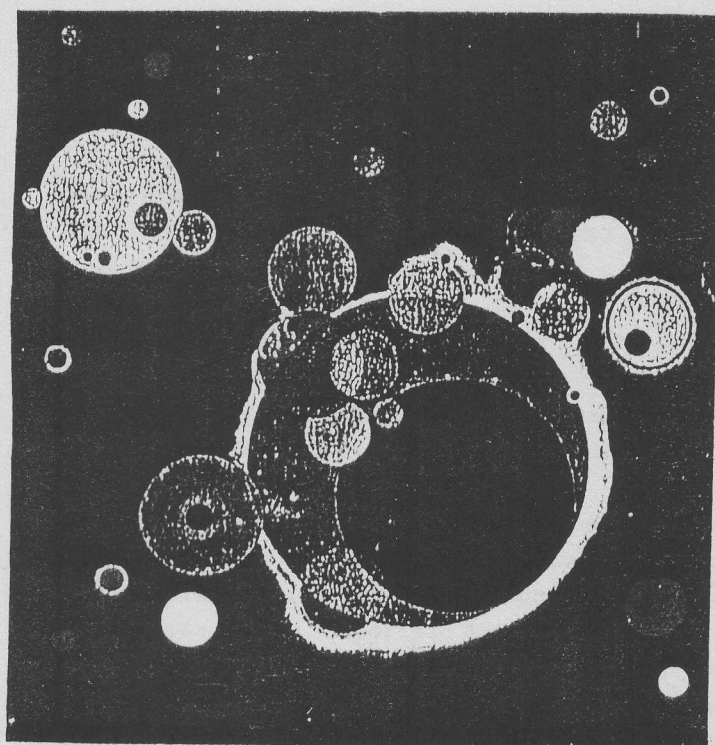




UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

CATÁLISE



VASSILY KANDINSKY

3º ENCONTRO REGIONAL DE
CATÁLISE DO ESTADO DE SÃO PAULO

23 e 24 de Março de 1995



Estudo Quimiométrico aplicado na obtenção de óxidos de Tungstênio com estrutura macroporosa.

João Batista Oliveira dos Santos, Alvino de Freitas, Domingos José Alves da Silva, José Augusto Jorge Rodrigues.

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão / INPE
Rodovia Presidente Dutra, km 40
12630-000, Cachoeira Paulista, SP

INTRODUÇÃO

Em um estudo Quimiométrico montou-se um planejamento fatorial completo 2^4 , composto por dezesseis experimentos, com quatro variáveis de processo e dois níveis para cada variável. Estes experimentos foram realizados de acordo com uma matriz previamente estabelecida, sendo que para construção desta levou-se em conta as quatro variáveis e seus respectivos níveis.

O objetivo deste fatorial foi de verificar a influência das quatro variáveis no processo de formação da estrutura porosa, quando da transformação do óxido de tungstênio em pó para óxido de tungstênio na forma de extrudado.

As variáveis e os respectivos níveis do processo foram os seguintes:

VARIÁVEL	NÍVEL BAIXO (-)	NÍVEL ALTO (+)
Volume de HCl	32ml	72ml
Concentração NH_4OH	5%	15%
Temperatura da reação	$0 < T < 50^\circ\text{C}$	$10 < T < 150^\circ\text{C}$
Conc. de celulose	10%	15%

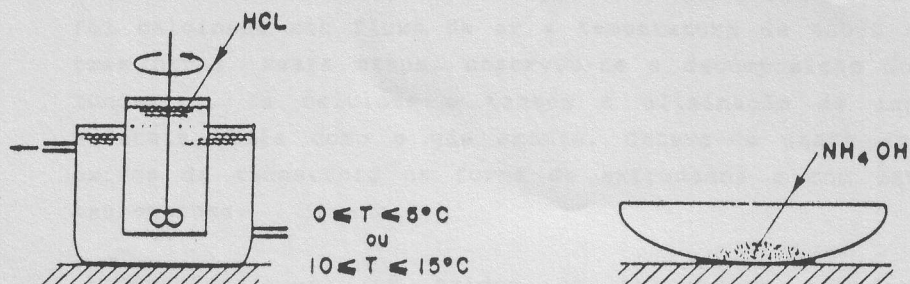
Com o controle adequado dessas variáveis, dos seus níveis e a análise dos resultados, volume específico total de poros, distribuição do volume de poros em diferentes faixas de diâmetro, resistência mecânica à compressão de um leito de partículas e resistência ao atrito, foi possível determinar a influência de cada variável no processo e suas interações.

