

# SÍNTESE DE OXICARBETOS MISTOS DE MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO

L. C. A. Bastos<sup>1</sup>, M. A. Zacharias<sup>2</sup>, G. M. da Cruz<sup>1</sup> e J. A. J. Rodrigues<sup>2</sup>

1-Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL)  
Pólo Urbo Industrial – CEP: 12600-000 – Lorena – SP – Brasil

Telefone: (0-xx-12)3159-5065 – Fax: (0-xx-12)3153-3224 – Email: [claudio@dequi.fauenquil.br](mailto:claudio@dequi.fauenquil.br)

2-Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)  
Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil

Telefone: (0-xx-12)3186-9259 – Fax: (0-xx-12)3101-1992 – Email: [jajr@lcp.inpe.br](mailto:jajr@lcp.inpe.br)

**RESUMO** – Na síntese de oxicarbeto misto de tungstênio e molibdênio, os métodos sol-gel e Pechini foram utilizados como alternativas para o método usual de fusão no estado sólido dos precursores metálicos. O método sol-gel resultou em uma mistura das fases cristalinas ortorrômbica e monoclinica, ambas apresentando razões atômicas Mo/W próximas a 1. Após redução à temperatura programada (RTP) dos óxidos mistos, observou-se que, além do método de síntese do precursor, parâmetros tais como temperatura máxima de carburação, eteno no lugar de metano como agente carburante e tratamento sob hidrogênio após carburação podem aumentar significativamente o valor da área específica do catalisador obtido.

**PALAVRAS-CHAVE:** oxicarbeto misto, óxido misto, tungstênio, molibdênio, método sol-gel, método Pechini, catalisador.

**ABSTRACT** – Sol-gel and Pechini methods were utilized to prepare mixed tungsten and molybdenum oxycarbides as alternative to traditional solid state fusion of metallic precursors. The sol-gel method result in a mixture of orthorhombic and monoclinic crystalline phases both presenting atomic ratio Mo/W near to 1. After temperature programmed reduction (TPR) of the mixed oxides, we observed that parameters such as oxide precursor, maximum carburization temperature, hydrogen treatment, and ethane instead methane as carburizing agent can significantly increase specific area of the catalyst obtained.

## 1. INTRODUÇÃO

Carbetos de metais de transição têm atraído a atenção de pesquisadores em catálise desde a década de 70, quando foram observadas similaridades no comportamento catalítico entre catalisadores tradicionais do grupo da platina e carbeto de tungstênio (Levy e Boudart, 1973). Desde então, a investigação destes materiais na catálise heterogênea em substituição aos metais preciosos cresceu consideravelmente.

A partir da década de 80, a catálise envolvendo carbeto e nitreto obteve grande destaque a partir das descobertas de Volpe e Boudart (1985). Estes pesquisadores mostraram que é possível a obtenção de nitretos de tungstênio e de molibdênio apresentando altas áreas específicas pela nitratação dos respectivos óxidos com amônia.

Lee *et al.* (1987) sintetizaram carbeto de molibdênio com altas áreas específicas carburando o óxido metálico com metano. Esses materiais foram testados em

várias reações, tais como isomerização, hidrogenólise, hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN). A partir da década de 90, as investigações neste campo aumentaram consideravelmente, com vários trabalhos abrangendo síntese, caracterização e investigação de propriedades catalíticas destes materiais (Prins, 2001; Rodrigues *et al.*, 2002).

Na literatura, a grande maioria dos trabalhos parte de óxidos metálicos comerciais para síntese dos carbetos (Leclercq *et al.*, 1995). No caso dos carbetos bimetálicos, é utilizada a reação de fusão no estado sólido para a obtenção do óxido misto. Em tal processo, uma mistura física dos óxidos monometálicos é submetida a tratamentos a elevadas pressões e temperaturas e longos períodos. Geralmente, a mistura inicial dos óxidos apresenta partículas com tamanho entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , sendo necessárias várias etapas de trituração e calcinação para elevar o grau de homogeneidade dessa mistura. A reprodutibilidade do processo de síntese é comprometida por problemas difusionais em função dos óxidos apresentarem distribuições do tamanho de partículas diferentes e da formação de intermediários indesejáveis (Lima *et al.*, 1998).

