1486 eV), e 20 eV de energia de passagem. As amostras, em pastilhas, eram evacuadas a 2×10^{-8} mbar antes da exposição à radiação. A quantificação foi feita utilizando as seções de choque de Scofield.

A análise superficial das NA's e portanto, a verificação da ausência de cloro, após tratamento hidrotérmico, foi efetuada em um espectrômetro PHI munido de analisador hemisférico. Foi utilizada a radiação Mg K α (energia de 1253,60 eV) e energia de passagem de 47 eV.

A área específica BET, o volume total, a distribuição e o diâmetro médio dos poros (4V/A), foram determinados por meio de adsorção de nitrogênio, à temperatura do N $_2$ líquido (-193°C) em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2400. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo (50 mtorr), à temperatura de 300°C por 1h.

O grau de hidroxilação da superfície dos diversos materiais foi determinado via termogravimetria (TGA). Previamente às análises, as amostras eram tratadas a 480°C, sob vácuo de ca. 10 $^{-4}$ torr, por 1 h, visando à remoção de CO $_2$ da superfície¹⁴. Em seguida, as amostras eram submetidas a fluxo de nitrogênio saturado com vapor d'água e isento de CO $_2$, por 48 h, visando uniformizar seu grau de hidroxilação inicial. Foram empregados nas análises seis patamares de temperatura constante (250°C/4h; 350°C/1h; 450°C/1h; 550°C/1h; 650°C/1h e 800°C/1h), separados por rampas de aquecimento à taxa de 10°C/min. Considerando-se desprezível o grau de hidroxilação de uma alumina a 800°C, considerando-se que toda a perda de peso observada é devido à remoção de água da superfície e levando-se em conta que cada molécula de água removida corresponde à perda de duas hidroxilas superficiais, o grau de hidroxilação, n $_{OH}$, em número de hidroxilas por nm 2 , numa certa temperatura T, pode ser determinado a partir da expressão:

$$n_{OH}(T) = 2.N_A \cdot \frac{m_T - m_{800}}{M_a \cdot 10^{18} \cdot A_E \cdot m_T}$$

onde m $_T$ é a massa de amostra em g ao fim do patamar à temperatura T, m $_{800}$ é a massa da amostra em g ao fim do patamar à temperatura de 800°C, N $_A$ é o número de Avogadro, M $_a$ é a massa molar da água em g/mol e A $_E$ é a área específica do material em m 2 /g.

As análises foram efetuadas em um equipamento de TG da DuPont, modelo 951.

A natureza das hidroxilas superficiais foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho, empregando um aparelho de FTIR da Nicolet modelo 60XR com resolução de 4 cm $^{-1}$ em pastilhas auto-suportadas, compreendendo cerca de 10mg/cm 2 . As pastilhas foram colocadas em uma célula de vidro e pré-tratadas em vácuo de 10 $^{-5}$ torr à uma temperatura de 480°C por cerca de 16h, resfriadas até a temperatura ambiente e o espectro, em seguida, registrado.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterização textural, FRX, DRX e XPS

A tabela 1 resume os dados de teor de nióbio e caracterização textural dos materiais obtidos via CVD. Observa-se, de um modo geral, um decréscimo do teor de nióbio, tanto com o aumento da temperatura de calcinação da alumina, como com o aumento da temperatura de pré-tratamento.

Os dados de caracterização textural demonstram um decréscimo pequeno, mas significativo, de área específica dos materiais contendo nióbio, em relação à alumina suporte. Um teste em branco foi efetuado com uma alumina calcinada a 550°C (AL550B), submetendo-a às mesmas condições que as amostras CNA, porém na ausência de NbCl $_5$, sem que se observasse, dentro da repetibilidade do método BET (14 m 2 /g)¹⁵, qualquer perda de área significativa. A perda de área nas amostras CNA pode ser atribuída à reação entre o HCl liberado na deposição e hidrólise do NbCl $_5$ e a alumina.

As amostras da série CNA foram submetidas a análise por XPS, para medida do grau de contaminação superficial por cloro. Os resultados, mostrados na tabela 2, revelaram a presença de quantidade elevada de cloro residual na superfície, da ordem de 1 átomo de cloro por 5 átomos de nióbio. Portanto, o tratamento por hidrólise com vapor d'água a 150°C não foi suficiente para remoção completa do cloro. Já nas amostras da série NA, submetidas a um segundo tratamento com vapor d'água sob temperatura de até 440°C, não foi observado cloro residual via XPS.

