

Monografia de Graduação

Síntese de catalisadores para processos de oxidação de gás natural visando à produção de nonocloreto de vinila (MVC)

Josenilton Ferreira de Medeiros

Natal, setembro de 2003

Resumo

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso.

Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório.

Os choques do petróleo nos anos 70, seguidos da alta das taxas de juros internacionais, impuseram a revisão da política energética nacional. As diretrizes fundamentais para fazer face à conjuntura adversa foram à substituição do petróleo importado e a adoção de políticas de conservação de energia.

Dentre as principais medidas para efetuar a substituição do petróleo importado, destaca-se o incremento da produção nacional e o incentivo ao uso do gás natural. A tendência é que o aumento da demanda interna pelo gás nos próximos anos estimule a criação de novas parcerias internacionais, em particular com os países da América do Sul, como forma de garantir o suprimento ao longo das próximas décadas, uma vez que as reservas brasileiras de gás não atendem à demanda em médio prazo.

O gás natural, após ser tratado e processado, é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima no setor químico, petroquímico e de fertilizantes.

A produção de MVC a partir do gás natural envolve várias etapas da reação, justificando o uso de diferentes tipos de catalisadores. Por esta razão, a presente pesquisa tem como objetivo minimizar o número dessas etapas e sintetizar, se possível, um único catalisador que permita obter o MVC diretamente do gás natural.

Este trabalho visa à síntese e caracterização de catalisadores para fins de processos de oxicloração catalítica do metano para a produção do monocloreto de metila e MVC, utilizando, para tanto, os catalisadores de cloreto de cobre, cloreto de potássio e cloreto de lantânio suportado em sílica.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus que é o criador de todas as coisas e que nos possibilita vencer todos os problemas.

A minha esposa Izabel Cavalcante da Silva que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difícil.

Ao meu irmão Marconi Ferreira de Medeiros que muito me ajudou para que este trabalho fosse concluído.

Ao Prof. João Fernandes de Sousa o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao doutorando Leopoldo Alcázar Rojas, que dedicou seu tempo compartilhando suas experiências, para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao mestrando José Harlen Albino Dantas, que contribuiu e muito para a realização deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural.

Aos colegas de graduação, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 – Introdução	06
2 – Objetivos	07
2.1 – Geral	07
2.2 – Específicos	07
3 – Justificativa	08
4 – Estado da Arte	10
4.1 – O Gás Natural	10
4.1.1 – <i>Características e Propriedades</i>	11
4.1.2 – <i>Sistemas de Suprimento e Produção</i>	12
4.2 – Hidrocarbonetos Clorados	12
4.2.1 – <i>Reações de Cloração em Alifáticos</i>	13
4.2.1.1 – Cloração por Substituição	13
4.2.1.2 – Cloração por Adição	14
4.2.1.3 – Hidrocloração	15
4.2.1.4 – Dehidrocloração	15
4.2.1.5 – Clorínólise	16
4.2.1.6 – Oxicloração	17
4.3 – Cloreto de Metila	17
4.3.1 – <i>Fabricação</i>	18
4.3.1.1 – A Cloração do Metano	18
4.3.2 – <i>Toxicidade</i>	19
4.4 – O Catalisador	20
4.4.1 – <i>Propriedades Fundamentais</i>	22
4.4.1.1 – O Catalisador Diminui a Energia de Ativação	22
4.4.1.2 – Tipos de Catalisadores	23
4.5 – Catalisadores Heterogêneos	23
4.5.1 – <i>Função do Suporte</i>	24
4.5.2 – <i>Incorporação do Catalisador ao Suporte</i>	24
4.5.2.1 – Impregnação	25
4.5.2.2 – Precipitação	25
4.5.2.3 – Co-precipitação	25
4.5.2.4 – Mistura Mecânica	25
4.5.2.5 – Adsorção em Fase Vapor	26
4.5.2.6 – Adsorção em Fase Líquida	26
4.5.3 – <i>Promotores</i>	26
4.6 – Caracterização	26
4.6.1 – <i>Distribuição e Tamanho do Poro</i>	27
4.6.2 – <i>Método BET</i>	28
4.6.3 – <i>Difração de Raios x</i>	29
4.6.4 – <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	30
5 – Materiais e Metodologia	32
5.1 – Materiais	32
5.1.1 – <i>Reagentes Químicos</i>	32
5.1.2 – <i>Equipamentos</i>	32
5.2 – Metodologia	32
5.2.1 – <i>Preparação dos Catalisadores</i>	32

5.2.2 – Dispositivo Utilizado para a Impregnação dos Promotores	34
5.2.3 – Dispositivo Utilizado para Calcinar e Clorar os Catalisadores	34
5.2.4 – Análises	36
5.2.4.1 – Análise Termogravimétrica	36
5.2.4.2 – Análise Térmica Diferencial	36
5.2.4.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios x	36
6 – Resultados e Discussões	37
6.1 – Caracterização dos Catalisadores	37
6.1.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)	37
6.1.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	40
6.1.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios x (EDX)	43
7 – Conclusões	46
8 – Bibliografia	48
9 – Anexo Relatório de Estágio Supervisionado.....	49

1. Introdução

O estudo dos catalisadores, de seu mecanismo de ação, da cinética das reações catalíticas e do projeto de reatores catalíticos é um dos instrumentos básicos para o desenvolvimento dos processos químicos industriais. Neste trabalho, a síntese, a caracterização e as propriedades dos catalisadores e suporte são parâmetros fundamentais para aplicação em reações modelo, tais como a reação de oxicloração catalítica do gás natural.

A cloração do metano tem se apresentado como um processo de importância econômica considerável na indústria petroquímica. As rotas de produção de clorometanos tradicionais são baseadas em processos térmicos, fotoquímicos e catalíticos. A tecnologia que envolve o processo térmico leva a produtos de baixa pureza e requer um excelente controle de temperatura para prevenir a pirólise do hidrocarboneto. Por outro lado, os processos fotoquímicos e catalíticos apresentam-se economicamente viáveis para produções em pequena ou média escala.

A produção de MVC a partir do gás natural envolve várias etapas da reação, justificando o uso de diferentes tipos de catalisadores. Por esta razão, a presente pesquisa tem como objetivo minimizar o número dessas etapas e sintetizar, se possível, um único catalisador que permita obter o MVC diretamente do gás natural.

Este trabalho visa à síntese e caracterização de catalisadores para fins de processos de oxicloração catalítica do metano para a produção do monocloreto de metila e MVC, utilizando, para tanto, os catalisadores de cloreto de cobre, cloreto de potássio e cloreto de lantânio suportado em sílica.

A caracterização dos catalisadores será feita por TGA, DTA e espectrometria de fluorescência de raios X (EDX). É importante verificar, com as análises de TGA e DTA se na temperatura em que irá ser realizada a reação (350 à 450 oC), existirá perigo de perdas de massa dos constituintes do catalisador ou se haverá possibilidade de mudanças de fase ou mesmo de cristalinidade desse sólido. As análises de EDX permitirá investigar e comprovar o teor de metal presente no suporte catalítico, calculado e impregnado previamente na síntese do catalisador.

2. Objetivos

2.1– Geral

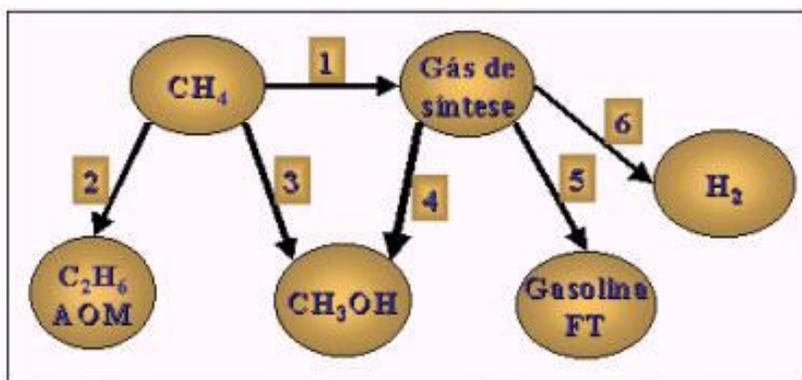
Sintetizar catalisadores seletivos para fins de utilização na reação de oxicloração do gás natural visando a formação de produtos tais como: clorometano, 1,2 dicloroetano e monocloreto de vinila.

2.2– Específicos

- ❖ Aproveitamento e valorização do gás natural, matéria prima abundante em nossa região;
- ❖ Sintetizar catalisadores para a reação de oxicloração com adição de promotores;
- ❖ Caracterizar o catalisador para fins de verificação da perda de massa dos constituintes presentes bem como verificar o teor do metal impregnado no suporte;
- ❖ Minimizar o número de etapas da reação com a síntese de novos catalisadores envolvendo a combinação dos catalisadores individuais utilizados nas etapas elementares da reação;
- ❖ Comparar a performance dos catalisadores sintetizados com catalisadores comerciais;
- ❖ Entender, através do processo reacional, a interação existente, entre a fase gasosa e os elementos que constituem o catalisador.

3. Justificativa

O gás natural possui o metano como principal componente ($\% \text{CH}_4 > 80\%$). As grandes reservas de gás encontradas no mundo, fazem dele uma imensa fonte energética e fornecedor de matéria prima na industria petroquímica. O aproveitamento do gás natural é limitado pelo transporte, onde o mercado de consumo às vezes se encontra longe do centro de produção. Outra desvantagem é a estabilidade química do CH_4 que faz difícil seu aproveitamento direto como reagente químico.



Atualmente o metano é convertido à gasolina e a outros produtos (CH_3OH , H_2) passando por uma etapa intermédia de severa oxidação, formando uma mistura de CO e H_2 chamado gás de síntese.

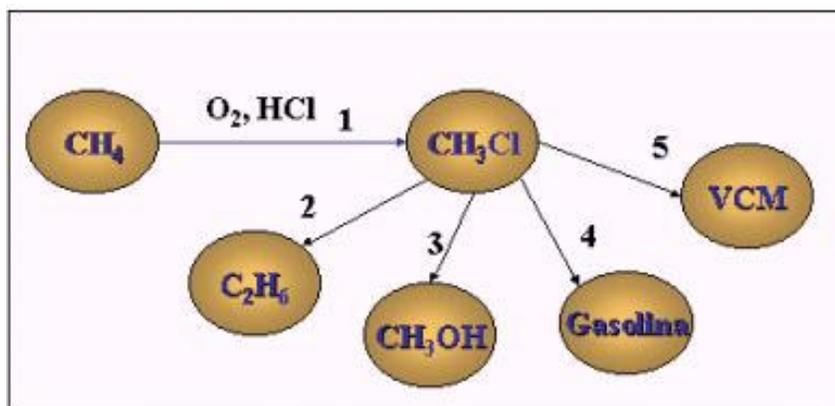
Esta rota é atualmente utilizada industrialmente na obtenção de gasolina sintética (SASOL) e nas unidades de produção de CH_3OH no mundo. O problema desta tecnologia é o enorme consumo energético para degradar a molécula de metano até CO para logo voltar a regenerar o radical metila. A Figura 01 apresenta os produtos obtidos seguindo esta rota.

Uma alternativa é a rota de cloração, partindo de metano para obter clorometano, ver a Figura 02. O cloro é muito reativo logrando ativar a molécula de metano. Os

clorometanos obtidos podem reagir numa segunda etapa para obter hidrocarbonetos mais pesados (etano).

Além disso, a European Vinyl Corporation há desenvolvido um processo para obtenção de MVC ou VCM (cloreto de vinila monômero) a partir de etano em uma única etapa tendo uma planta piloto com uma produção de 1,000 mt/ano ¹.

O projeto tenta juntar ambas tecnologias, a obtenção de etano via oxicloração de metano e a formação de VCM via etano para produzir VCM a partir de metano.



1. Menor energia de ativação que conversão de metano
- 2, 3, 4, 5, rotas possíveis ainda não usadas.

Figura 2. Aproveitamento do gás natural por a rota do cloração

4. Estado da Arte

4.1 – O gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso.

A natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório.

O gás natural é dividido em duas categorias: associado, Figura 03 e não-associado Figura 4. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Nesse caso só se justifica comercialmente produzir o gás, pois a quantidade de óleo é muito pequena para um possível aproveitamento.

Figura 03 - Gás associado.

Figura 04 - Gás não associado.

A composição do gás natural pode variar de campo para campo pelo fato de ele estar associado ou não associado ao óleo e de ter sido processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menos

proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. A tabela 01 apresenta composições típicas na forma como é produzido e depois processado numa UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).

Tabela 01. Representação das composições típicas do gás natural.

Substância	Associado	Não Associado	Processado
Metano	81,57	85,48	88,56
Etano	9,17	8,16	9,17
Propano	5,13	3,06	0,42
i – Butano	0,94	0,47	
n – Butano	1,45	0,85	
i – Pentano	0,26	0,20	
n – Pentano	0,30	0,24	
Hexano	0,15	0,21	
Heptano e Superiores	0,12	0,06	
Nitrogênio	0,52	0,53	1,20
Dióxido de Carbono	0,39	0,54	0,65
Total	100,00	100,00	100,00

4.1.1 – Características e propriedades

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, compostos a base de enxofre são adicionados ao gás para lhe conferir um cheiro marcante e facilitar, portanto, a sua identificação quando estiver vazando. Por já estar no estado gasoso o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, além de promover, também, melhores rendimentos de reação.

Tabela 02. Propriedades físico-químicas do gás natural.

Propriedades	Média
Poder Calorífico Superior (kcal/Nm ³)	9,958
Poder Calorífico Inferior (kcal/Nm ³)	8,993
Densidade Relativa (ar=1)	0,602
Massa Molecular Aparente (g/mol)	17,367
Relação Gás / Ar (m ³ /m ³)	19,96
Velocidade de Chama (cm/seg)	49,400
Limite de Inflamabilidade Superior(% gás no ar)	14,900
Limite de Inflamabilidade inferior(% gás no ar)	4,800

4.1.2 – Sistema de Suprimento e Produção:

Nos tempos atuais, o gás natural consumido no país provém totalmente das jazidas nacionais, estando em fase de implantação a importação de gás da Bolívia. Um serviço de suprimento de gás natural pode ser dividido nas seguintes atividades interligadas: exploração, produção, processamento, transporte e distribuição.

As reservas provadas são da ordem de 225 bilhões de metros cúbicos, nas quais se destacam os Estados do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Amazonas. Para complementar a produção nacional, viabilizou-se a importação da Bolívia e Argentina.