Através deste fatorial foi possível determinar, dentro da faixa de trabalho estabelecida, equações que representam cada variável do processo e com isso obter óxidos de tungstênio com propriedades previamente estabelecidas. Isto é importante porque estes óxidos de tungstênio, na forma de extrudados e com

estrutura macroporosa, serão usados como precursores na obtenção de carbetos de tungstênio, empregados como catalisadores na decomposição da hidrazina.

Parte experimental

Obteve-se óxido de tungstênio na forma de extrudado e com estrutura macroporosa utilizando um processo composto de cinco etapas, descritas a seguir.



A-Acidificação do tungstato de sódio com ácido

B-Peptização da mistura celulose/ácido tungstico, utilizando gral e pistilo.

Figura 1

1ª ETAPA: Reação do óxido de tungstênio em pó com hidróxido de sódio, formando tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) como produto.

A temperatura desta reação foi mantida entre 70 e 75°C e o meio reacional com uma agitação constante de 300 RPM.

2ª ETAPA: Acidificação do tungstato de sódio, com formação de ácido tungstico ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Controlou-se nesta etapa as variáveis temperatura de reação e volume de ácido clorídrico adicionado. A agitação do meio reacional foi mantida constante e em 400RPM. (Figura 1-A)

3ª ETAPA: Obtenção da mistura celulose/ácido tungstico.

O ácido tungstico, após secagem à 600°C, por 24 horas, foi triturado, peneirado e posteriormente misturado à uma quantidade de celulose microcristalina, estabelecida pelo experimento. A variável concentração de celulose foi controlada nesta etapa.

4ª ETAPA: Peptização da mistura celulose/ácido tungstico.

Adicionou-se, lentamente, uma solução de hidróxido de amônio, com a concentração estabelecida pelo experimento, à mistura celulose/ácido tungstico. O final da adição de

hidróxido de amônio foi determinado pelo "ponto de liga" da mistura e sua consequente facilidade de extrusão. A extrusão foi realizada com o auxílio de uma seringa plástica de cinco mililitros. A variável concentração de hidróxido de amônio foi controlada nesta etapa. (Figura 1-B)

5ª ETAPA: Calcinação e obtenção dos óxidos de tungstênio na forma de extrudados.

A mistura celulose/ácido túngstico já na forma de extrudado foi calcinada sob fluxo de ar a temperatura de 600°C durante três horas. Nesta etapa, observou-se a decomposição do ácido túngstico, da celulose e também a eliminação de impurezas voláteis, tais como o gás amônio. Obteve-se desta forma os óxidos de tungstênio na forma de extrudados e com estrutura macroporosa.

Caracterizou-se os óxidos de tungstênio na forma de extrudados através das técnicas de porosimetria de mercúrio, picnometria de hélio e resistência mecânica à compressão de um leito de partículas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A variável que mais influenciou, no processo de transformação do óxido de tungstênio em pó para óxido de tungstênio na forma de extrudado, foi a concentração de celulose. Observou-se que os experimentos realizados com 30% de celulose proporcionaram os maiores volumes de poros. Essa influência, resulta da decomposição da celulose na etapa de calcinação.

Efeito semelhante é observado com o hidróxido de amônio adicionado na etapa de peptização. Durante a calcinação, este composto decompõe-se gerando gases e por difusão saem da estrutura do extrudado formando os poros. Devido a esta decomposição, o hidróxido de amônio tem influência significativa nos resultados analisados.

Em relação ao ácido clorídrico verificou-se que o volume adicionado não interferiu nos resultados analisados, porém o rendimento da etapa de acidificação dependeu desta quantidade adicionada.

O volume de poros $< 64\text{\AA}$ foi influenciado por todas as variáveis do processo.

A variável temperatura de reação não teve influência

significativa no processo, mas apresentou diversas interações.

A resistência mecânica foi afetada pela concentração de celulose, sendo menor quanto maior a concentração deste composto.

CONCLUSÕES

As principais conclusões são as seguintes:

- 1- A celulose adicionada durante a preparação dos óxidos de tungstênio na forma de extrudados apresentou a maior influência nos resultados analisados.
- 2- A resistência mecânica à compressão e ao atrito dependem da concentração de celulose.
- 3- A temperatura do meio reacional e o volume de ácido clorídrico adicionado não afetaram significativamente os resultados analisados.
- 4- Em relação ao óxido de tungstênio sem celulose observou-se, com a adição deste composto, um aumento no volume de poros total dos óxidos de tungstênio obtidos na forma de extrudados e o aparecimento de poros, principalmente, na faixa de 10^3 a 10^4 angstroms.

BIBLIOGRAFIA

1. BOX, G.E.P.; Hunter, W.G. e Hunter, J.S.; 1978. Statistics For Experimenters. New York. John Wiley & Sons.
2. MAZULEVSKII, E.A.; Palanker, V.Sh, Kinetika Kataliz, Vol. 18, nº 3, pp 767, May-June, 1977.