Este segundo tratamento hidrotérmico não resultou em qualquer alteração apreciável das propriedades texturais das amostras. Por este motivo, na tabela 1 figuram apenas os dados referentes à série CNA, para a qual se dispõe da caracterização textural de todas as amostras. Em contraste, uma alumina submetida ao mesmo tratamento de hidrólise (AL550T) sofreu significativa diminuição de área e aumento do diâmetro médio de poros. Isto evidencia um efeito positivo do nióbio sobre a estabilidade hidrotérmica do suporte. Análises por fluorescência de raios X não revelaram qualquer perda de nióbio devido ao segundo tratamento hidrotérmico e, por este motivo, da mesma forma que no caso da caracterização textural, apresentam-se, na tabela 1, apenas os dados de análise referentes à série CNA.

Por difração de raios X observaram-se, em todas as amostras, apenas os picos característicos de γ -alumina de pequena cristalinidade, identificada pelas reflexões características a distâncias interplanares de 0,140 nm (440), 0,152 nm (511), 0,197 nm (400), 0,229 nm (222) 0,239 nm (311) e 0,275 nm (220), em plena concordância com os dados do Joint Committee on

Tabela 1. Condições de tratamento, teor de nióbio e caracterização textural das aluminas e materiais da série CNA.

Amostra	Alumina (suporte)	T pré-trat. (°C)	Nb $_2$ O $_5$ ¹ (%)	Área ² (m 2 /g)	Volume total de poros(cm 3 /g) ²	Diâmetro médio de poros = 4V/A (Å)
AL550	-	-	-	246	0,59	96
AL550B	AL550	350	-	236	0,57	96
AL550T	AL550	-	-	212	0,58	109
CNA52	AL550	250	8,2	204	0,49	96
CNA53	AL550	350	7,1	205	0,50	96
CNA54	AL550	450	6,6	212	0,51	95
CNA522	AL550	250 x 2	14,0	182	0,43	96
AL650	-	-	-	209	0,60	115
CNA62	AL650	250	7,2	188	0,53	113
CNA63	AL650	350	6,1	191	0,54	113
CNA64	AL650	450	5,1	187	0,53	113
AL750	-	-	-	183	0,60	131
CNA72	AL750	250	5,6	167	0,53	127
CNA73	AL750	350	5,2	171	0,54	126
CNA74	AL750	450	4,5	172	0,55	128

¹Medida por fluorescência de raios X ; ²Medidas por adsorção de N $_2$ a 77 K.

Tabela 2. Análise superficial das amostras da série CNA via XPS.

Amostra	% atômica Nb	% atômica Cl
CNA52	2,14	0,42
CNA53	1,95	0,34
CNA54	1,89	0,44
CNA62	1,94	0,34
CNA72	1,85	0,32

Powder Diffraction Standards (JCPDS), fichas 10-0425 e 29-0063, para este material. Em nenhuma das amostras de nióbia suportada observaram-se picos atribuíveis a espécies de nióbio.

No caso das aluminas empregadas como suporte, AL550, AL650, AL750 e AL550T, determinaram-se os tamanhos de cristalito, a partir da reflexão (440) dos difratogramas de raios X, que foram de, respectivamente, 4,6 nm, 5,1 nm, 5,8 nm e 5,2 nm. Observa-se, portanto, um aumento de tamanho de cristalito, tanto por aumento da temperatura de calcinação, como pelo tratamento hidrotérmico. Estes dados estão de acordo com as perdas de área específica observadas em função dos mesmos tratamentos.

3.2 Termogravimetria

A tabela 3 mostra as densidades de hidroxilas, das aluminas de partida e das amostras da série NA, em OH/nm², obtidas por termogravimetria. Observa-se, primeiramente, que um aumento na temperatura de calcinação, de 550 para 650°C, não alterou significativamente a densidade de hidroxilas das aluminas, independentemente da temperatura de desidratação. Já na calcinação a 750°C verifica-se um decréscimo significativo desta densidade, em todas as temperaturas de desidratação. De um modo geral, a temperatura de desidratação das aluminas calcinadas e reidratadas teve maior efeito sobre a densidade de hidroxilas do que a temperatura de calcinação original.

Tabela 3. Densidades de hidroxilas em OH/nm², medidas por termogravimetria, em função das temperaturas de desidratação.

Amostra	Temperatura de desidratação/°C			D _{nOH/Nb} ¹
	250	350	450	
AL550	10,0	7,6	5,0	-
NA52	6,8	5,5	4,1	1,8
NA522	6,1	4,6	3,2	1,1
NA54	7,0	5,4	3,7	2,1
AL650	10,5	7,5	4,7	-
NA62	6,6	4,8	3,2	2,3
NA64	7,5	5,6	4,0	2,2
AL750	8,7	6,3	4,0	-
NA72	4,9	3,7	2,4	2,5

¹Diferença de densidade de hidroxilas, após desidratação a 250°C, entre a amostra e a alumina correspondente, por átomo de nióbio incorporado (vide texto).