Na produção, o gás passa inicialmente por vasos separadores que retiram a água, os hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas (pó, produtos de corrosão e outros). Se estiver contaminado por compostos de enxofre, o gás é enviado para unidades de dessulfurização para a retirada dos contaminantes. Na próxima fase uma parte do gás é utilizada no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como re-injeção e gás “lift”, os quais, tem o objetivo de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório.

A produção pode ocorrer em áreas de difícil acesso, distantes dos grandes centros de consumo. Este motivo torna a produção e o transporte as etapas mais críticas do sistema. O próximo passo é a chegada do gás nas unidades industriais, conhecidas como UPGN (Unidades de Processamento de Gás Natural).

Nesta fase ele será desidratado e fracionado, gerando as seguintes correntes: metano e etano (que formam o gás processado ou residual); propano e butano (que formam o GLP - gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5+ ou gasolina natural.

4.2 – Hidrocarbonetos clorados

A cloração de hidrocarbonetos produz vários produtos químicos, intermediários e solventes clorados que são largamente utilizados no mercado. Dentre os principais hidrocarbonetos clorados, pode-se destacar o clorometano (cloreto de metila), o diclorometano (cloreto de metileno), o triclorometano (clorofórmio) e o tetraclorometano (tetracloro de carbono), hidrocarbonetos clorados que fazem parte do escopo desta dissertação.

A cloração excessiva de hidrocarbonetos produz uma sucessão de líquidos e/ou sólidos com um aumento da inflamabilidade, densidade, viscosidade, bem como um aumento da solubilidade para vários materiais orgânicos e inorgânicos. Outras propriedades físicas como o calor específico, constante dielétrica e solubilidade em água diminuem com o aumento do substituinte cloro.

Todos os hidrocarbonetos clorados são susceptíveis a pirólise a altas temperaturas, na qual há a liberação de ácido clorídrico. Muitos hidrocarbonetos clorados reagem prontamente com o alumínio, característica que resulta na corrosão de vasos de alumínio quando estes estocam solventes clorados.

4.2.1 – Reações de cloração em alifáticos

4.2.1.1 – Cloração por substituição

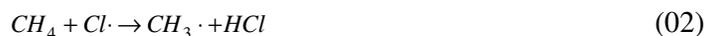
A substituição do átomo de hidrogênio pelo de cloro é um importante processo comercial de cloração. A cloração de pentano pela Sharples Solvent Corporation em 1929 é conhecido como o primeiro processo comercial de cloração por substituição na indústria. A Chemische Fabrik Griesheim Electron na Alemanha iniciou a produção de tetracloreto de carbono a partir do metano.

Para este tipo de processo, os radicais livres de cloro necessários para a reação de substituição podem ser obtidos por meios térmicos, fotoquímicos e químicos. O método térmico requer uma temperatura de no mínimo 250°C para iniciar a decomposição das moléculas do cloro gasoso em radicais livres de cloro. Como esta reação é fortemente exotérmica o seu controle de temperatura por diluição ou resfriamento é difícil, embora reatores adiabáticos sejam normalmente usados nos processos industriais. A cloração térmica é barata e menos sensível a inibição que os processos fotoquímicos que utilizam lâmpadas de mercúrio como fonte de luz ultravioleta para fornecer um comprimento de onda de 300 – 500 nm. A cloração do metano fornece todos os quatro possíveis derivados clorados: cloreto de metila, cloreto de metileno, clorofórmio e o tetracloreto de carbono. As reações envolvidas neste mecanismo em cadeia são as seguintes:

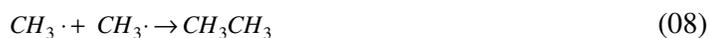
Reação de iniciação:



Reações de propagação:



Reações de terminação:

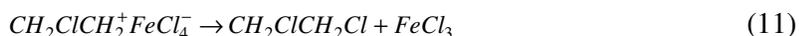
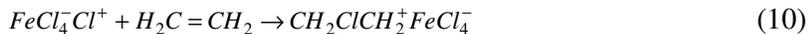


Os átomos de cloro obtidos a partir da dissociação de moléculas de cloro através de processos químicos, térmicos ou fotoquímicos iniciam o processo reacional com o metano para formar o ácido clorídrico e o radical livre metil. O radical metil reage com uma molécula de cloro não dissociada para formar o cloreto de metila e um novo radical livre de cloro necessário para dar continuidade à reação. Os outros compostos clorados são gerados de forma semelhante. A terminação da cadeia deve se proceder de várias maneiras, como se observa nas Equações 06, 07 e 08.

4.2.1.2 – Cloração por adição

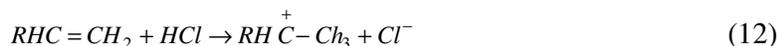
A cloração de olefinas como o etileno pela adição de cloro é um importante processo comercial e pode ser realizada com um processo catalítico em fase vapor ou fase líquida. A reação pode ser influenciada pela presença da luz, pelos aspectos de projeto do reator e por inibidores, como, por exemplo, o oxigênio. O mecanismo da adição iônica pode ser maximizado pela adição de um ácido de Lewis, por exemplo, o cloreto férrico. Um processo comercial típico para a preparação de 1,2-dicloroetano é a

cloração do etileno na presença de cloreto férrico a uma faixa de temperatura de 40 – 50°C é mostrado nas Equações 09, 10 e 11 a seguir.



4.2.1.3 – Hidrocloração

A hidrocloração consiste na adição de um cloreto de hidrogênio à cadeia carbônica. Um exemplo deste tipo de processo é a hidrocloração de alquenos na ausência de peróxidos que conduz o sistema a um mecanismo de substituição eletrofílica. A orientação do substituinte está de acordo com a regra de Markovnikov na qual o átomo de hidrogênio se liga ao lado da dupla ligação que resulta no íon carbônio mais estável. Este processo ocorre em dois estágios, o primeiro é a formação de um íon carbônio intermediário, como mostrado na Equação 12. O segundo, é a adição do íon cloro, Equação 13, que completa o mecanismo da hidrocloração.



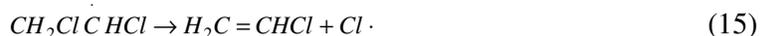
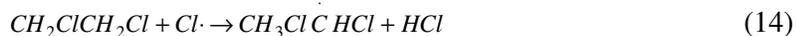
A hidrocloração de olefinas é uma reação fracamente exotérmica com calores de reação variando de 4 a 21 kJ/mol.

4.2.1.4 – Dehidrocloração

Este foi o método utilizado pioneiramente para a produção comercial de cloreto de vinila a partir do 1,2–dicloroetano. A dehidrocloração térmica do 1,2–dicloroetano ocorre entre 350 – 515°C e através de um mecanismo de radical livre em cadeia. A reação é acelerada por iniciadores de radicais como o cloro e retardada ou inibida por olefinas e álcoois. O uso de carvão ativado impregnado por cloreto de bário permite a operação de craqueamento se realizar a uma temperatura de 200 – 350°C. A maior parte

do cloreto de vinila produzido industrialmente é feita pelo craqueamento térmico não catalítico do 1,2-dicloroetano.

A adição de pequenas quantidades do agente de cloração, como o cloro, promove a dehidrocloração em fase gasosa que resulta na perda do cloreto de hidrogênio e a formação de dupla ligação. A dehidrocloração do 1,2-dicloroetano na presença de cloro é mostrada através das equações 14 e 15.

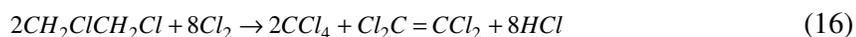


4.2.1.5 – Clorinólise

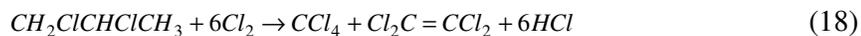
A reação de hidrocarbonetos C_2 e C_3 com excesso de cloro a altas temperaturas pode quebrar as ligações C-C dos hidrocarbonetos e formar, com isso, derivados clorados de cadeia curta. Um processo industrial muito conhecido que envolve esta técnica é a cloração térmica do propano e de hidrocarbonetos clorados para a produção do tetracloreto de carbono e o tetracloroetileno com o ácido clorídrico como o subproduto. O rendimento da reação pode ser fortemente influenciado pelo controle da corrente de reciclo que desloca a conversão do equilíbrio, ou seja, o reciclo de tetracloreto de carbono aumenta a conversão do tetracloroetileno.

Reações típicas usando 1,2-dicloroetano ou 1,2-dicloropropano para a produção do tetracloreto de carbono e o tetracloroetileno através da reação de clorinólise é mostrado nas Equações 16, 17 e 18. A remoção contínua do tetracloroetileno e o reciclo do tetracloreto de carbono pode resultar em uma produção livre de tetracloreto de carbono.

A partir do 1,2-dicloroetano:



A partir do 1,2-dicloropropano:



4.2.1.6 – Oxicloração

Este tipo de processo consiste na combinação do cloreto de hidrogênio, um hidrocarboneto e oxigênio na presença de um catalisador a base de cloreto de cobre.

Rasching desenvolveu o primeiro processo de oxicloração a nível industrial em 1928 para produzir clorobenzeno que foi, em seguida, hidrolisado a fenol.

O primeiro processo de oxicloração em larga escala para a produção comercial de cloreto de vinila foi colocado em funcionamento em 1958 pela The Dow Chemical Company. Esta planta, empregando um reator de leito fixo contendo um catalisador de cloreto cúprico suportado em um material ativo produziu 1,2-dicloroetano a partir de etileno. A alta temperatura envolvida na reação foi moderada pelo uso de um diluente apropriado. Em uma reação de oxicloração típica, as correntes de gases pré-aquecidas a uma temperatura de 180 – 200°C são alimentadas em uma reator de leito fixo ou fluidizado contendo cloreto de cobre impregnado em alumina ativada.

4.3 – Cloreto de metila

O cloreto de metila (clorometano, monoclorometano), CH_3Cl , na temperatura e pressão ambientes é um gás incolor e com odor moderado. Milhões de quilogramas de cloreto de metila são produzidos naturalmente todos os dias, principalmente nos oceanos. Cloreto de metila é manipulado comercialmente como líquido. Ele é miscível principalmente em solventes orgânicos e somente levemente solúvel em água. O líquido seco é estável e não corrosivo, entretanto, na presença de umidade, o líquido se decompõe lentamente, e tornando-se corrosivos a metais, particularmente alumínio, zinco e magnésio. O cloreto de metila gasoso é moderadamente inflamável. A exposição prolongada a altas concentrações do vapor pode produzir efeitos tóxicos severos. O cloreto de metila é usado principalmente na fabricação de silicones, borracha sintética, como agente metilante e, como aplicação secundária, como extratante e refrigerante.

Cloreto de metila impuro foi preparado inicialmente em laboratório em 1835 por Dumas e Peligot, que aqueceu o espírito da madeira, ou seja, álcool de metila cru, com uma mistura de ácido sulfúrico e sal comum. Uma das primeiras preparações de cloreto de metila puro foi, provavelmente, produzido por Groves em 1874. Groves passou cloreto de hidrogênio por uma solução de cloreto de zinco álcool de metila cru.

4.3.1 – Fabricação

Os dois principais processos para a produção industrial do cloreto de metila são as reações de cloreto de hidrogênio com metanol e a cloração do metano. Diversas variantes em ambos processos são usados. A cloração do metano produz outros hidrocarbonetos clorados em quantidades substanciais e, em certas condições, o cloreto de metila pode não ser o principal produto. Em virtude dos co-produtos, ou seja, o cloreto de metileno, o clorofórmio e o tetracloreto de carbono serem importantes comercialmente como o cloreto de hidrogênio, a cloração do metano pode ser considerada como um processo de produtos múltiplos. A reação do cloreto de hidrogênio e metanol produz cloreto de metila como principal produto e pequenas quantidades de dimetil éter como único subproduto.

O cloreto de hidrogênio normalmente é o fator determinante na melhor rota para a produção do cloreto de metila. O processo de cloração produz HCl enquanto que o processo de hidrocloração consome HCl. A separação do metano não reagido e o cloreto de hidrogênio dos produtos na reação de cloração é mais fácil e, frequentemente, feito pela absorção do HCl em água. Se há um uso suficientemente grande para o HCl aquoso, este processo pode ser decisivo para viabilização da produção do cloreto de metila através da cloração de metano em escala industrial.

4.3.1.1 – A cloração do metano

O metano pode ser clorado termicamente, fotoquimicamente ou cataliticamente. A cloração térmica, método mais difícil, deve ser realizada na ausência de luz ou catalisador. Este tipo de processo é caracterizado por uma reação em cadeia de radicais livres limitada pela presença de oxigênio e outros inibidores de radicais livres. O primeiro estágio da reação é a dissociação térmica das moléculas de cloro. Esta dissociação ocorre suficientemente rápida na temperatura de 400 a 500°C. Os átomos de cloro reagem com o metano para formar o cloreto de hidrogênio e um radical metila. O radical metila reage com uma molécula de cloro para formar cloreto de metila e outro átomo de cloro que pode continuar a reação. A matéria prima do metano pode ser o gás natural, o gás oriundo do coque ou da refinaria.

O processo catalítico para a cloração do metano tem sido realizado em um sistema ternário de cloretos cúpricos, cuproso e de potássio a 425-500°C e em um leito fluidizado. Este método produz uma mistura de produtos de cloreto de metila, e outros

hidrocarbonetos clorados de maior comprimento de cadeia. A técnica de McBee-Hass de cloração a alta temperatura controlada pode ser usado para variar as razões de clorometanos no produto final. A alta seletividade do cloreto de metila pode ser obtida cataliticamente.

No processo fotoquímico, o mecanismo de reação para a cloração do metano tem sido estabelecido por diversos autores, tais como: Goldfinger *et al* (1958), Eckling *et al.* (1960), Bell *et al.* (1977) e Cabrera *et al* (1991) dentre outros. Através dos estudos destes cientistas, foi descoberto que, depois de ativadas pela radiação ultravioleta, as moléculas de cloro iniciam uma reação em cadeia. Os átomos de cloro e os radicais livres orgânicos são as espécies propagadoras da reação e, devido ao aparecimento de compostos policlorados, muitas reações de terminação são possíveis. Um mecanismo simplificado proposto por Cabrera *et al* (1991) propõe uma seqüência de 22 reações para este mecanismo em cadeia. Além disso, estes estudos mostraram conclusivamente que em relação a maioria das condições práticas das energias de radiação e tempos de residências médios, uma aproximação em estado estacionário microscópico ou local para intermediários altamente ativos pode ser aplicado, assim, como a cloração catalítica do metano pode fornecer uma alta seletividade para o cloreto de metila, o processo fotoquímico também pode apresentar tal característica.