Xiao *et al.* (2002) prepararam carbetos mistos Mo/Ni, Mo/Co e Mo/W através da reação no estado sólido. Foram utilizados  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na preparação dos compostos precursores dos óxidos bimetálicos. Visando obter a relação atômica desejada entre os metais, quantidades adequadas desses reagentes foram misturadas com emprego de gral e pistilo. Esta mistura foi então calcinada a 873 K por 3 horas, resfriada a temperatura ambiente e moída até transformar-se em pó fino. O pó foi prensado na forma de pastilhas e calcinado novamente a 873K por 24 horas, formando um óxido uniforme, como demonstrou acompanhamento realizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX). Após

resfriamento até temperatura ambiente, as pastilhas foram moídas, peneiradas (250  $\mu\text{m}$ ) e submetidas à redução a temperatura programada para formar os respectivos carbetos bimetálicos. Oyama *et al.* (1999) empregaram técnica semelhante na obtenção de vários óxidos bimetálicos.

Métodos alternativos à reação de fusão no estado sólido utilizados na preparação de óxidos bimetálicos são o processo sol-gel (Kuang *et al.*, 1998) e o método de Pechini (Lessing, 1989).

O processo sol-gel é um método utilizado para a obtenção de materiais cerâmicos em geral (normalmente óxidos) em várias formas, incluindo pós, fibras, filmes superficiais, monolitos, compósitos e membranas porosas. No processo sol-gel convencional, alcóxido é frequentemente utilizado como material de partida. Pode-se também, principalmente no caso de materiais bimetálicos, utilizar soluções homogêneas dos sais precursores, apresentando-se como uma importante alternativa para aumentar a dispersão dos metais.

O processo sol-gel é um processo versátil na obtenção de materiais cerâmicos por envolver baixas temperaturas e permitir uma grande homogeneidade do sólido final. Em um processo sol-gel típico, os materiais de partida, sejam alcóxidos ou sais metálicos, são submetidos a uma série de reações de hidrólise e polimerização para formar uma suspensão coloidal (sol). Processamento posterior do sol permite a obtenção de um gel (gelatinização), gerando o precursor do óxido. Dependendo do processo de secagem podemos obter os xerogéis e os aerogéis. Os xerogéis são obtidos com a secagem do gel de forma convencional, utilizando-se estufas ou secagem natural. Os aerogéis são obtidos através da secagem supercrítica, evitando o colapso da estrutura porosa que ocorre nos processos convencionais de secagem (Rodella *et al.*, 2002).

Kuang *et al.* (1998) prepararam óxidos ultrafinos de molibdênio (Mo) e cério (Ce), apresentando diferentes razões atômicas Ce/Mo, partindo de soluções aquosas de nitrato de cério, molibdato de amônio e ácido cítrico. As soluções foram misturadas na proporção de 1:3 entre o ácido cítrico e os íons metálicos. O pH da mistura foi ajustado para 0,5 com adição de solução de ácido nítrico, ocasionando um forte efeito de complexação dos íons cério pelo ácido cítrico, resultando uma solução completamente homogênea. A solução foi então mantida a 80°C até que o processo de gelatinização fosse completado, sendo então o material resultante secado a 120°C por 4 horas e a seguir calcinado em ar a 400°C por 4 horas, obtendo-se, então, o óxido misto.

Processos poliméricos, como o Pechini, baseiam-se na distribuição de cátions metálicos (normalmente provenientes de sais) através da estrutura de um polímero, com conseqüente inibição de sua segregação e precipitação. Inicialmente um agente quelante, tal como o ácido cítrico, atua nos cátions presentes em solução. Um segundo agente, tal como o etilenoglicol, ao ser adicionado sob condições adequadas, dá início a um processo de polimerização. Posterior calcinação deste material orgânico leva à obtenção de óxidos multicomponentes. Outras substâncias normalmente utilizadas em processos poliméricos são o ácido hidroxicarboxílico, o álcool hidroxílico e o álcool polivinílico (Kwon *et al.*, 1998).

Independentemente do método de obtenção do óxido, os carbetos são preparados pelo processo de carburação à temperatura programada. Este processo baseia-se na carburação do óxido metálico em presença de uma mistura CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Oyama *et al.* (1999) prepararam em um reator em quartzo oxicarbeto misto de molibdênio e tungstênio, passando uma mistura gasosa composta de 20% V/V de metano em hidrogênio através do correspondente óxido misto. Um forno tubular

encarregou-se de aquecer o reator da temperatura ambiente até 1058 K, com taxa de aquecimento de 5 K/min, permanecendo por 6 horas nesta temperatura final, quando então foi resfriado até temperatura ambiente.