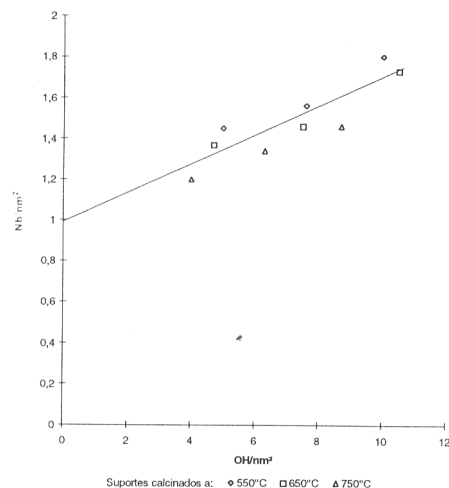
Os resultados da tabela 3 demonstram, também, que a incorporação de nióbio implicou em acentuado decréscimo do grau de hidroxilação dos suportes, evidenciando a ocorrência de reação entre o NbCl₅ e as hidroxilas da superfície. A última coluna da tabela mostra a variação da densidade de hidroxilas, por átomo de nióbio incorporado ($\Delta n_{OH}/Nb$), tomando-se como base as amostras desidratadas a 250°C, temperatura na qual supõe-se que basicamente toda a água adsorvida, e uma fração muito pequena das hidroxilas quimicamente ligadas à superfície, tenham sido removidas¹⁶. Estes valores fornecem uma idéia do número de hidroxilas que reagem, por átomo de nióbio incorporado, e foram calculados a partir da expressão:

$$\frac{\Delta n_{OH}}{Nb} = \frac{n_{AL} - n_{NA}}{n_{Nb}}$$

onde n_{NA} e n_{AL} são as densidades de hidroxilas em OH/nm², respectivamente, de uma nióbia-alumina e da alumina empregada como suporte em seu preparo, medidas por termogravimetria, à temperatura de 250°C (segunda coluna da tabela 3), e n_{Nb} é teor de nióbio da nióbia-alumina, expresso em átomos de nióbio por nm².

Com exceção da amostra NA522, na qual o nióbio foi incorporado por dupla ancoragem, estes números situam-se na faixa de 2 a 2,5 hidroxilas por átomo de nióbio, verificando-se um aumento à medida que aumenta a temperatura de calcinação da alumina.

A figura 2 mostra a densidade de átomos de nióbio, por unidade de área, em função da densidade de hidroxilas presentes no suporte, na temperatura de desidratação correspondente ao pré-tratamento, ou seja, imediatamente antes da incorporação do nióbio. Verifica-se um pequeno efeito da temperatura de calcinação prévia da alumina, uma vez que a incorporação de nióbio decresceu ligeiramente com a temperatura de calcinação, para densidades de hidroxilas constantes. No entanto, sem dúvida, o efeito sobrepujante foi o grau de hidroxilação da superfície.

**Figura 2.** Densidade de Nb da série NA vs. densidade de hidroxilas nas aluminas.

Ignorando-se o efeito da temperatura de calcinação prévia da alumina, é possível obter-se uma razoável correlação linear ($r^2 = 0,88$) envolvendo todos os pontos experimentais. Dois fatos são dignos de nota: (i) a reta obtida não extrapola para incorporação zero de nióbio, quando o grau de hidroxilação tende para zero, e sim para um valor da ordem de 1 átomo de nióbio/nm²; (ii) o incremento na incorporação de nióbio é apenas da ordem de 0,07 átomos por hidroxila.

3.3 Espectroscopia de infravermelho na região de OH

A figura 3 apresenta os espectros de IV na região de vibração de estiramento das hidroxilas superficiais das amostras, submetidas a um tratamento sob vácuo a 480°C. Em todas as amostras, são observadas 3 bandas principais em: ~3775 cm⁻¹; ~3730 cm⁻¹ e ~3680 cm⁻¹. Em muitos casos, a banda em torno de 3680 cm⁻¹ aparece desdobrada ou, no mínimo, alargada. Observa-se, também em diversos casos, um ombro no lado de menor número de onda na banda a ca. 3730 cm⁻¹ e outro de pequena intensidade no lado de maior número de onda da banda a ca. 3775 cm⁻¹.