4.3.2 – Toxicidade

Cloreto de metila é uma das mais tóxicas substâncias da família dos hidrocarbonetos clorados. A demora do aparecimento dos sintomas é uma das características da exposição ao cloreto de metila. Os sinais e sintomas da intoxicação só são observados após várias horas depois da exposição à substância e devem se tornar progressivamente piores em poucos dias antes que ocorre uma melhora ou a morte. Exposições repetidas a baixa concentração ocasiona danos ao sistema nervoso central e, menos freqüentemente, ao fígado, rins, medula óssea e sistema cardiovascular. A intoxicação do cloreto de metila causa dor de cabeça, visão borrada, perda de coordenação, morosidade, depressão e ansiedade. Exames de sangue e de urina de rotina não tem valor diagnóstico. A inalação excessiva do cloreto de metila produz danos miocárdio. Exposições diárias a 500 ppm são extremamente danosos, até mesmo por um período de duas semanas ou menos.

4.4 – O catalisador

A velocidade das reações pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias, que não entram na estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática as fermentações alcoólica e acética.

Durante a idade média, o mesmo conceito aparece, como o da pedra filosofal, que teria o poder de transformar todos os materiais em ouro pelo simples toque. Estes são conceitos puramente filosóficos.

Berzelius, em 1836, dedicou um capítulo de seus anais sob o título de: “algumas idéias sobre uma força ativa na formação de compostos orgânicos na natureza viva, mas até então não notada”. De uma forma mais simplificada, a definição fornecida por Berzelius pode ser escrita da seguinte forma: “Estes materiais de propriedades surpreendentes, chamados de catalisadores, podem acelerar uma determinada reação ou ainda, retardar, no caso de catalisadores negativos, uma reação.”

Berzelius levantou, ainda, a questão sobre a equivalência do efeito catalítico ao efeito de aumento de temperatura da seletividade dos catalisadores e orientação da reação química por meio de catalisadores. Ele foi além, introduzindo também o conceito de catálise como existente nos organismos vivos, fato que se provou totalmente certo.

Reconheceu-se logo que deviam intervir fenômenos de adsorção, explicados e estudados principalmente por Languimir, no ano de 1916, e, posteriormente, por Freudlich (1923) e Taylor (1934).

Verificou-se que a superfície interna do catalisador devia ter papel importante no seu desempenho, porém não existiam métodos reprodutíveis de sua medida.

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um método baseado na determinação da adsorção do nitrogênio na sua temperatura de liquefação, que permite a determinação da área superficial dos catalisadores com grande precisão e reprodutibilidade. Este fato foi considerado como o maior avanço no estudo dos fenômenos catalíticos.

A descoberta de novas técnicas analíticas, espectroscopia de emissão e absorção, cromatografia de gás, emprego de radioisótopos, permitiu que um grande número de mecanismos de processos catalíticos fosse desvendado.

Há duas amplas classes de catalisadores: aqueles que operam com sistemas biológicos, a uma temperatura próxima à da ambiente, e os catalisadores sintéticos, que operam em alta temperatura.

Os catalisadores biológicos, chamados de enzimas, são encontrados em qualquer lugar no mundo bioquímico e nas criaturas vivas.

Os catalisadores sintéticos, a maioria é sólido, geralmente objetivam provocar a ruptura de uma ligação em alta temperatura ou a síntese de materiais. Estas reações desenvolvem um papel importante em muitos processos industriais. Estima-se que bem mais de 50% de todos os produtos químicos produzidos hoje em dia sejam feitos com o uso de catalisadores.

Para explicar a ação de catalisadores, pode-se pensar que as moléculas dos reagentes são, de certa forma, modificadas, energizadas ou afetadas para formar intermediários nas regiões próximas à superfície do catalisador. Várias teorias têm sido propostas para explicar os detalhes desta ação. Em uma teoria, o intermediário é visto como uma associação de uma molécula de reagente com uma região da superfície; em outras palavras, as moléculas são, de algum modo, presas à superfície. Em uma outra teoria, imagina-se que as moléculas se movam em direção à atmosfera próxima da superfície e que fiquem sob a influência de forças da superfície. Sob este ponto de vista, as moléculas estão ainda móveis, porém são modificadas. Na terceira teoria, imagina-se que um complexo ativo, um radical livre, seja formado na superfície do catalisador. Esse radical livre retorna então à corrente principal de gás e inicia uma cadeia de reações com as moléculas recém-chegadas, antes de serem finalmente destruídos. Em contraste com as duas primeiras teorias, que consideram que a reação ocorre na vizinhança da superfície, esta teoria vê a superfície do catalisador como simplesmente um gerador de radicais livres, com a reação ocorrendo no corpo principal do gás.

Sob a ótica da teoria do estado de transição, o catalisador reduz a barreira de energia potencial sobre a qual os reagentes têm de passar para formar os produtos. Esta diminuição na barreira de energia é mostrada na Figura 05. (Leven Spiel)

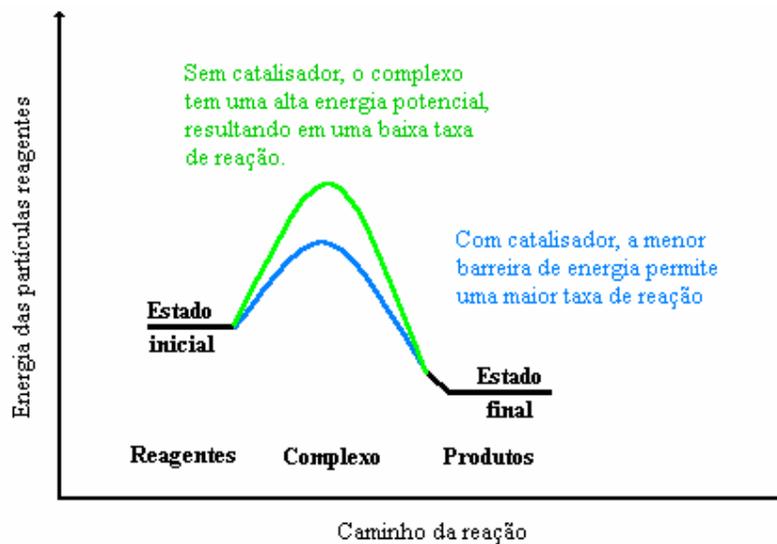


Figura 05 - Representação da ação de um catalisador.

4.4.1 – Propriedades fundamentais

Uma série de propriedades fundamentais e que torna os catalisadores extremamente importantes para a indústria são mencionados e discutidos nos itens a seguir:

4.4.1.2 – O catalisador diminui a energia de ativação

A velocidade de uma reação química do tipo:



É dada pela seguinte lei da taxa:

$$-r_A = kC_A \quad (21)$$

Onde, k é constante cinética de reação que é definida por Arrhenius como sendo:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (22)$$

Onde A é o fator pré-exponencial de Arrhenius e E_A é a energia de ativação.

Para a mesma reação, quanto mais um catalisador diminuir a energia de ativação melhor ele será. Nota-se que uma diminuição da energia de ativação é equivalente a uma diminuição da temperatura de reação, desde que as condições termodinâmicas o permitam. A título de ilustração, apresenta-se a seguir, na Tabela 03 valores de energia de ativação para a reação catalítica e para a reação térmica.

Tabela 03. Energia de ativação para processos térmicos e catalíticos.

Reação	Catalisador	Energia de Ativação (kcal/mol)	
		Reação catalítica	Reação térmica
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Au	25	44
$2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	Au	29	58,5

4.4.1.2 – Tipos de catalisadores

A primeira classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Neste caso, temos:

a) *Catalisadores sem superfície definida*: são constituídos de um gás, um líquido, geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico;

b) *Catalisadores com superfície definida*: são sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental, característica da sua atividade;

c) *Homogêneo*: quando o catalisador e o substrato formam uma única fase;

d) *Heterogêneo*: quando o catalisador e o substrato formam sistemas di ou poli-fásicos.

4.5 – Catalisadores heterogêneos

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, possuir uma atividade longa e se, por qualquer fenômeno, perde-la, ser possível restaura-la ao nível inicial, por meio de uma reação química facilmente exequível.

Dos catalisadores industriais, somente alguma minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, apresenta, em sua estrutura, outros constituintes, em pequenas concentrações, que ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Outros catalisadores são depositados sobre materiais inertes (suportes) que lhes conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permite uma distribuição uniforme de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato.

Em outros casos, o suporte pode ser escolhido devido a suas propriedades como dissipador de calor.

De uma forma mais técnica, podemos definir o suporte como sendo um material que constitui, normalmente, a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade catalítica considerada.

4.5.1 – Função do suporte

A função principal do suporte é servir de base ou estrutura para o composto catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis do suporte são discutidos a seguir:

- a) Produzir maior área exposta para o agente ativo, portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área superficial. Em alguns casos, o constituinte é adsorvido na superfície numa camada monomolecular;
- b) Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim, a sua sinterização e conseqüentemente perda de atividade;
- c) Dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sinterizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade.

4.5.2 – Incorporação do catalisador ao suporte

Existem diversas técnicas para incorporar o catalisador ao suporte, as mais utilizadas são descritas sucintamente a seguir:

4.5.2.1 – Impregnação

Consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, com o objetivo de decompor o sal, depositando, assim, o catalisador em toda a superfície do suporte.

O suporte poderá ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho.

A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias, porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser insolubilizado por calcinação.

A técnica da impregnação, apesar de muito empregada, tem como principal desvantagem produzir materiais não uniformes, devido à migração durante a evaporação do material que estava dentro do poro para a superfície. Com o objetivo de minimizar este fenômeno, a secagem deve ser feita a baixa temperatura (60 – 80°C).

4.5.2.2 – Precipitação

Envolve a impregnação do material, seguida da precipitação do íon ou íons de interesse com um agente conveniente. A seguir, ou outros constituintes da reação são lavados, se necessário, e o material é secado e calcinado.

4.5.2.3 – Co-precipitação

É uma técnica muito empregada, de ótimos resultados, e é levada a efeito co-precipitando o catalisador e o suporte ao mesmo tempo.

Por este processo, geralmente, o produto calcinado é constituído por uma grade mista.

4.5.2.4 – Mistura mecânica

Em alguns casos, quando existe dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador, estes podem ser misturados mecanicamente com o suporte ou com os sais que são empregados na sua preparação.

Geralmente a mistura é feita com sais hidratados em presença de muito pouca água. O grau de dispersão obtido não é muito alto.

4.5.2.5 – Adsorção em fase vapor

Raramente usada, é, porém, empregada quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil.

4.5.2.6 – Adsorção em fase líquida

Quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução, a adsorção em fase líquida pode ser usada como meio de introduzir o catalisador sobre a sua superfície.

Esse método ocorre juntamente com a impregnação, para as zeólitas sintéticas.

4.5.3 – Promotores

Promotor ou ativador é definido como sendo uma substância que possui uma baixa ou nenhuma atividade, porém, adicionada em pequenas proporções ao catalisador, na sua preparação ou no seu sistema catalítico, acarreta uma melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele.

Quando o mecanismo de ação do promotor é conhecido e dependendo deste, o promotor pode ser chamado de iniciador de cadeia.

4.6 – Caracterização

A catálise é um fenômeno complexo que possui diversas variáveis importantes que a influenciam. Para estudar os fenômenos catalíticos se faz cogente entender os princípios e os fatores que envolvem a atividade catalítica. Para tanto, existem métodos que, inicialmente empregados para o estudo de superfícies modelo, estão sendo aplicados às análises de superfícies complexas encontradas das técnicas de catálise heterogênea.

Dois tipos de técnicas de caracterização são discutidas sucintamente aqui: *A Caracterização Física* e *A caracterização Físico-Química*. O primeiro tipo refere-se à determinação da área superficial total e da distribuição do tamanho dos poros. A área superficial é importante na determinação do contato entre o agente catalítico e os reagentes. A porosidade é importante no controle do transporte do agente catalítico para dentro do suporte durante a preparação do catalisador, bem como o transporte dos

reagentes e dos produtos entre o centro da fase fluida e os sítios ativos durante a reação. Desde que a área superficial e o volume do poro sejam relacionados, um balanço entre estas duas variáveis é o fator chave para o projeto do catalisador.

Outras variáveis importantes na caracterização de catalisadores suportados são a área do componente catalítico ativo e a distribuição do tamanho dos cristais da fase ativa. Muitas reações são sensíveis ao tamanho do cristal. Vários fatores estão envolvidos na sensibilidade da estrutura. A ocorrência de uma fase cristalina particular, a relação entre as extremidades, a estrutura da superfície e a estabilidade de sua crosta podem todos depender do tamanho dos cristais.

Apesar destes métodos serem velhos conhecidos da ciência, os seus desenvolvimentos para as análises químicas de superfícies é mais recente. Com os conhecimentos dos princípios de operação, capacidades e limitações dos métodos de análise de superfície, a interpretação do fenômeno catalítico tornar-se-á conseqüentemente mais adequada. Em última instância, estes novos conhecimentos do comportamento químico das superfícies darão suporte para novas pesquisas e o projeto de novos catalisadores, sendo de suma importância o conhecimento de sua composição e de sua superfície para um perfeito entendimento de seu mecanismo de reação química.

A distribuição do material catalítico pode ser uma variável chave na performance do catalisador. Leves mudanças no procedimento durante a preparação do catalisador devem introduzir mudanças significantes na distribuição do material catalítico dentro dos grãos do suporte.

4.6.1 – Distribuição e Tamanho do Poro

A distribuição dos tamanhos dos poros é uma das características importantes dos catalisadores suportados desde que seja relacionada com o valor do coeficiente de transferência de massa efetivo podendo afetar a atividade, a seletividade e a taxa de desativação. Os grãos dos catalisadores possuem uma estrutura de poros muito complexa que apresenta uma larga distribuição de tamanhos. Poros entre 10 e 100 Å são considerados como microporos, aqueles entre 1000 Å e 10 µm são chamados de macroporos, e aqueles que estão na faixa intermediária de tamanho são chamados de mesoporos. Os microporos são normalmente característica da porosidade do suporte, enquanto que macroporos podem ter sido originados a partir dos espaços interfaciais

criados durante a formação do grão. O material que exhibe ambos os poros é definido como tendo uma distribuição bimodal de poros.

Uma estimativa da média dos tamanhos dos poros pode ser obtida a partir da consideração de que todos os poros são partículas cilíndricas indivisíveis de comprimento L e raio r_p uniforme, então:

$$\frac{\text{Superfície do Poro}}{\text{Volume do Poro}} = \frac{S}{V_p} = \frac{2\pi r_p L}{\pi r_p^2 L} = \frac{2}{r_p}$$

ou

$$r_p = \frac{2V_p}{S}$$

aonde V_p é o volume total do poro e S a sua área superficial total.