O objetivo central do presente artigo é a preparação de óxidos bimetálicos Mo-W através de metodologias alternativas (sol-gel e Pechini), visando à obtenção de oxicarbetos homogêneos em condições mais brandas e, se possível, com valores mais elevados de área específica. Foi dada especial atenção à caracterização por DRX dos óxidos mistos obtidos e à avaliação das áreas específicas dos oxicarbetos. A redução à temperatura programada (RTP) foi empregada na síntese dos oxicarbetos. Este estudo se justifica por possibilitar: a) a investigação da viabilidade técnica/econômica de rotas alternativas no que tange a obtenção dos óxidos bimetálicos e b) a avaliação futura de uma possível interação entre os metais (sinergismo), promovendo ganhos de atividade em relação aos oxicarbetos monometálicos.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação dos Óxidos Bimetálicos pelo Processo Sol-Gel

Foram preparadas as soluções de tungstato de amônio (Fluka) e de molibdato de amônio (Mallinkrodt) de forma a obter uma relação atômica 1:1 entre os metais molibdênio e tungstênio. As soluções foram então misturadas e mantidas sob agitação enquanto solução de HCl 7,5% foi adicionada rapidamente. A agitação foi mantida por mais 10 minutos e o material resultante permaneceu em repouso por 24 horas, sendo a seguir filtrado. O sólido obtido foi secado em estufa a 60°C até peso constante e finalmente calcinado a 700°C por 5 horas. O processo de mistura das soluções foi realizado a temperatura inferior a 15°C, obtendo-se após secagem um sólido branco. Para comparação, uma amostra foi preparada à temperatura ambiente (~25°C),

condição que levou à obtenção de um sólido verde com aspecto vítreo.

## 2.2.Preparação dos Óxidos Bimetálicos pelo Método Pechini

Ácido cítrico (AC) foi dissolvido em etilenoglicol (EG) na proporção molar AC: EG de 1:6 e o sistema foi mantido sob agitação a 60°C até total dissolução do ácido. Na seqüência, foram adicionados molibdato de amônio e tungstato de amônio (proporção atômica Mo:W de 1:1) mantendo-se agitação e temperatura entre 70 e 80°C até total dissolução dos sais. A temperatura foi então elevada para 140°C e mantida por 1 hora neste patamar. O material resultante (resina escura e viscosa) foi submetido à seguinte seqüência de etapas: secagem em estufa a 150°C por 24 horas, calcinação a 400°C por 4 horas e de nova calcinação a 700°C por 5 horas. Óxido de referência MoO<sub>3</sub> foi preparado pela calcinação direta do molibdato de amônio a 480°C por 5 horas. Deve ser ressaltado que todas as calcinações foram efetuadas sob fluxo de ar (60 ml/min).

## 2.3.Síntese dos Carbetos

O método empregado foi aquele de redução a temperatura programada (RTP) do óxido, colocado em um reator em quartzo. O óxido precursor foi submetido, na pressão atmosférica, a um fluxo de uma mistura carburante constituída por 20% de CH<sub>4</sub> em H<sub>2</sub> (V/V), com vazão total de 80 ml/min controlada por um fluxímetro mássico, marca MKS, modelo 247. Algumas sínteses foram realizadas com mistura carburante constituída por 10% de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> em H<sub>2</sub> (V/V), com vazão total de 80 ml/min, a fim de avaliar o efeito do hidrocarboneto presente. Um forno tubular, acoplado a um controlador de temperatura Presys modelo DCY 2050, encarregou-se de aquecer o reator até temperaturas finais de 700°C ou 750°C. A taxa de aquecimento foi de 10K/min no intervalo entre a temperatura ambiente e 330°C, de 5K/min entre 330°C e 480°C e 1 de 1K/min até a temperatura final de síntese.