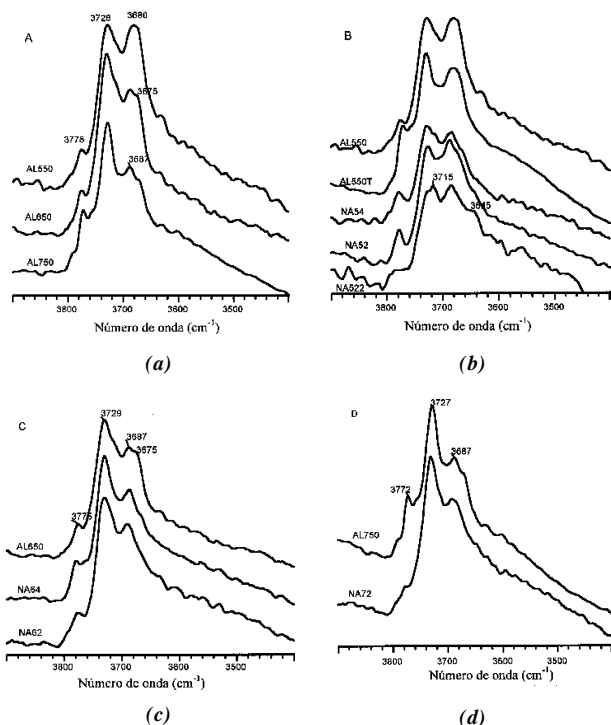


Figura 3. Espectros no Infravermelho na região de OH.

A figura 3A demonstra um progressivo decréscimo de intensidade relativa da banda a ca. 3680 cm^{-1} e um aumento de intensidade relativa daquela a ca. 3775 cm^{-1} , com o aumento da temperatura de calcinação. O ombro da banda a ca. 3730 cm^{-1} decresce na mesma direção. O tratamento hidrotérmico da alumina calcinada a 550°C , nas mesmas condições empregadas para a remoção de cloreto das amostras Nb/ Al_2O_3 , teve efeito semelhante a um aumento da temperatura de calcinação, principalmente no que diz respeito ao aumento de intensidade relativa da banda a ca. 3775 cm^{-1} .

Com exceção da amostra NA522, a incorporação de nióbio afetou pouco o aspecto geral dos espectros de infravermelho, para cada temperatura de calcinação da alumina suporte. A banda a ca. 3775 cm^{-1} , o ombro da banda a ca. 3730 cm^{-1} e o lado de maior número de onda da banda a ca. 3680 cm^{-1} foram mais sensíveis à incorporação de nióbio.

Com a amostra NA522, observa-se um alargamento de todas as bandas do espectro, na região de estiramento de hidroxilas, bem como o aparecimento de uma nova banda a ca. 3645 cm^{-1} . Note-se que, em nenhum dos demais casos, verificou-se o aparecimento de novas bandas de hidroxila em função da incorporação de nióbio.

4. DISCUSSÃO

Os resultados mostrados na figura 2 demonstram que a incorporação de nióbio aumenta com o grau de hidroxilação da superfície, porém a uma taxa de apenas ca. 0,07 átomos de nióbio por hidroxila. Além disso, a reta obtida não extrapola para incorporação nula de nióbio, quando o grau de hidroxilação tende para zero. Isto sugere que a reação do NbCl_5 com hidroxilas da superfície do suporte não é o único mecanismo de deposição de nióbio.

A superfície de uma alumina parcialmente desidroxilada tem caráter marcadamente anfótero, com íons Al^{3+} coordenativamente insaturados funcionando como sítios ácidos de Lewis e íons óxido e hidroxilas básicas da superfície atuando como sítios básicos. O NbCl_5 é um ácido de Lewis forte e pode, portanto,

coordenar-se sobre ambos. Segundo Knözinger e Ratnasamy¹⁶, a superfície de uma alumina totalmente hidroxilada contém da ordem de 13 OH por nm^2 . Cada hidroxila removida deixa, na superfície, um íon O^{2-} e um íon Al^{3+} coordenativamente insaturado. Desta forma, o número total de sítios aniônicos superficiais por nm^2 (óxidos mais hidroxilas), n_a é dado por:

$$n_a = n_{\text{OH}} + \frac{(13 - n_{\text{OH}})}{2}$$

onde n_{OH} é o número de hidroxilas por nm^2 . Relocando-se os dados da figura 2, usando-se como abcissa a densidade total de sítios aniônicos, obtém-se o gráfico da figura 4. Observa-se, no gráfico, uma correlação linear semelhante à verificada na figura 2, como seria de se esperar, uma vez que as abcissas das figuras 2 e 4 são linearmente relacionadas. Entretanto, agora, a reta passa pela origem, demonstrando que o número de átomos de nióbio depositados é diretamente proporcional ao número total de sítios aniônicos. A inclinação desta reta corresponde a cerca de 0,15 átomos de nióbio por sítio aniônico, ou seja, 1 átomo de nióbio para cada 7 sítios aniônicos, indicando que este elemento deposita-se sobre apenas uma fração dos sítios totais disponíveis.