Para materiais que apresentam uma distribuição de poros não uniformes, se faz necessário saber o volume de cada poro. A derivação da curva do volume do poro com respeito ao raio resulta na distribuição dos tamanhos dos poros. Os dois métodos mais comuns neste tipo de determinação são o BJH, baseado no uso de isotermas de absorção, e o porosímetro.

4.6.2 – Método BET para Medição da Área Superficial

Muitas isotermas de adsorção física exibem formas que são inconsistentes com a teoria da isoterma de Langmuir que se baseia em uma única camada para a realização da adsorção e dessorção. Brunauer, Emmett e Teller (BET-1938) propuseram uma explicação baseada na consideração da existência de várias camadas para a adsorção. O modelo BET postula também a homogeneidade da superfície e a não interação entre as espécies adsorvidas. A forma mais comum da isoterma de adsorção BET também assume que um infinito número de camadas pode ser adsorvido. O resultado da linearização da isoterma de BET tem a seguinte forma:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

aonde V_{ads} é o volume em STP ocupado pelas moléculas adsorvidas em uma dada pressão P , V_m é o volume correspondente à cobertura da monocamada, C é uma constante, e P_0 é a pressão de vapor de saturação do adsorbato sobre uma superfície plana. Uma curva de $P/V_{ads}(P_0 - P)$ versus P/P_0 é uma linha com inclinação $S = (C - 1)/V_m C$ e interceptação em $I = 1/V_m C$. conhecendo-se S e I pode-se calcular V_m e, portanto, o número de moléculas gasosas adsorvidas na monocamada que, quando

multiplicada pela área da seção reta transversal do adsorbato, resulta na área superficial total do sólido.

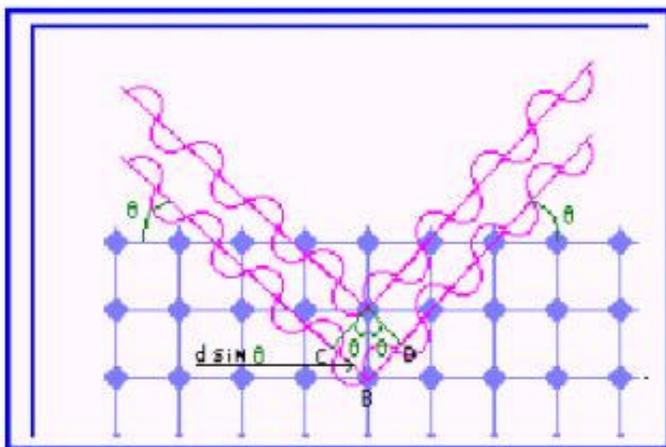
Os experimentos mais comuns usados para medição da isoterma BET são:

- Um aparato estático volumétrico clássico usado por Emmett, no qual a pressão associada com um aumento do volume de gás é medida;
- Uma recirculação num sistema de fluxo em batelada com o hélio sendo o diluente;
- Um sistema de fluxo dinâmico num cromatógrafo com pulso.

4.6.3 – Difração de Raios x

Os raios x têm sido usados freqüentemente nos trabalhos catalíticos para a determinação do tamanho dos cristais e na obtenção de informações da estrutura cristalográfica.

Bragg usou uma analogia a respeito da reflexão para explicar a difração de raios x. A figura 06 mostra alguns raios x monocromático com um comprimento de onda λ irradiados diretamente sobre duas superfícies planas de um cristal.



A irradiação refletida, ou seja, difundida, e associada ao comprimento de onda também é mostrado. Se os raios refletidos estão em fase, a diferença de rota entre os dois comprimentos de onda incidente é: $CB + BD = 2d \cdot \sin\theta$ e deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda, que é: $2d \cdot \sin\theta = N \cdot \lambda$

A equação acima, conhecida como Lei de Bragg, relaciona o espaço d dos cristais com o ângulo de incidência e o comprimento de onda dos raios x incididos. N é

conhecido como a ordem de reflexão. A equação anterior indica que medindo a intensidade da difração incidida como função do ângulo de incidência, tem-se uma difração padrão que é característica de cada estrutura cristalográfica. Tal medição, que constitui um dos muitos métodos de análise de XRD, é mais facilmente obtido com um difratômetro de raios x.

Um difratômetro de raios x consiste em uma mesa circular com uma fonte de raios x estacionária e um detector móvel localizado na circunferência da mesa com uma amostra colocada no centro da mesma. O detector se movimenta gravando a intensidade da irradiação refletida como função do ângulo de incidência 2θ . Uma aplicação simples de XRD é o uso de seus modelos para identificar várias fases existentes em um material. Os modelos de difração para pó podem ser encontrados no “Powder Diffraction File Search Manual” (Berry, 1975).

4.6.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

O uso mais comum da microscopia eletrônica (electron microscopy – EM) em catálise é a medição da distribuição dos tamanhos dos cristais bem como a morfologia dos materiais ativos suportados ou não suportados. Portanto, a nova microscopia eletrônica analítica, que combina a EM com análises espectroscópicas, também revela informações sobre a natureza química dos cristais. Para entender as possibilidades do EM é necessário ter um conhecimento base sobre esta técnica. Um resumo detalhado está presente em vários livros texto (Heidenreich, 1964; Hawkes, 1972) e em diversos artigos (Beer 1980; Schmidt et al., 1982).

A microscopia eletrônica difere da microscopia ótica no fato de termos, no primeiro, elétrons irradiados no lugar de luzes, e lentes eletromagnéticas no lugar de lentes óticas. O uso de irradiação eletrônica melhora a resolução do microscópio, que é proporcional ao comprimento de onda da irradiação incidente. De acordo com (Heidenreich, 1964), temos:

$$x = 0,6C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

onde x é a resolução, ou seja, o tamanho mínimo que o microscópio pode distinguir, e C_s é a aberração esférica da irradiação incidida. A relação acima mostra a vantagem de usar a irradiação eletrônica ($\lambda = 0,5$ a 10 \AA) ao invés de irradiação de luzes ($\lambda = 4000$ a 7000 \AA).

Dois modelos básicos são usados com o EM: Microscopia de Transmissão Eletrônica (Transmission Electron Microscopy – TEM) e Microscopia Eletrônica de Decomposição (Scanning Electron Microscopy – SEM). Há ainda um modelo híbrido que é a microscopia Eletrônica de Transmissão e Decomposição (STEM). A figura 07 mostra um esquema com os vários modelos e os componentes envolvendo cada caso.

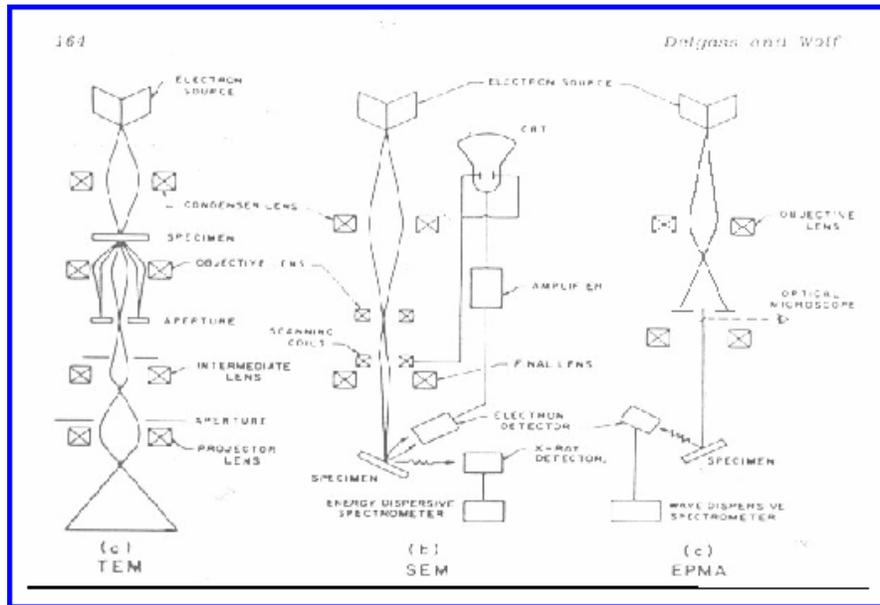


Figura 07 – Esquema de (a) microscópio eletrônico de transmissão (TEM), (b) microscópio eletrônico de decomposição (SEM) e (c) microanalisador por sonda de elétrons (EPMA).

No TEM, a irradiação eletrônica, gerada pelo aquecimento de um filamento, passa através de dois eletrodos uma lente condensante. Deste modo, raios paralelos colidem com a espécie aonde eles são difundidos como variação espacial do índice de refração. Os raios difundidos, em um mesmo ponto da amostra, são trazidos para o mesmo ponto da imagem formada pelas lentes objetivas. O efeito global é equivalente à transmissão dos elétrons primários através da amostra. Os elétrons são também difratados produzindo raios que estão ligeiramente fora do ângulo de dos raios formados pela transmissão eletrônica. Desde modo, pela seleção da abertura, pode-se obter uma imagem transmitida (campo luminoso) ou difratada (campo escuro). Um microscópio eletrônico convencional opera em 100kV, com um vácuo de 10^{-5} a 10^{-6} torr, e é capaz de obter uma resolução de 4,5 Å e magnitude de 300.000. Já um microscópio eletrônico de alta resolução é capaz de atingir uma resolução de 2,5 Å com uma magnitude de 800.000 até 1.000.000.

5. Materiais e Metodologia

5.1 – Materiais

5.1.1 – Reagentes químicos

Cloro gasoso, ácido clorídrico, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, hidróxido de amônio, sulfato de cobre, cloreto de lantânio, cloreto de potássio e sílica gel.

5.1.2 – Equipamentos

- Rotâmetro para medição de fluxo gasoso;
- Misturador de gases;
- Medidores de pressão;
- Controlador e indicador digital de temperatura;
- Termopar;
- Reator de leito de lama;
- Forno tubular para aquecimento do reator;
- Válvula de amostragem de gás;
- Rotavapor;
- Bomba de vácuo;
- Estufa;
- Sistema de filtração à vácuo;

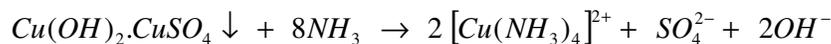
5.2 – Metodologia

5.2.1 – Preparação dos catalisadores

Visando a oxicloração do gás natural, foram preparados catalisadores do tipo cobre suportado em sílica, pelo método de impregnação. Foi utilizado como precursor o sulfato de cobre complexado com a adição de NH_3OH para obter o tetramino de cobre de acordo com a reação a seguir:



Com adição de NH_3OH , o pH do meio foi elevado ao valor 10, obtendo o complexo a seguir:

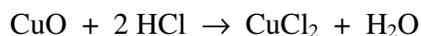


Em seguida foi feita a impregnação do complexo na sílica mantendo o pH da mistura (complexo + sílica) aproximado a 10. Sucessivamente foram feitas três lavagem com uma solução de pH=10 (NH₃OH diluído) durante 20 minutos cada uma, para remover o íon sulfato presente no catalisador.

O catalisador foi submetido à secagem a 100 °C durante 18 horas, calcinado a 600 °C, com objetivo de evaporar a amônia presente no meio, obtendo-se assim, o óxido de cobre suportado em sílica, ou seja, CuO/SiO₂.

Visando eliminar o oxigênio bem como adicionar o Cl₂ ao CuO/SiO₂, este foi submetido a uma atmosfera de HCl gasoso resultando o CuCl₂/SiO₂.

A reação de desoxidação em atmosfera clorada pode ser representada pela reação:



Nos catalisadores utilizamos KCl e LaCl₃ como promotores para a avaliação da atividade catalítica. Vimos na literatura que a presença de KCl e LaCl₃ aumenta a atividade catalítica e favorece a regeneração do catalisador. Cuidados devem ser tomados para não adicionar quantidades excessivas de KCl e LaCl₃ pois os mesmos poderão causar um efeito negativo na atividade e estabilidade do catalisador.

Para síntese do catalisador Cu/SiO₂, foi atendida a seguinte metodologia:

1. Dissolução (num Becker sob agitação) de 17,47g de CuSO₄.5H₂O à 99,5% em 500 mL de água deionizada;
2. Adição de 40 ml de uma solução de NH₄OH (5N) até o pH = 10 (formação de um precipitado com coloração azul intensa - mistura I);
3. Pesagem de 31g de sílica (SiO₂) e adição à 300 ml de uma solução de NH₄OH em pH = 10 (mistura II) e repouso por 1 hora;
4. Mistura I + mistura II (sempre a pH = 10), sob agitação por 30 min, seguido de repouso por 18 horas;
5. Filtração à vácuo;
6. Lavagens (3 no total) com uma solução de NH₄OH em pH=10, durante 20 minutos cada uma, para remover o íon sulfato presente no catalisador.

7. Secagem a 100°C;
8. Calcinação a 600°C durante 1 hora com um fluxo de O₂ de 50ml/mim ;
9. Divisão da massa do catalisador em 9 (nove) recipientes;
10. Impregnação dos promotores KCl e LaCl₃;
11. Calcinação a 600° durante 2 horas.
12. Por último foi feita a cloração dos catalisadores com a temperatura do forno regulada em 50° C e com uma vazão de HCl de 25ml/mim durante 30 mim.

5.2.2 – Dispositivo utilizado para a impregnação dos Promotores

Para impregnação dos promotores KCl e LaCl₃ foi utilizado um aparelho denominado rotavapor. Nesse aparelho foram adicionados bolas de porcelana (melhorar o contato dos promotores com o catalisador e conseqüentemente a impregnação) e adaptado uma bureta (para medição do volume a ser adicionado dos promotores), conforme representado na Figura 8.