Ao ser atingida a temperatura máxima de síntese, o processo de RTP foi finalizado com um dos procedimentos descritos a seguir:

- a) o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- b) o reator foi mantido por 1 hora na temperatura final e mais 15 minutos sob fluxo apenas de H<sub>2</sub>, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente;
- c) o reator foi simplesmente resfriado até temperatura ambiente assim que a temperatura final foi atingida.

O tratamento sobre fluxo de H<sub>2</sub> destina-se a remover um possível excesso de carbono pirolítico recobrando a superfície do oxicarbeto proveniente da decomposição do CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Iglesia *et al.*, 1992). A reação foi monitorada através do consumo de CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> pela passagem dos gases efluentes por um cromatógrafo a gás Varian modelo GC 3800 equipado com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q. Após a síntese, o reator foi fechado e isolado da atmosfera por ser o oxicarbeto pirofórico. Para as medidas de área específica, a transferência do oxicarbeto para a célula do BET foi realizada em câmara sob atmosfera inerte (argônio). Quando necessária a exposição ao ambiente, no caso específico das medidas por DRX, o oxicarbeto foi passivado com mistura de 1% de O<sub>2</sub> em He. Este tratamento gera a formação lenta de uma camada de óxido superficial protetora, camada esta que evita uma reação violenta do oxicarbeto com O<sub>2</sub> quando da sua exposição direta à atmosfera. Para efeito comparativo, oxicarbeto de molibdênio foi preparado de forma semelhante à relatada anteriormente para os oxicarbeto mistos, no entanto, submetendo o precursor a uma temperatura final de 650°C. Neste caso, o reator foi mantido por 2 horas na temperatura final, sendo a seguir resfriado até a temperatura ambiente.

## 2.4.Caracterização

Os óxidos bimetálicos foram caracterizados por difratometria de raios-X, mediante emprego de difratômetro da marca Philips, modelo MPD 1880. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos difratogramas com o banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data). Os carbetos tiveram a área específica avaliada via volumetria de nitrogênio. Basicamente, esta técnica de adsorção de gases consiste na determinação da quantidade de adsorvato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida. Utiliza-se, geralmente, para este fim, a isoterma BET, desenvolvida em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller. A partir da equação desta isoterma, o número de moléculas necessário para formar a monocamada pode ser avaliado e, como a área ocupada por uma molécula gasosa pode ser estimada, calcula-se a área específica exposta do material. Esta análise foi realizada em equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova-1000, operando em regime estático.

## 3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 compara os difratogramas de raios X dos óxidos obtidos empregando-se os processos sol-gel e Pechini. Pode-se notar as diferenças, principalmente a inversão nos picos de maior intensidade. Com a finalidade de identificação, os difratogramas foram comparados ao banco de dados do ICDD.

As Figuras 2 e 3 mostram os difratogramas do óxido misto obtido pelo processo sol-gel e os ângulos nos quais ocorrem o fenômeno de difração para as fases  $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$ ,  $W_{0.53}Mo_{0.47}O_3$ . Pode-se observar que nenhuma das raias das referidas fases tem correspondência completa com o difratograma do óxido. A maior probabilidade é de que o produto obtido seja uma mistura das fases  $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$  e  $W_{0.53}Mo_{0.47}O_3$ , que na média é próxima à razão desejada 1:1.

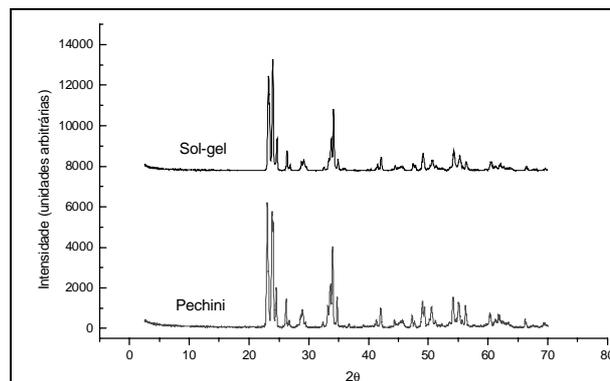


Figura 1 – DRX dos óxidos mistos obtidos pelos processos sol-gel e Pechini

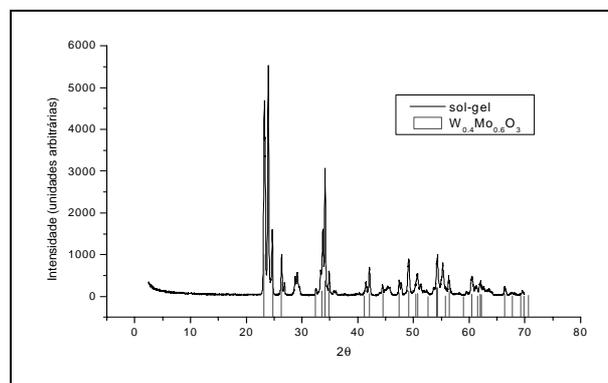


Figura 2 – DRX do óxido misto obtido pelo processo sol-gel e a fase  $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$