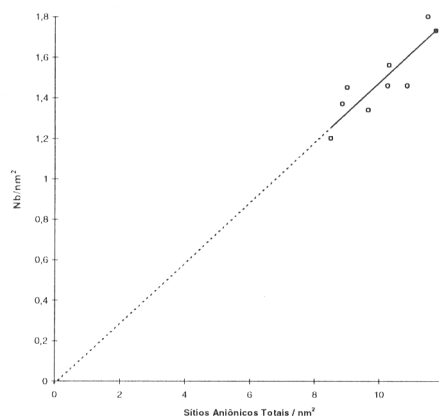


Figura 4. Densidade de Nb na série NA vs. densidade de sítios aniônicos superficiais nas aluminas.

Um cálculo aproximado, levando em conta o comprimento da ligação Nb-Cl na molécula de NbCl_5 ($0,23\text{ nm}$)¹⁷, o raio iônico do íon Cl^- ($0,181\text{ nm}$)¹⁸, o raio covalente do átomo de cloro ($0,099\text{ nm}$)¹⁹, a diferença de eletronegatividade de Pauling entre o cloro e o nióbio (1,6) e considerando a simetria da molécula de NbCl_5 (bipirâmide trigonal) como aproximadamente esférica, obtém-se uma estimativa da ordem de $0,43\text{ nm}^2$ para a seção circular da molécula. Pela densidade de sítios aniônicos, a área de cada sítio corresponde a $0,077\text{ nm}^2$. Portanto, cada molécula de NbCl_5 adsorvida encobre uma área correspondente a cerca de 6 sítios aniônicos. Este valor é muito próximo ao fator de proporcionalidade entre o número de átomos de nióbio incorporados e o número de sítios aniônicos disponíveis na superfície da alumina.

Uma vez depositado, o NbCl_5 adsorvido pode sofrer reação adicional com hidroxilas vizinhas, conduzindo ao número observado de 2 - 2,5 hidroxilas removidas por átomo de nióbio incorporado, como indicado na tabela 3.

Vários modelos para interpretação das hidroxilas superficiais de aluminas têm sido propostos na literatura, os quais foram revistos recentemente por Morterra e Magnacca¹⁹. O modelo proposto por Knözinger e Ratnasamy¹⁶, apesar de inúmeras simplificações, ainda é o mais frequentemente utilizado em trabalhos recentes. Neste modelo, existem três tipos principais de hidroxilas

na superfície de uma alumina, que se distinguem quanto ao número de átomos de alumínio aos quais estão coordenadas. Assim, as hidroxilas denominadas do tipo I estão coordenadas a um átomo, as do tipo II a dois átomos e as do tipo III a três átomos de alumínio. Os tipos I e II são ainda subdivididos em dois subtipos cada: as hidroxilas Ia e Ib, coordenadas, respectivamente, a um íon alumínio tetraédrico ($[Al^{3+}]_t$) ou octaédrico ($[Al^{3+}]_o$) e as hidroxilas IIa e IIb, formando pontes entre, respectivamente, um íon $[Al^{3+}]_t$ e um $[Al^{3+}]_o$ e dois íons $[Al^{3+}]_o$. A acidez destas hidroxilas decresce na ordem: III > IIa > IIb > Ia > Ib. A população dos diferentes tipos de hidroxila varia com o grau de hidroxilação da superfície e com os planos cristalográficos expostos. Desta forma, no plano (100) ocorrem apenas hidroxilas do tipo Ib, no plano (110), hidroxilas dos tipos Ia, Ib e IIb e, no plano (111), hidroxilas dos tipos Ia, IIa, IIb e III.

Os diversos tipos de hidroxilas conduzem a bandas de absorção diferentes no espectro vibracional. As hidroxilas tipo I absorvem na região de $3760 - 3800 \text{ cm}^{-1}$, as tipo II, na região de $3730 - 3745 \text{ cm}^{-1}$ e, as tipo III, na região de 3700 cm^{-1} . No caso de nossos espectros, atribuímos a banda a ca. 3775 cm^{-1} às hidroxilas do tipo Ia; o pequeno ombro no lado de maior número de onda desta banda, às hidroxilas tipo Ib; a banda a ca. 3728 cm^{-1} , às hidroxilas do tipo IIb; o ombro no lado de menor número de onda desta banda, às hidroxilas tipo IIa; a banda a ca. 3680 cm^{-1} , às hidroxilas do tipo III.