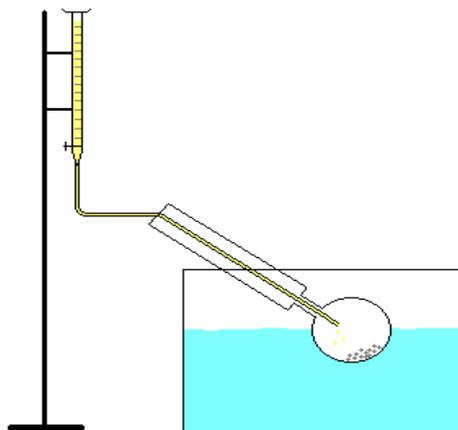
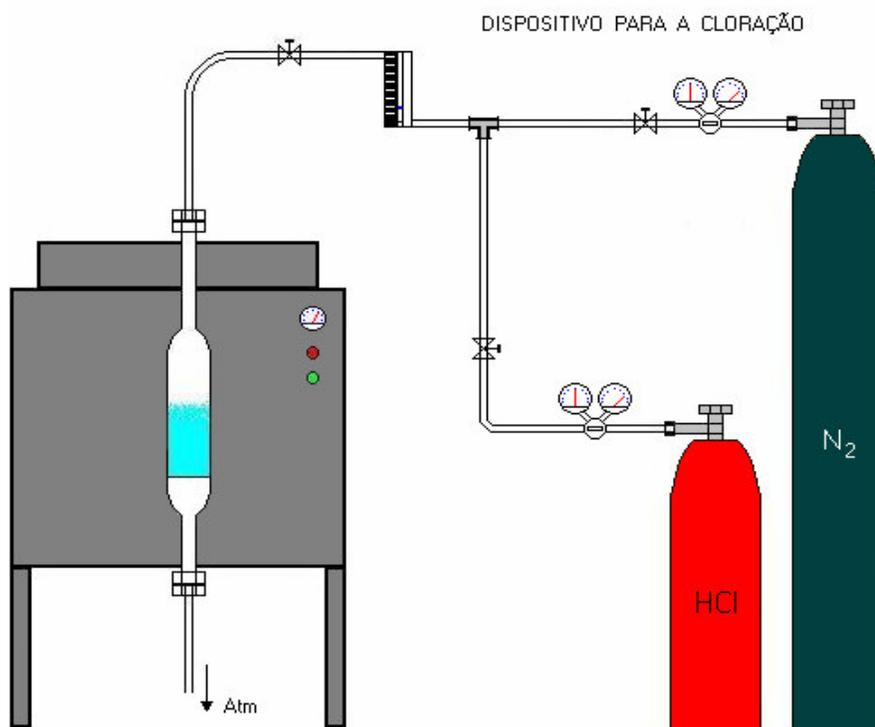
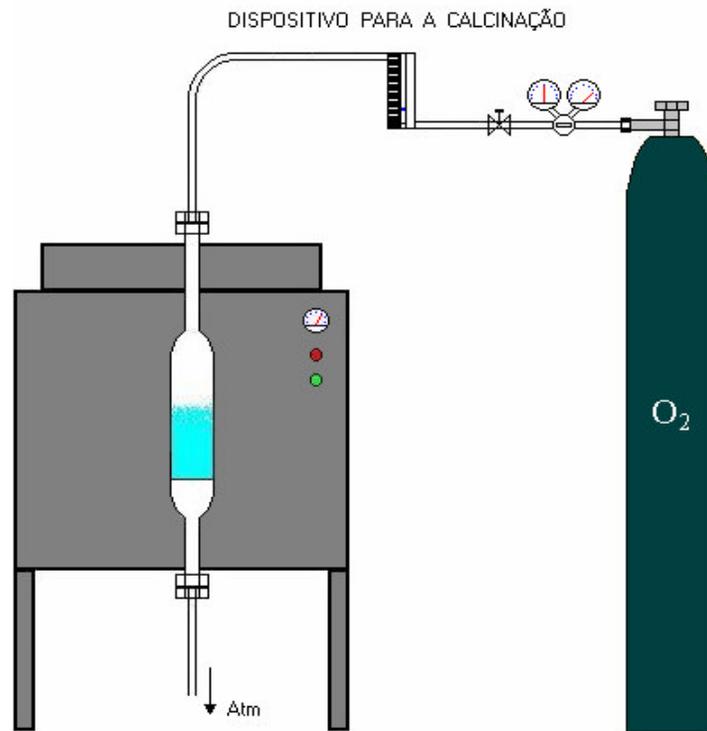


Figura 08 – Dispositivo para a impregnação dos promotores.

5.2.3 – Dispositivo utilizado para a calcinar e clorar os catalisadores

No processo de calcinação e cloração do catalisador, é utilizado um tubo de vidro, tipo ampola, contendo em seu interior uma placa porosa para fins de sustentação do catalisador e distribuição da fase gasosa (HCl). O tubo contendo o catalisador é aquecido por um forno com controle de temperatura (Figuras 09 e 10). Após eliminar com N₂, todo o oxigênio presente no tubo, a fase gasosa (HCl), estocada inicialmente

em um cilindro, passa através do tubo, clorando assim o catalisador. Finalmente, o catalisador é conduzido para fins de caracterização.



Figuras 09 e 10 – Dispositivos para a calcinação e cloração.

5.2.4 – Análises

5.2.4.1 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Trata-se de uma técnica onde se pode acompanhar a variação de massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia a temperatura .

A análise foi feita numa balança termogravimétrica TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 303 a 1173 K, razão de aquecimento de 10 K min⁻¹, sob fluxo de 30 cm³.min⁻¹ de ar sintético, com massa de amostra variando entre 20-30 mg de sólido. Os resultados são apresentados no capítulo 6.

5.2.4.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

É uma técnica pela qual podem ser acompanhadas as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado. Com aquecimento constante, qualquer transição ou qualquer reação termicamente induzida na amostra será registrada como um pico ou uma depressão na linha que, de outro modo, seria uma reta.

A análise foi feita no mesmo equipamento e condições que na análise termogravimétrica no módulo DTA50. Os resultados são apresentados no capítulo 6.

5.2.4.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios x

A fluorescência de raios x (XRF) utiliza sinais de raios x para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios x característicos (fluorescentes) possibilitando qualitativamente a determinação dos elementos que estão presentes na amostra.

A análise foi feita num equipamento da SHIMADZU, modelo EDX-700 utilizado para a determinação de Na – U (Z=11 a 92). Os resultados podem ser vistos no capítulo 6.

6. Resultados e Discussões

6.1 – Caracterização dos catalisadores

A seguir, serão apresentados os resultados experimentais referentes às caracterizações dos catalisadores sintetizados para fins de serem utilizados na reação de oxicloração do gás natural, especificamente, o metano. Todos os ensaios de impregnação foram feitos com o precursor sulfato de cobre suportado em sílica gel, grau 59, fornecida pela empresa GRACE Davison- Columbia Maryland.

Tabela 4 – Catalisadores para oxicloração suportados em sílica.

Catalisador	Cu %	K/Cu (molar)
CuO/SiO ₂	10	0
CuCl ₂ /SiO ₂	10	0
CuOKCl/SiO ₂	10	1
CuCl ₂ KCl/SiO ₂	10	1

Os resultados de TGA DTA apresentados nas Figuras 10 à 17 referem-se aos catalisadores sintetizados na Tabela 4, em presença do cloreto de potássio e dos íons Cl₂, respectivamente, sendo fixado o teor de cobre (10 %) e variado a razão mássica do potássio.

6.1.1 – Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados foram obtidos em balança termogravimétrica TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050, com aquecimento de 303 a 1173 K, razão de aquecimento de 10 K min⁻¹, sob fluxo de 30 cm³.min⁻¹ de ar sintético, com massa de amostra variando entre 20-30 mg de sólido.

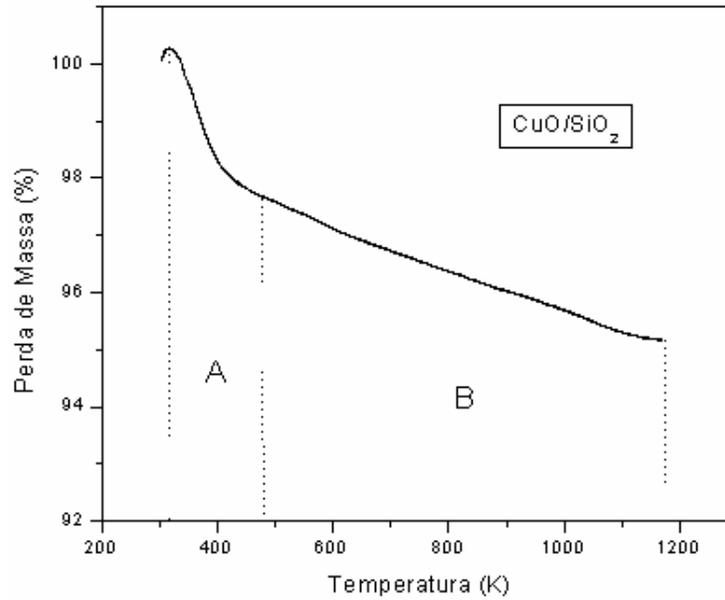


Figura 10 – Curva termogravimétrica do CuO/SiO_2

Observa-se na Figura 10 duas regiões distintas. Na primeira região (A) entre 300 - 490 K, há uma variação de massa referente à perda de água adsorvida no material. Na região B acima de 490 K, a perda de massa refere-se a liberação de impurezas, por exemplo, íons sulfato.

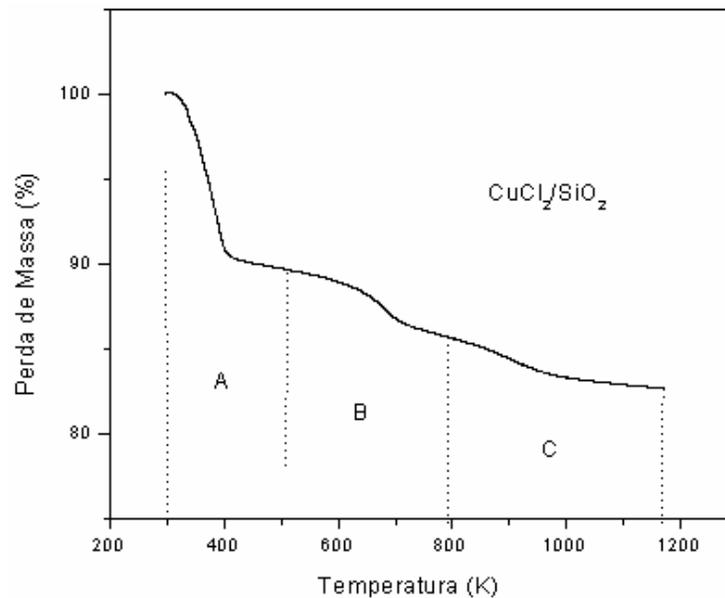


Figura 11 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$.

Na Figura 11, observam-se três regiões distintas, a região A (300 – 520 K) representa uma perda de massa devido à água adsorvida presente no material e a eliminação de parte do cloro, deixando o cobre carregado positivamente. A região B (520 – 800 K) corresponde à perda de massa do restante do cloro, deixando o cobre como Cu^{2+} que reage com o oxigênio do ar sintético ficando na forma de óxido de cobre e na região C (800 – 1173 K), similarmente ao ocorrido na amostra anterior, evidencia a presença de impurezas.

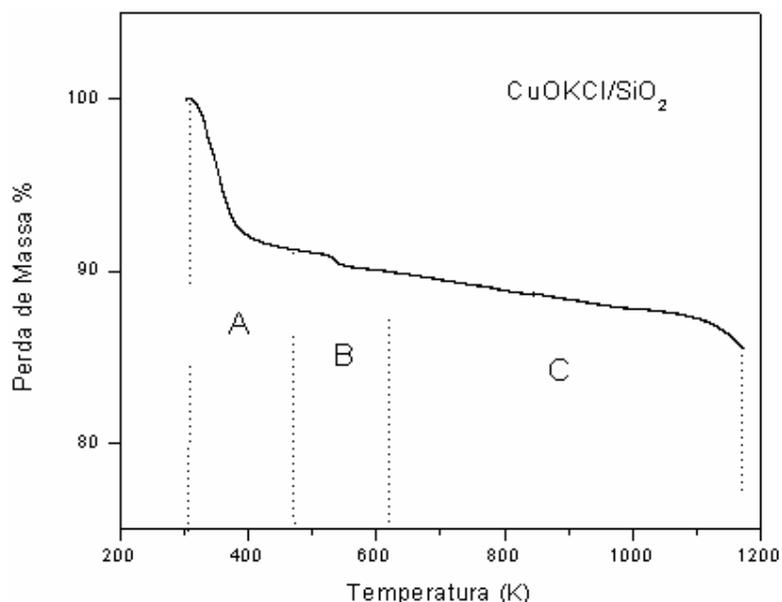


Figura 12 – Análise termogravimétrica do CuOKCl/SiO_2 .

Neste catalisador, observa-se uma variação de massa semelhante ao apresentado pelo primeiro catalisador (CuO/SiO_2). Portanto, na região A (300 – 490 K) atribui-se a perda de água adsorvida no catalisador. Na região B (490 – 630 K) e na região C (630 – 1173 K), observa-se um comportamento semelhante ao mostrado na Figura 11. No entanto, a inclinação da curva na parte final do termograma sugere que o cloro tem sua temperatura de saída aumentada. Para ter-se a certeza desta afirmação, teria que serem realizadas novas análises termogravimétricas nas mesmas condições até a temperatura de 1273 K.

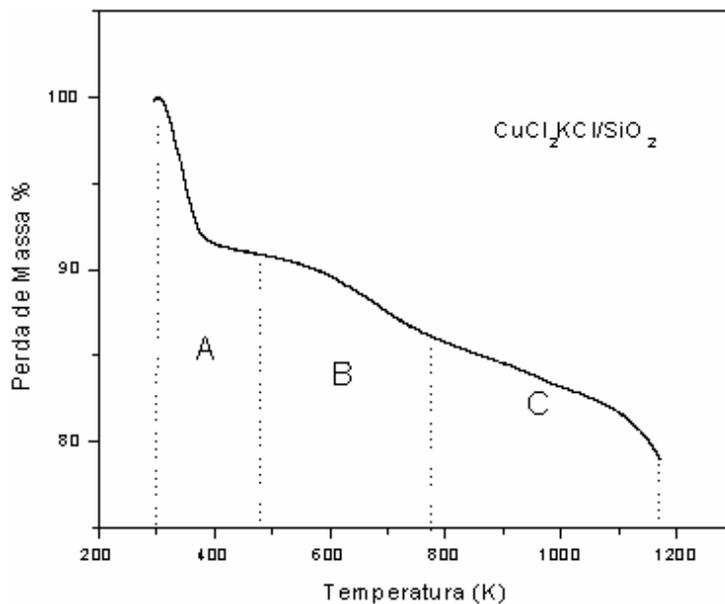


Figura 13 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl}_2\text{KCl/SiO}_2$.

A Figura 13, apresenta um comportamento bastante semelhante ao mostrado pelo catalisador CuOKCl/SiO_2 (Figura 12). Neste caso pode-se observar que a região A apresenta uma perda de massa maior, fato este esperado por que, neste caso, há uma maior quantidade de cloro presente no material.

6.1.2 – Análise térmica diferencial (DTA)

Os resultados da análise diferencial foram obtidos no mesmo equipamento e condições que na análise termogravimétrica no módulo DTA50.