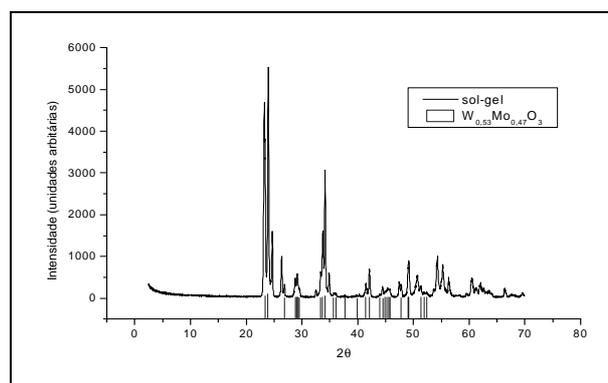


Figura 3 - DRX do óxido misto obtido pelo processo sol-gel e a fase  $W_{0.53}Mo_{0.47}O_3$

Conforme pode ser visto na Figura 1, fato semelhante foi observado para o óxido misto obtido pelo processo Pechini. No

entanto, provavelmente os teores destas duas fases cristalinas presentes nos óxidos obtidos pelos métodos sol-gel e Pechini sejam diferentes.

A Tabela 1 mostra as condições empregadas na síntese dos oxicarbeto mistos, onde é possível observar a influência das variáveis: temperatura máxima de síntese, presença ou não de patamar na temperatura de síntese, tratamento final sob fluxo de hidrogênio, mistura carburante e método de síntese do óxido precursor do oxicarbeto. Não foi objetivo deste trabalho encontrar condições ótimas de síntese dos oxicarbeto e sim obter uma visão geral da influência destas variáveis no processo de carburação. Um projeto de experimentos futuro deverá ser empregado com a finalidade de avaliar as condições ideais de síntese bem como a interação entre as variáveis que propiciem melhores resultados não só de área específica como também de atividade catalítica.

Analisando-se os dados da Tabela 1, verifica-se que a diferença de composição anteriormente citada entre os óxidos mistos obtidos pelas 2 rotas (sol-gel e Pechini) fica evidente quando se observa os resultados de área específica dos oxicarbeto correspondentes C43MoW e C46MoW ( $76\text{m}^2/\text{g}$  e  $56\text{m}^2/\text{g}$ ). Como afirmado

anteriormente, a proporção entre as fases presentes em cada óxido pode ter gerado produtos com propriedades texturais distintas.

Por comparação direta entre os oxicarbeto C32MoW e C35MoW, constata-se que o patamar de 1 hora na temperatura final de  $750^\circ\text{C}$  ocasionou uma queda sensível de área, muito provavelmente pelo acúmulo de carbono pirolítico oriundo da decomposição do metano, fato citado inúmeras vezes na literatura (Iglesia *et al.*, 1992; Leclercq *et al.*, 1995).

A influência da temperatura pode ser observada entre os oxicarbeto C90MoW e C91MoW, ambos carburados com mistura de  $10\% \text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ . Uma área específica 17% inferior, do produto obtido a  $750^\circ\text{C}$  leva a crer que nesta temperatura a presença de carbono pirolítico residual seja maior que na temperatura de  $700^\circ\text{C}$ , sendo insuficiente o tempo de tratamento sob fluxo de hidrogênio.

Misturas carburantes com a presença de hidrocarbonetos como etano, eteno ou butano em substituição ao metano são encontradas na literatura recentemente.