Nas nossas condições, a banda da região de hidroxilas tipo III das aluminas aparece desdobrada ou alargada. O modelo de Knözinger e Ratnasamy considera apenas as hidroxilas que ocorrem nos planos cristalográficos ideais (111), (110) e (100). Neste caso, quando existem hidroxilas ligadas a 3 íons Al^{3+} , todos têm coordenação octaédrica e ocorrem apenas na superfície do plano (111). No entanto, é de se esperar, na superfície de materiais de baixa cristalinidade, como as aluminas de alta área específica com que trabalhamos, a ocorrência frequente de defeitos cristalinos de diversas naturezas. Desta forma, é possível o aparecimento de um segundo tipo de hidroxila tipo III, coordenada a dois íons $[Al^{3+}]_o$ e um $[Al^{3+}]_t$, que pode ser responsável pela banda a ca. 3675 cm^{-1} dos espectros de nossas aluminas. Seguindo a nomenclatura de Knözinger e Ratnasamy, designaremos as hidroxilas ligadas a três íons $[Al^{3+}]_o$ de tipo IIIb (em 3687 cm^{-1}) e, as ligadas a dois íons $[Al^{3+}]_o$ e um $[Al^{3+}]_t$, de tipo IIIa. Esta interpretação estaria de acordo com o trabalho de Saad et al.²⁰ que propõem a presença de uma hidroxila coordenada a dois íons $[Al^{3+}]_o$ e um $[Al^{3+}]_t$ formada pela re-hidroxilação do plano (110) da alumina, atribuindo a esta espécie uma frequência de vibração em 3675 cm^{-1} . Por outro lado, a estrutura tipo espinélio das aluminas γ e η não permite a ocorrência de hidroxilas ligadas a dois ou mais íons $[Al^{3+}]_t$.²¹

Com base nestas considerações, os resultados obtidos com nossas aluminas (isentas de nióbio) indicam um aumento relativo de população das hidroxilas tipo Ia e um decréscimo da população das hidroxilas tipo III, com o aumento da temperatura de calcinação. Além disso a população das aluminas tipo IIIa decresce relativamente à das aluminas tipo IIIb e sua absorção desloca-se para menor número de onda, na mesma direção. Dado que a temperatura de calcinação afetou pouco o grau de hidroxilação da superfície das aluminas, para a mesma temperatura de tratamento após reidratação das aluminas à temperatura ambiente, acreditamos que as alterações pronunciadas, observadas nos espectros de IV, originem-se na modificação de exposição dos diferentes planos cristalográficos. As hidroxilas cujas populações mais decresceram com o aumento da temperatura de calcinação foram as dos tipos IIa e III, características do plano (111). Concomitantemente, observou-se um aumento relativo nas populações das hidroxilas tipo Ia e IIb, características do plano (110). Assim, os resultados indicam um aumento de exposição do plano (110), relativamente ao plano (111) com o aumento da temperatura de calcinação.

Segundo Knözinger e Ratnasamy, o plano superficial preferencialmente exposto nas aluminas tipo η é o plano (111), enquanto, nas aluminas γ , é o plano (110). É sabido que boemitas microcristalinas, como a boemita Pural SB empregada como precursora em nosso trabalho, produzem aluminas com características cristalográficas indefinidas entre γ e η , quando calcinadas a temperaturas da ordem de 550°C .^{22,23} Nossos resultados podem ser interpretados, portanto, por uma definição do caráter γ da alumina, com o aumento da temperatura de calcinação. Evidência adicional deste fato é o aumento de tamanho de cristalito observado com o aumento da temperatura de calcinação. Da mesma forma, esta interpretação pode explicar as pequenas diferenças na incorporação de Nb entre as aluminas calcinadas a diferentes temperaturas a grau de hidroxilação constante (vide figura 2): a densidade de sítios aniônicos do plano (111) de um espinélio é superior a do plano (110).

O decréscimo da relação entre as hidroxilas tipos IIIa e IIIb com o aumento da temperatura de calcinação pode ser explicado por um aumento de cristalinidade da alumina, uma vez que se pode esperar um decréscimo da concentração de defeitos cristalográficos, na mesma direção.