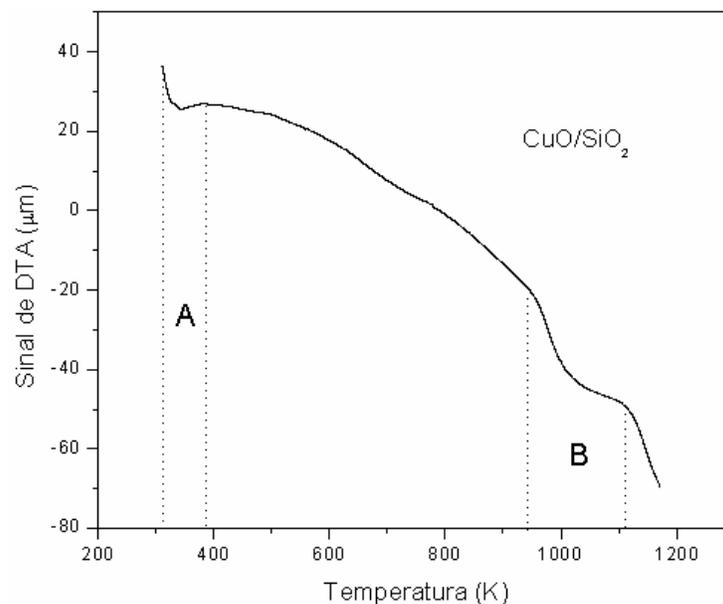


Figura 14 – Análise térmica diferencial do CuO/SiO₂.

Na Figura 14, observam-se dois eventos que concordam com as afirmações feitas anteriormente a respeito dos resultados da TG, ou seja, na região A, há uma variação de sinal provocada pela perda de água adsorvida no material e na região B pode ser observado próximo de 1000 K uma pequena variação da linha de base provocada, possivelmente, por uma mudança de cristalinidade do material.

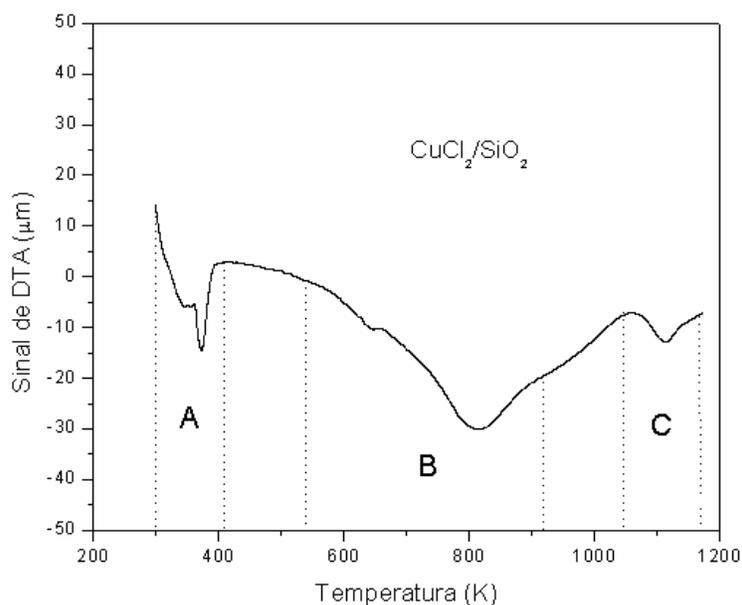


Figura 15 – Análise térmica diferencial do CuCl₂/SiO₂.

Nesta Figura 15, A presença do cloro muda sistematicamente a forma da curva, quando comparada à Figura 14. Nesta, observam-se três regiões, a primeira e a segunda corresponde com os eventos discutidos na Figura 11 e a região C condiz com a liberação de impurezas e mudança na estrutura cristalina do material.

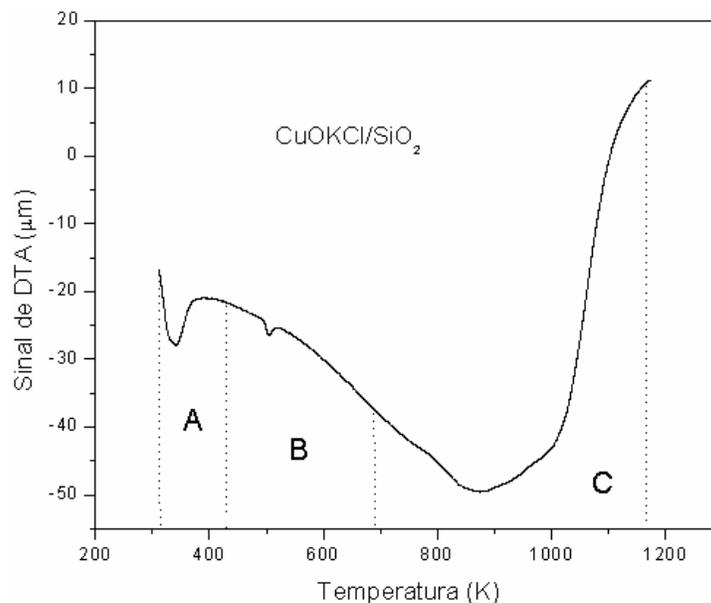


Figura 16 – Análise térmica diferencial do CuOKCl/SiO₂.

Na Figura 16, observam-se três regiões distintas. A primeira corresponde a perda de água adsorvida; o segundo evento é atribuído ao desprendimento dos átomos de cloro do composto salino; a terceira região apresenta um início da liberação das impurezas que não foi concretizada pela interrupção da análise.

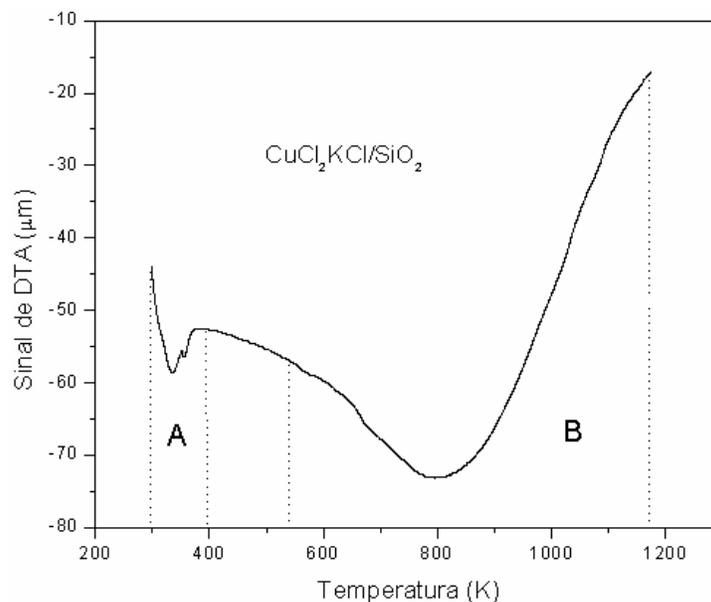


Figura 17 – Análise térmica diferencial do $\text{CuCl}_2\text{KCl/SiO}_2$.

A Figura 17 mostra que a primeira região indica dois picos que correspondem aos dois primeiros eventos apresentados na Figura 13. A região B, corresponde aos eventos discutidos nas regiões B e C da Figura 13. Como pode se observar este catalisador apresenta muita semelhança nas curvas de DTA com aquele apresentado na Figura 16 (CuOKCl/SiO_2).

6.1.3 – Espectrometria de Fluorescência de Raios x (EDX)

Os resultados das amostras analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X (EDX) foram obtidos num equipamento da SHIMADZU, modelo EDX-700 utilizando dois canais; 1º canal de Na – Sc e o segundo de Ti – U. Os resultados são mostrados nas tabelas 5 a 8, na forma de óxidos dos elementos que constituem o catalisador.

➤ EDX para o catalisador CuO/SiO_2

Tabela 5. Percentual dos elementos que constituem o catalisador CuO/SiO_2

Análise	Resultado
SiO_2	87,787%
CuO	11,626%
SO_3	0,586%

Os catalisadores foram preparados com a finalidade de obtermos aproximadamente 10% de cobre, e podemos observar, segundo a tabela 5, que a análise por fluorescência indica a presença do metal cobre e com um percentual de aproximadamente 11,6% justificando a eficiência da técnica de síntese do catalisador ou do processo de impregnação.

➤ *EDX para o catalisador $CuCl_2/SiO_2$*

Tabela 6. Percentual dos elementos que constituem o catalisador $CuCl_2/SiO_2$

Análise	Resultado
SiO ₂	87,727%
CuO	10,469%
Cl	6,804%

Para o catalisador $CuCl_2/SiO_2$ o percentual de cobre indicado pela análise é mantida na ordem de 10 % e que o elemento cloro se faz presente no suporte com um percentual de 6,8 %. Este elemento é originado da fase gasosa clorada realizada no processo de impregnação.

➤ *EDX para o catalisador $CuOKCl/SiO_2$*

Tabela 7. Percentual dos elementos que constituem o catalisador $CuOKCl/SiO_2$

Análise	Resultado
SiO ₂	83,741%
CuO	10,018%
K ₂ O	3,204%
Cl	3,037%

Os resultados da tabela 7 indica a presença do potássio com um percentual de 3,2 % em razão da impregnação do promotor KCl .

➤ EDX para o catalisador $CuCl_2KCl/SiO_2$

Tabela 8. Percentual dos elementos que constituem o catalisador $CuCl_2KCl/SiO_2$

Análise	Resultado
SiO ₂	77,424%
Cl	10,078%
CuO	9,098%
K ₂ O	3,400%

Os resultados da Tabela 8 mostrando os diferentes elementos que constituem o catalisador $CuCl_2KCl/SiO_2$ (Cu, Cl, K e SiO₂) em diferentes percentuais. Mais uma vez é mantido o percentual de cobre da ordem de 10 % indicando a performance da metodologia de síntese do catalisador. Observa-se ainda que o percentual de cloro aumentou quando comparado com a Tabela 7, em razão da adição de cloro gasoso no processo de impregnação. As análises realizadas para o potássio, mostram em todos os ensaios, o percentual desse elemento encontra-se na faixa de 3,2 a 3,4 %.

7. Conclusões

A presente pesquisa teve como finalidade dar suporte a uma pesquisa desenvolvida por um aluno da ANP- PRH 14, intitulada “produção de clorometanos a partir da oxicloração catalítica do gás natural”, projeto este aprovado em Janeiro de 2002 pelo CNPq – CTPETRO- Edital 01.

Assim, o objetivo do trabalho consistiu na síntese e caracterização de catalisadores com e sem a presença de promotores, para fins de utilização em um reator bifásico para oxidação catalítica do metano visando à produção de clorometano. O catalisador sintetizado com o cloreto de cobre suportado em sílica, segundo a literatura, o mesmo é convencionalmente utilizado na produção do clorometano. A síntese de outros tipos de catalisadores, o qual fez parte do presente trabalho, como por exemplo, o cloreto de cobre dopado com cloreto de potássio, os óxidos puros de cobre e em presença também do cloreto de potássio, poderá constituir uma alternativa para ser usado nesses tipos de reações de oxicloração. Esses catalisadores também poderão ser testados também nas etapas posteriores visando a produção de 1,2 dicloroeteno e finalmente o MVC. O teste desses catalisadores no processo reacional permitirá conhecer o mecanismo das interações existentes entre a fase gasosa reagente e os elementos que constituem o catalisador. Uma vez que esta interação seja satisfatória em nível de atividade do catalisador, um desses elementos poderá ser utilizado em outras etapas reacionais do processo, com o objetivo de com outros elementos metálicos ou promotores que venham a ser estudado, possam juntos formar um único catalisador capaz de permitir a produção do MVC diretamente do gás natural.

Em termos da síntese e caracterização dos catalisadores os ensaios mostraram que as análises feitas por TGA e DTA permitem assegurar e tranquilizar que no processo reacional, na temperatura de operação, diversos elementos podem permanecer no catalisador, sem serem transformados, evaporados ou modificados em termos de cristalinidade. No processo de oxicloração do gás natural, que se pretende desenvolver na dissertação de mestrado do bolsista da ANP, como a reação poderá ocorrer em uma faixa de temperatura de 350 – 450 °C, os catalisadores sintetizados, segundo as análises, somente poderão correr perigo de perdas dos elementos metálicos ou mesmo dos promotores, em temperaturas a partir de 250 °C, como no catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$. O catalisador na forma de óxido, ou seja, o $\text{CuOKCl}/\text{SiO}_2$ tem a perda do elemento cloro a

partir de 430 °C. Isto mostra que para o processo, uma vez que o cloro seja um elemento importante como ativador da reação, é aconselhável que ele esteja juntamente com elementos na forma de óxidos (como o CuO) a fim de minimizar sua perda para o meio reacional, desagregando-o do suporte catalítico. Por outro lado, os resultados asseguram que para o catalisador CuOKCl/SiO₂ a reação deve-se processar até uma temperatura máxima de 430 °C. Os resultados também mostraram que o potássio bem como o cobre podem permanecer no suporte, na temperatura em que se deseja realizar a reação de oxicloração (350 – 450 °C) e que tem-se perda de massa relativa apenas a molécula de água.

As análises feitas por espectrofotometria de fluorescência de raios X são satisfatórias, uma vez que mostram o teor de metal presente no suporte catalítico, comprovando assim, a eficiência da técnica utilizada para síntese dos catalisadores. As análises mostraram realmente a presença dos principais elementos (cobre e lantânio) inseridos no suporte no ato da preparação. Ou seja, os cálculos foram baseados para fixar 10 % do cobre na sílica e este valor foi comprovado pelas análises de fluorescência. O potássio, na forma de óxido, esteve presente com um percentual de 3,2 à 3,4 %.

O trabalho assim permitiu desenvolver uma metodologia que permite impregnar e variar o teor de metais ou promotores na superfície do suporte catalítico visando o emprego desses catalisadores nas reações de oxicloração do gás natural.