A ancoragem do nióbio manteve o aspecto geral dos espectros de IV, na região de absorção de hidroxilas, o que não chega a surpreender, uma vez que não seria esperado que causasse modificação apreciável na distribuição dos planos cristalográficos. A nível de detalhe, no entanto, diversas modificações podem ser observadas, principalmente um decréscimo relativo nas populações das hidroxilas tipos Ia e IIIa, com a incorporação de nióbio e, menos claramente, da hidroxila tipo IIa.

A figura 5 mostra a existência de uma correlação entre a relação de absorvâncias a 3775 cm^{-1} (hidroxilas tipo Ia) e 3730 cm^{-1} (hidroxilas tipo IIb) e a densidade de hidroxilas das amostras contendo nióbio, após tratamento a 450°C , temperatura próxima à empregada no pré-tratamento das amostras submetidas à análise por IV. Esta relação decresce no mesmo sentido que o grau de hidroxilação da superfície, demonstrando, claramente, que as hidroxilas tipo Ia são mais reativas, comparativamente às hidroxilas do tipo IIb, frente à reação de hidrólise de espécies cloradas de nióbio. Evidência adicional deste fato é que a maior perda de hidroxilas ($2,5 \text{ OH}$ por nióbio incorporado) verificou-se com a alumina calcinada a 750°C , que é a mais rica em hidroxilas tipo Ia.

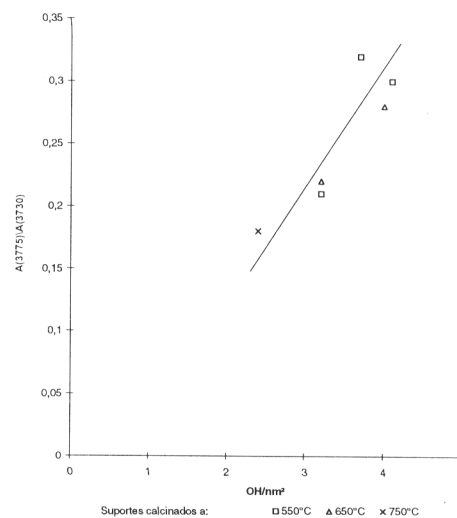


Figura 5. Relação de absorvâncias a 3775 cm^{-1} e 3730 cm^{-1} vs. densidade de hidroxilas, nas amostras da série NA desidratadas a 450°C .

Examinando-se os espectros da figura 3B, verifica-se que a intensidade relativa da banda associada às hidroxilas tipo Ia

não é, na realidade, menor do que a banda correspondente da amostra AL550. No entanto, ela é marcadamente inferior à banda correspondente da alumina AL550T, que sofreu o mesmo tratamento hidrotérmico que as amostras da série NA, sendo esta a comparação mais adequada a se fazer. Estes resultados estão de acordo com a observação de Morterra e Magnacca¹⁹ segundo a qual a banda em 3775 cm^{-1} recupera sua intensidade após reidratação a alta temperatura.

Pelo fato de se tratarem de ombros localizados sobre bandas de maior intensidade, não foi possível efetuar o mesmo tipo de análise com as hidroxilas dos tipos IIa e IIIa. No entanto, é evidente, da figura 3, especialmente nos casos dos suportes calcinados a 650 e 750°C, o decréscimo de intensidade relativa das bandas correspondentes a estas hidroxilas devido à incorporação de nióbio. Em conjunto, estes resultados sugerem que as hidroxilas coordenadas a íons alumínio $[\text{Al}^{3+}]_i$ são mais reativas do que as coordenadas apenas a íons $[\text{Al}^{3+}]_o$.

As densidades superficiais de nióbio obtidas neste trabalho foram, em geral, consideravelmente inferiores à que geralmente se considera corresponder a uma monocamada de óxido de nióbio, que é de cerca de $6,3\text{ Nb/nm}^2$, de acordo com os dados de Asakura e Iwasawa²⁴, com base em considerações geométricas sobre a estrutura do Nb_2O_5 . Neste caso, devem prevalecer espécies de nióbio isoladas sobre a superfície do suporte, que aparentemente não são hidroxiladas, uma vez que não foram observadas novas bandas de hidroxila nos espectros vibracionais. Entretanto, a amostra NA522, que sofreu dupla deposição e tem densidade de nióbio mais próxima à da monocamada ($3,5\text{ Nb/nm}^2$), apresentou uma banda a 3645 cm^{-1} , que pode ser atribuída a hidroxilas ligadas a átomos de nióbio²⁵. Esta amostra foi, também, a que, de longe, apresentou a menor relação de hidroxilas removidas por átomo de nióbio incorporado, o que pode ser consequência, de um lado, do fato de que a maior parte das hidroxilas reativas é removida na primeira etapa de deposição e, de outro, da presença de hidroxilas ligadas a nióbio.

5. CONCLUSÕES

Em resumo, nossos resultados indicam que o NbCl_5 se adsorve de forma não seletiva sobre os sítios aniônicos (íons óxido e hidroxilas) da superfície da alumina sendo que a quantidade máxima de nióbio incorporado é limitada pela área ocupada pela molécula de NbCl_5 . Uma vez adsorvido, o NbCl_5 pode sofrer hidrólise por hidroxilas vizinhas, preferencialmente as ligadas a íons $[\text{Al}^{3+}]_i$, conduzindo à remoção de 2 - 2,5 hidroxilas por nióbio incorporado.

Para teores de nióbio muito inferiores a uma monocamada, não há evidência de que as espécies de nióbio obtidas após hidrólise com vapor d'água sejam hidroxiladas. No entanto, para teores mais próximos à monocamada, hidroxilas ligadas a átomos de nióbio podem ser observadas.

Estudos de caracterização destes materiais por espectroscopia Raman, XPS, espectroscopia de refletância difusa na região do

UV - visível, termorredução programada (TPR) e termodesorção programada de amônia, bem como sobre suas características como suportes para catalisadores à base de molibdênio, encontram-se em andamento e serão oportunamente divulgados.

REFERENCIAS

1. Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R.; *J. Catal.* **1981**, *67*, 430.
2. Abe, H. e Bell, A. T.; *Catal. Lett.* **1993**, *18*, 1.
3. Machado, S. J. V.; Schmal, M.; Faro Jr.; A. C.; 5º *Seminário Brasileiro de Catálise, Anais*; Guarujá, 1989; p. 667.
4. Jiratova, K.; Kraus, M.; *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 21
5. Breyse, M.; Portefaix, J. L.; Vrinat, M.; *Catalysis Today*, **1981**, *10*, 489.
6. R. C. de Cerqueira Leite et al.; *Nióbio: Uma Conquista Nacional*; Livraria Duas Cidades; SP, 1988.
7. Machado, S. J. V.; Schmal, M.; Faro Jr., A. C.; 5º *Seminário Brasileiro de Catálise, Anais*; Guarujá, 1989; p. 667.
8. Santos, A. C. B.; Ztin, J. L.; Lovatte, D. A.; Guimarães, S.A.; Kover, W. B.; Faro Jr., A. C.; *XII Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Anais*; Rio de Janeiro, vol. 2, 1990; p. 625.
9. Santos, A. C. B., Faro Jr., A. C.; Grange, P.; 8º *Seminário Brasileiro de Catálise, Anais*; Rio de Janeiro. 1995; p. 398.
10. Jehng, J. M.; Washs E. I.; *Catalysis Today* **1990**, *8*, 37
11. Burke, P. A.; Ko, E. I.; *J. of Catalysis* **1991**, *129*, 38.
12. Shirai, M.; Ichikumi, N.; Asakura, K.; Iwasawa, Y.; *Catalysis Today* **1990**, 57.
13. Imelik, B.; Vadrine, J. C., *Les Techniques Physiques d'Étude des Catalyseurs*, Tecnip, Paris, 1988, p. 383.
14. Morterra, C.; Zecchina, A.; Coluccia, S.; Chiorino, A.; *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1997**, *73*, 1544.
15. International Organization for Standardization, *Precision of Test Methods - Determination of Repeatability and Reproducibility by Interlaboratory Tests, International Standard (ISO) 5725*, 1ª Edição, Suíça, 1981.
16. Knözinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31.
17. Fairbrother, F.; *The Chemistry of Niobium and Tantalum*; Elsevier, Amsterdam / London / New York, 1967.
18. *Tabela Periódica dos Elementos*; edições SBQ, 1995.
19. Morterra, C.; Magnacca, G.; *Catal. Today* **1996**, *27*, 497.
20. Saad, A. B. M.; Ivanov, V. A.; Lavalle, J. C.; Nortier, P.; F. Luck; *Appl. Catal. A: General*, **1993**, *94*, 71.
21. Well, A. F.; *Structural Inorganic Chemistry*; Clarendon Press; Oxford, 1975; p. 489.
22. Gauguin, R.; Graulier, M.; Papee, D.; *Adv. Chem.* **1975**, *143*, 147.
23. Tertian, R.; Papee, D.; *J. Chim. Phys.* **1958**, *55*, 341.
24. Asakura, K.; Iwasawa, Y.; *Chem. Letters* **1986**, 859.
25. Vadrine, J. C.; Coudurier, G.; Ouqour, A.; Oliveira, P. G. P.; Volta, J. C.; *Catal. Today* **1996**, *28*, 3.