8. Bibliografia

- ❖ Meissner, H.P. and Thode, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, 1951 vol.43, no.1, p. 129.
- ❖ Bakshi, Yu. M., Aglulin, A. G., Dmitrieva, M.P., and Gel'bshtein, A.I., *Kinet. Katal.*, 1977, vol. 18, no. 6, p. 1472.
- ❖ Nubel, P. O., et al, *United States Patent*, 1992, no 5,087,779.
- ❖ Lee, S. and Aris, R., *Catal. Rev.*, 1985, p. 207 – 340.
- ❖ *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 27(2), 207-304 (1985).
- ❖ *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 28(1), 13-88 (1986).
- ❖ *Catal. Rev. – Sci.Eng.*, 30(2), 249-280 (1988).
- ❖ Caprara, G., Montorsi, G., and Lo Vetere, G., *Chim. Ind. (Milan)*, 1986, vol. 50, no. 2, p. 200.
- ❖ SUBRAMANIAM, S., CHATTH, M. S. and PETERS, C. R., *J. Catalysis*, 69, 1991,235-245.
- ❖ G. Leofanti, M. Padovan, M. Garilli, D. Carmello, A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, G. Turnes Palomino, e C. Lamberti . Alumina-Supported Copper Chloride1. Characterization of Freshly Prepared Catalyst, *J Catal.* **189**, (2000) 91–104.
- ❖ Elizabetta Finocchio, Nicoleta Rossi, Guido Brusca, Mario Padovani, Giuseppe Leofasti, Barbara Cremashi, Diego Curmello; Characterization and catalytic activity of $\text{CuCl}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. *J. Catal.* **179** (1998), 606 – 618.
- ❖ Olah. Process for the manufacture of vinyl chloride. Patente US 4,737,594 (1998)
- ❖ Clegg et al. Oxychlorination process. US patent 5,763,710.

9. Anexo Relatório de Estágio Supervisionado

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP – PRH 14

Relatório de Estágio Supervisionado

CTGÁS – Centro de Tecnologias do Gás

Laboratório de Ensaios de Materiais

Ensaios de Materiais

Aluno: Josenilton Ferreira de Medeiros

Orientador: Prof. Dr. Gilson Gomes de Medeiros

Supervisores: Eng^o Nagib Francisco da Silva
Eng^o Francisco Antônio Vieira

Fevereiro /2003

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por ter me concedido o dom da vida e por iluminar todos os meus caminhos até o dia de hoje.

Ao meu pai José Maria de Medeiros por todos os ensinamentos transmitidos.

Aos meus avós Severino F. da Silva e Cícera G. da Silva, que me acolheram em sua residência.

À minha esposa Izabel Cavalcante da Silva que esteve sempre ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Marconi Ferreira de Medeiros por ter me ajudado no início da minha caminhada na UFRN.

Ao CTGÁS pela oportunidade do estágio.

A ANP pela bolsa de pesquisa que me foi concedida.

Aos Engenheiros Francisco Antônio Vieira e Nagib Francisco da Silva pela orientação, supervisão, apoio e esclarecimentos no decorrer de todo o estágio.

A todos os professores de quem eu tive o privilégio de ser aluno.

Aos meus companheiros de formatura.

Índice

1. Introdução	05
2. CTGÁS – Centro de Tecnologias do Gás	05
2.1. Localização	05
2.2. Histórico	05
2.3. Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA)	06
2.4. Laboratório de Ensaio de Materiais	06
2.4.1. Histórico/Objetivo	06
2.4.2. Equipamentos	07
2.4.3. Serviços	07
3. Fundamentação Teórica	13
3.1. Ensaio de Materiais	13
3.1.1. Análise Térmica	13
3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise	14
3.1.3. Difractometria de Raio-X	15
3.1.4. Espectrometria de Fluorescência de Raio-X	15
4. Atividades realizadas	17
4.1. Realização de ensaios em materiais cerâmicos	17
4.1.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)	17
4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	17
4.1.3. Difractometria de Raio-X (DRX)	18
4.1.4. Espectrometria de Fluorescência de Raio-X (EDX)	19
5. Conclusões	21
6. Bibliografia	22

Resumo

O presente relatório tem a finalidade de relatar as atividades desenvolvidas durante o estágio por *Josenilton Ferreira de Medeiros*, em cumprimento à disciplina de caráter obrigatório denominada DEQ330 – Estágio Supervisionado.

O estágio foi realizado no *Laboratório de Ensaios de Materiais - LEM*, pertencente à Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada do Centro de Tecnologia do Gás – CTGAS, no período de 18 de novembro de 2002 a 18 de fevereiro de 2003, tendo como professor-orientador o Prof. Gilson Gomes de Medeiros, do Departamento de Engenharia Química, e como supervisores de campo os pesquisadores do LEM – CTGAS, Engenheiros Mecânicos Nagib Francisco da Silva e Francisco Antônio Vieira.

1. Introdução

O estágio supervisionado foi realizado no Laboratório de Ensaios de Materiais, pertencente à Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada do Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS, no período de 18 de novembro de 2002 a 18 de fevereiro de 2003 (360 horas).

Durante este período, foram realizadas análises com materiais cerâmicos, tais como: análise térmica, difratometria de raio X, espectrometria de fluorescência de raio X, microscopia eletrônica de varredura e microanálise.

2. O CTGÁS – Centro de Tecnologias do Gás

2.1-Localização

O CTGÁS - Centro de Tecnologias do Gás - está localizada na avenida Capitão-Mor Gouveia, 1480 - Lagoa Nova - Natal/RN - Brasil.

2.2- Histórico

Em 29 de abril de 1999, foi criado o Centro de Tecnologias do Gás - CTGÁS, sediado em Natal, no Estado do Rio Grande do Norte. O CTGÁS é uma iniciativa conjunta do SENAI e da PETROBRÁS, e que conta também com o apoio e participação da Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Norte - FIERN e da Confederação Nacional da Indústria - CNI, além de um grande número de Instituições e Empresas que atuam no setor do gás natural.

O CTGÁS tem como objetivo constituir-se num Centro de Excelência para o atendimento das necessidades tecnológicas do mercado e garantir o desenvolvimento sustentado do país nas áreas de conhecimento relacionadas à energia, tendo como foco preferencial o gás natural e tecnologias de baixo impacto ambiental, de forma a contribuir no alcance das metas estratégicas estabelecidas pelos órgãos de governo para o planejamento energético nacional.

2.3- Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA)

Objetivo

Aumentar a competitividade das indústrias com a utilização do gás natural e maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todas as cadeias produtivas, criando diferenciais de competitividade auto-sustentáveis através do atendimento à demanda de mercado nacional em tecnologias do gás natural, com o desenvolvimento de projetos de pesquisa aplicada e transferência tecnológica, nas áreas de atuação do CTGAS.

Laboratórios

- Laboratório de Caracterização Química;
- Laboratório de Metrologia Dimensional, Pressão e Temperatura;
- Laboratório de Medição de Vazão de Gás;
- Laboratório de Combustão;
- Laboratório de Testes de Equipamentos;
- **Laboratório de Ensaios de Materiais;**
- Laboratório de Caracterização Líquida;
- Laboratório de Simulação Numérica;
- Laboratório de Processamento de Gás Natural.

2.4- Laboratório de Ensaios de Materiais

2.4.1- Histórico/Objetivo

Tendo como objetivo principal dar suporte ao esperado aumento da demanda de gás natural no país, o CTGÁS disponibilizou diversos laboratórios de serviços de ensaio e calibração, dentre os quais o Laboratório de Ensaios de Materiais, que desempenha papel fundamental para o atendimento de tais necessidades.

O Laboratório de Ensaios de Materiais do CTGÁS, financiado em parte pelo CTPETRO/FINEP, teve sua inauguração em março de 2002 e tem por finalidade prestar serviços na área de caracterização dos mais diversos tipos de materiais, desde a matéria-prima até o produto final.

2.4.2- Equipamentos

Dentre os principais equipamentos do Laboratório de Ensaaios de Materiais, tem-se:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);
- Difrátômetro de Raios X (DRX);
- Espectrômetro por Fluorescência de Raios X (EDX);
- Sistema de Análises Térmicas - DSC, DTA, TMA e TGA;
- Microscópio óptico e estereoscópio com captura de imagens;
- Máquina Universal de Ensaaios Mecânicos;
- Fornos Elétrico e a Gás;
- Moinhos Planetário e de Martelo;
- Extrusora.

2.4.3- Serviços

O Laboratório de Ensaaios de Materiais é destinado à prestação de serviços para os mais diferentes tipos de indústrias, preferencialmente para as indústrias que utilizam o gás natural como fonte de energia, estando capacitado a realizar diversas atividades acerca de caracterização de materiais, dentre as quais destaca-se:

✓ *Caracterização de Materiais Aplicados na Indústria Cerâmica*



Microscópio eletrônico de varredura

- Avaliação morfológica, topográfica e química de superfícies;
- Composição química da superfície de amostras sólidas;
- Análise de microconstituintes;
- Identificação de fases e microestruturas;
- Registro de imagens com aumento de até 340.000 vezes.

✓ *Classificação de minerais desconhecidos através de:*



Difratômetro de Raios – X

- Avaliação cristalográfica;
- Determinação do grau de cristalinidade de materiais;
- Identificação de fases.



Espectrômetro por Fluorescência de Raios – X

- Avaliação de águas residuais;
- Classificação de ligas metálicas;
- Determinação da composição de amostras para controle ambiental;
- Identificação qualitativa e determinação quantitativa da composição elementar de amostras sólidas e líquidas;
- Suporte à exploração mineralógica e geológica.

- ✓ *Determinação de Propriedades Mecânicas em blocos cerâmicos, telhas, tijolos e produtos metálicos, poliméricos e compósitos, através de:*



Máquina universal de ensaios mecânicos

- Ensaio de resistência à tração;
 - Ensaio de resistência à compressão;
 - Ensaio de resistência à flexão.
- ✓ *Análise metalográfica em materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos, compósitos etc., através de:*



Microscópio ótico e Esterioscópico

- Análise de imagens microestruturais
- Avaliação de distribuição de tamanho de grãos;
- Avaliação de homogeneidade de constituintes;
- Avaliação de porosidade.

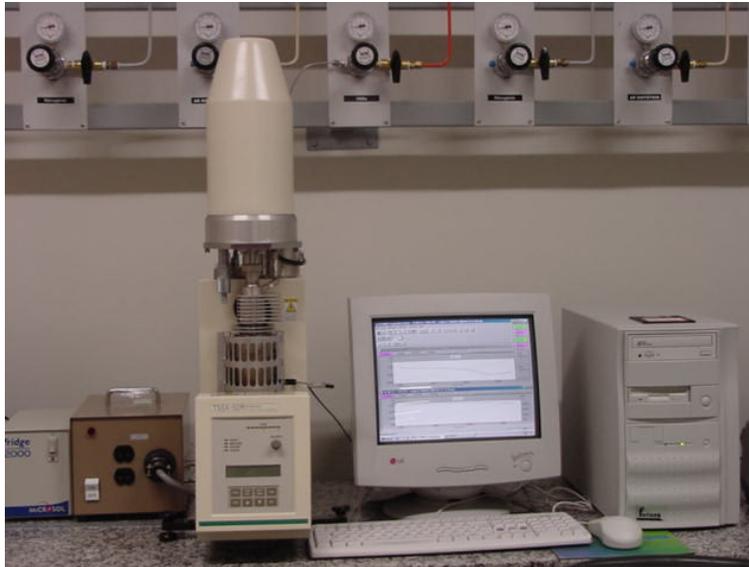
✓ *Sistema de análise térmica:*



Analisador Térmico Diferencial (DTA)



Analisador Termogravimétrico (TGA)



Analizador Termomecânico (TMA)



Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

- Determinação da variação de massa em função da variação programada de temperatura;
- Determinação da mudança de fase;
- Determinação do ponto de fusão;
- Determinação da variação da energia envolvida em transformações físicas e químicas;
- Determinação de parâmetros cinéticos de degradação;
- Determinação do teor de umidade.

3. Fundamentação Teórica

3.1- Ensaio de Materiais

3.1.1- Análise Térmica

Análise térmica é um termo atribuído a um conjunto de técnicas que tem um princípio comum: quando uma amostra analisada é aquecida ou resfriada segundo uma metodologia e ocorre uma variação de uma determinada propriedade física, esta é registrada e analisada de acordo com o método empregado e análise desejada.

As análises térmicas mais freqüentes na caracterização das transições térmicas são:

- **Análise termogravimétrica (TGA)**

Trata-se de uma técnica onde se pode acompanhar a massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia sua temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante).

- **Análise térmica diferencial (DTA)**

É uma técnica pela qual podem ser acompanhadas as transições de fase ou reações químicas por observação do calor absorvido ou liberado. Com aquecimento constante, qualquer transição ou qualquer reação termicamente induzida na amostra será registrada como um pico ou uma depressão na linha que, de outro modo, seria uma reta.

- **Análise termomecânica (TMA)**

A técnica de TMA fundamenta-se na detecção de variações das propriedades relacionadas com a forma física da amostra em função do tempo, causadas pelo aquecimento ou resfriamento, combinada com a ação de cargas não oscilatórias de compressão, tensão e flexão. Esta técnica de análise possibilita a detecção de transições térmicas, permitindo caracterizar as propriedades viscoelásticas por medição da resposta mecânica do material quando deformado por tensão, compressão ou flexão, obtendo-se a partir da análise da curva TMA a gama de temperaturas de comportamento elástico, as temperaturas de transição, o ponto de amolecimento e o coeficiente de dilatação térmica linear.

- **Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Na técnica de DSC, que normalmente é empregada como um método de análise térmica quantitativa, o analisador térmico registra na curva calorimétrica a variação de fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura.

3.1.2- Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise

O poder de resolução de um microscópio depende, entre outras coisas, do comprimento de onda da luz empregada para fazer a observação, sendo tanto maior quanto menor for o comprimento de onda da luz. Conseqüentemente, a utilização de radiação de pequeno comprimento de onda, como a radiação associada a um feixe de elétrons, permite obter imagens mais detalhadas do que as alcançadas com um microscópio óptico.

Na microscopia eletrônica de varredura, faz-se incidir um feixe de elétrons sobre a amostra a analisar. A energia comunicada à amostra por esses elétrons é suficiente para que localmente esta, por sua vez, emita elétrons secundários. As características dos elétrons emitidas pela amostra traduzem um conjunto de características da zona de incidência dos elétrons do feixe primário, tais como a estrutura e os detalhes topográficos. Fazendo deslocar o feixe de elétrons ao longo da amostra (varredura) e simultaneamente registrando num computador a informação recolhida com auxílio de um detector de elétrons secundários ou de um detector de elétrons retrodifundidos, correspondente a cada posição, é possível construir uma imagem da amostra fazendo o tratamento de toda essa informação.

A amostra emite também radiação X que pode ser analisada usando um espectrômetro de raios X acoplado ao microscópio (microanálise). Deste modo, é possível obter também informações sobre a composição química dos materiais que constituem a amostra.

3.1.3 - Difratomia de Raios X

A radiação X é, como a luz, uma espécie de radiação eletromagnética caracterizada por um comprimento de onda muito menor que o da luz (maior energia), podendo atingir a ordem de grandeza das dimensões atômicas.

Quando uma substância cristalina é sujeita a um feixe de raios X incidindo segundo um determinado ângulo, os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique uma certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg). Assim, submetendo uma amostra cristalina a raios X de um determinado comprimento de onda e traçando um diagrama com a intensidade da radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, as quais são características das substâncias. Por comparação desses valores com os de tabelas, é possível deste modo identificar as substâncias cristalinas presentes na amostra.

3.1.4 - Espectrometria de Fluorescência de Raios X

A espectrometria de raios X é um método de análise elementar não-destrutivo que se baseia no fato de os elementos químicos emitirem radiação característica quando são sujeitos à excitação apropriada. Essa excitação, que pode ser provocada pelo impacto de partículas aceleradas (elétrons, prótons, partículas alfa ou íons) ou pela incidência de radiação proveniente de um tubo de raios X ou de uma adequada fonte radioativa, é devida à transferência de energia da radiação ou das partículas incidentes para os elétrons internos dos átomos e resulta na ejeção desses mesmos elétrons.

A distribuição dos elétrons nos átomos assim ionizados não está em equilíbrio e, num intervalo de tempo muitíssimo curto, os átomos voltam ao seu estado normal, através da transição de elétrons dos níveis mais exteriores para os níveis mais interiores, fenômeno que é acompanhado pela emissão de raios X, os quais podem ser detectados com equipamento apropriado.

A energia desses raios X está relacionada com a diferença energética entre os níveis envolvidos nas transições e toma valores característicos para cada elemento. Por comparação com as tabelas disponíveis, é assim possível identificar os elementos presentes nas amostras analisadas.

4. Atividades realizadas

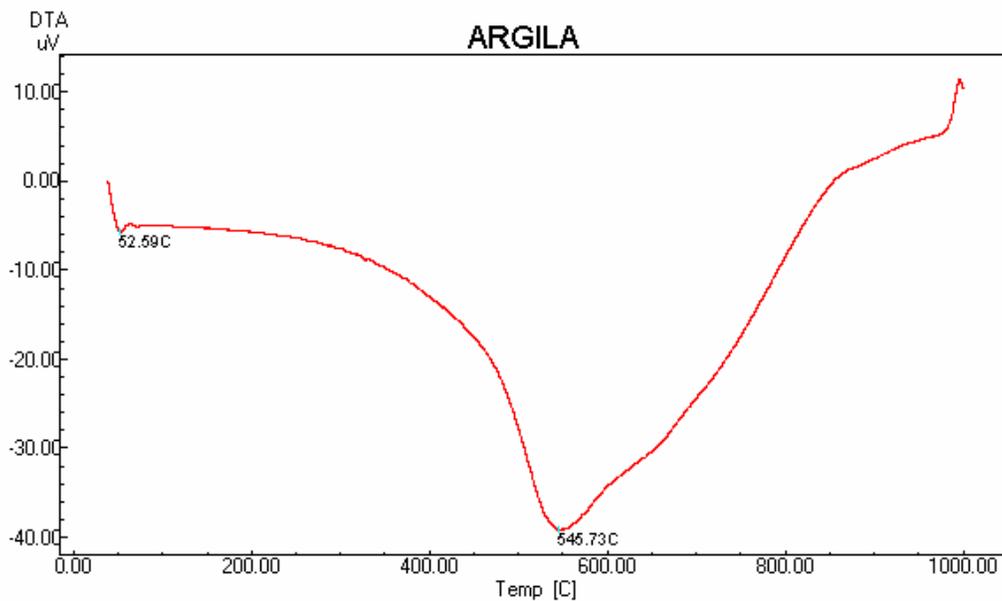
4.1-Realização de ensaios em materiais cerâmicos

4.1.1- Análise Térmica Diferencial (DTA)

Essa atividade teve como objetivo analisar a variação de energia envolvida em transformações físicas e químicas. As amostras de materiais cerâmicos foram analisadas com as seguintes condições:

- Variação de temperatura de 0 a 1000 °C
- Taxa de aquecimento de 10 °C por minuto
- Atmosfera: Ar

O gráfico abaixo mostra a análise feita com uma amostra de Argila.



Análise da figura:

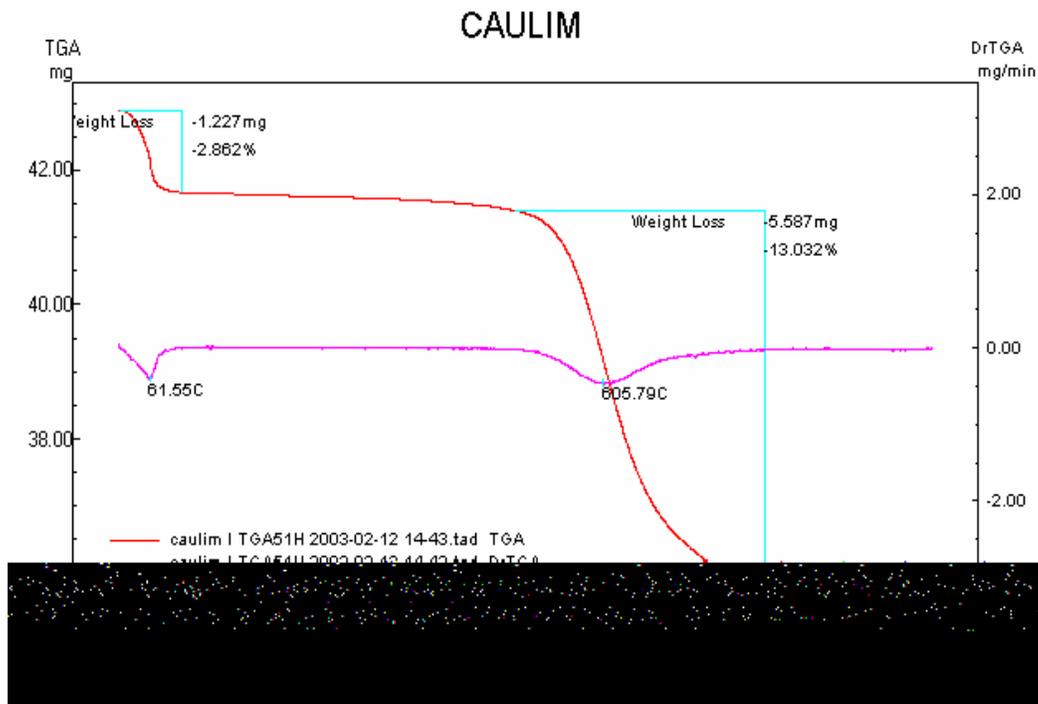
Observa-se um pico endotérmico a 52,59 °C característico da perda de água livre e outro a 545,73 °C característico da desidroxilação da caulinita.

4.1.2-Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa atividade teve como objetivo analisar a variação de massa em função de variação programada de temperatura. As amostras de materiais cerâmicos foram analisadas com as seguintes condições:

- Variação de temperatura de 0 a 1000 °C
- Taxa de aquecimento de 10 °C por minuto
- Atmosfera: Ar

O gráfico abaixo mostra a análise feita com uma amostra de caulim.



Análise da figura:

Observa-se que entre 40 e 100 °C ocorreu uma perda de massa ($\approx 3\%$) resultante da água adsorvida. Entre 550 e 800 °C ocorreu uma grande variação de perda de massa ($\approx 13\%$) devido à transformação da caulinita em metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

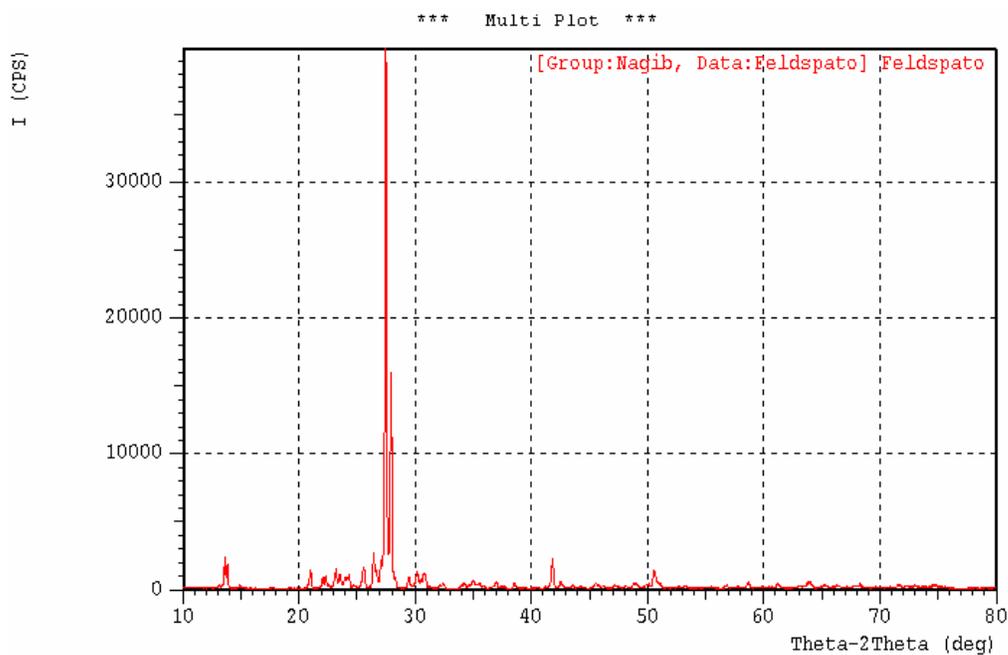
4.1.3-Difratometria de Raio-X (DRX)

Essa atividade teve como objetivo determinar o grau de cristalinidade de materiais, identificar as fases, classificar amostras desconhecidas e fazer uma

avaliação cristalográfica. As amostras de materiais cerâmicos foram analisadas com as seguintes condições:

- drive axis: Theta-2Theta
- scan range: 10 - 80
- scan mode: Continuous Scan
- scan speed: 2 (deg/min)
- sampling pitch: 0,02 (deg)
- preset time: 0,6 (sec)

O gráfico abaixo mostra a análise feita com uma amostra de feldspato.



Quantidade e espécie de óxidos presentes na amostra:

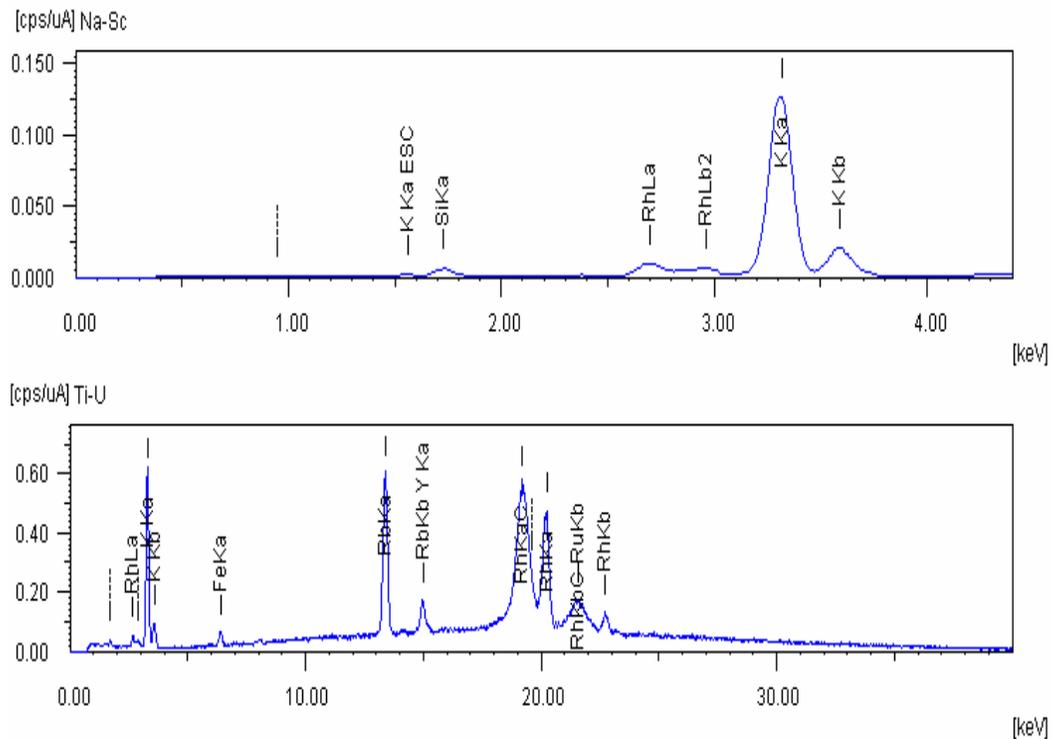
Elemento	SiO ₂	K ₂ O	Rb ₂ O	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Quantidade (%)	74,243	25,169	0,357	0,148	0,83

4.1.4- Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

Essa atividade teve como objetivo a identificação qualitativa e a determinação quantitativa da composição de amostras sólidas. As amostras de materiais cerâmicos foram analisadas com as seguintes condições:

- Canais: 2
- Canal 01: Ti - U
- Canal 02: Na - Sc
- Atmosfera: Ar

O gráfico abaixo mostra a análise feita com uma amostra de feldspato.



Resultado Qualitativo

Elemento: Rh, K, Fe, Rb, Y, Ru, Si

Resultado Quantitativo

Si	K	Rb	Fe	Y
75,044%	24,368%	0,375%	0,145%	0,068%

5. Conclusões

Este estágio, no aspecto de aprendizado técnico, foi de grande importância para o meu futuro profissional. Tive a oportunidade de pôr em prática alguns de meus conhecimentos acadêmicos, como, por exemplo, na área de catálise com a caracterização de materiais, já que trabalhei com bolsa de pesquisa nessa área.

Consegui absorver muitos conhecimentos sobre os métodos de ensaios de materiais, como análise térmica, microscopia eletrônica, difratometria de raios X etc.

No que se refere ao relacionamento profissional, pude perceber que a aplicação de determinados conceitos de qualidade promove o bom desenvolvimento de todas as ações planejadas, proporcionando um ambiente de trabalho favorável no seu aspecto mais abrangente.

6. Bibliografia

Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/fisica/sem.htm>

Difratometria de raio x (DRX).

Disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/quimica/drx.htm>

Microscopia ótica.

Disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/fisica/microsc.htm>

Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX).

Disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/quimica/spec-rx.htm>

Análise Termomecânica (TMA).

Disponível em: <http://www.ucs.br/denq/glaucio/aulas/identif/tma.pdf>

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Disponível em: <http://www.ucs.br/denq/glaucio/aulas/identif/dsc.pdf>

Laboratório de Ensaio de Materiais.

Disponível em: <http://www.ctgas.com.br/laboratorio/index.html>

Histórico da empresa.

Disponível em: <http://www.ctgas.com.br/apresentacao/index.html>

GALEN, W. E., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Volume I, São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

GALEN, W. E., *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Volume II, São Paulo: Edgard Blücher, 1972.