Tabela 1 – Condições de síntese e resultados de área específica

Catalisador	Origem do óxido	Temperatura final de síntese ( $^\circ\text{C}$ )	Patamar à $T_{\text{máx}}$ (h)	Tratamento sob $\text{H}_2$ (h)	Área específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mistura carburante (% V/V)
C32MoW	sol-gel*	750	0	0	48	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$
C35MoW	sol-gel*	750	1	0	37	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$
C43MoW	sol-gel	750	0	0	76	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$
C88MoW	sol-gel	700	1	0,25	100	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$
C90MoW	sol-gel	700	1	0,25	117	10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$
C91MoW	sol-gel	750	1	0,25	98	10% $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$
C46MoW	Pechini	750	0	0	56	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$
C50Mo	-----	650	2	0	51	20% $\text{CH}_4/\text{H}_2$

\*Síntese realizada à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

Decker *et al.* (1997) mostraram que o emprego de  $C_2H_6$  ou  $C_2H_4$  na síntese do carbeto de tungstênio proporciona um decréscimo na temperatura de síntese da ordem de 150 K e resulta em materiais com maiores áreas específicas, quando comparados ao uso de  $CH_4$ . Xiao *et al.*, já citados, obtiveram carbeto bimetálico Ni-W com áreas específicas até 60% superiores utilizando  $C_2H_6$ . No caso do presente trabalho, a comparação dos oxicarbeto C88MoW e C90MoW evidencia um aumento de 17%. No caso específico do método sol-gel, constata-se que o óxido obtido a temperaturas abaixo de 15°C originou oxicarbeto com áreas específicas maiores que as obtidos à temperatura ambiente (76 m<sup>2</sup>/g para C43MoW e 48m<sup>2</sup>/g para C32MoW). A Tabela 1 também deixa claro que as áreas específicas dos oxicarbeto Mo-W são superiores à do carbeto monometálico de referência (C50Mo).

A Tabela 2 destaca os valores de áreas específicas de (oxi) carbeto encontrados na literatura, todos obtidos por RTP com emprego de mistura carburante constituída por 20%  $CH_4/H_2$ .

Tabela 2 – Áreas específicas de vários carbeto encontradas na literatura.

Autor	Catalisador	Área (m <sup>2</sup> /g)
Leclerq <i>et al.</i> (1995)	W <sub>2</sub> C	21
Ramanathan e Oyama (1995)	WC	42
Decker <i>et al.</i> (1997)	WC	10
St. Clair <i>et al.</i> (1999)	Mo <sub>2</sub> C	39
Oyama <i>et al.</i> (1999)	Mo-W-O-C	48
Kojima <i>et al.</i> (2001)	Mo <sub>2</sub> C	32
Xiao <i>et al.</i> (2002)	Mo <sub>2</sub> C	36,2

A comparação dos resultados obtidos por Oyama *et al.* (1999) entre os oxicarbeto monometálico e misto mostra que maiores áreas específicas são obtidas nos oxicarbeto mistos, fato este de grande importância para o emprego destes materiais em catálise heterogênea.

## 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos até o presente momento, é possível concluir que o método sol-gel, utilizado na preparação de óxido misto de W e Mo, em substituição ao método de fusão de misturas dos óxido monometálico correspondentes, levou a materiais precursores que após carburação apresentaram significativos aumentos de área específica, tal fato podendo ser atribuído à temperaturas inferiores de síntese destes precursores.

Alguns parâmetros de síntese dos oxicarbeto misto obtidos por RTP mostraram exercer influência nas áreas específicas, podendo-se destacar, entre eles a temperatura final de carburação, o tempo de permanência nesta temperatura e o gás carburante.

Os resultados obtidos até o momento mostram-se promissores por apresentarem ganhos expressivos de área específica, em comparação com produtos similares citados na literatura.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- CLAIR, T. P. S.; OYAMA, S. T.; COX, D. F.; OTANI, S.; ISHIZAWA, S.; LO, R.; FUKUI, K.; IWASAWA, Y. Surface characterization of Mo<sub>2</sub>C(0001). *Surface Science*, v. 426, p. 187-198, 1999.
- DECKER, S.; LOFBERG, A.; BASTIN, J. M.; FRENNET, A. Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with  $C_2H_6/H_2$  and  $C_2H_4/H_2$  carburizing mixtures. *Catalysis Letters*, v. 44, p. 229-339, 1997.
- IGLESIA, E.; RIBEIRO, F. H.; BOUDART, M.; BAUNGARTNER, J.E. Synthesis, characterization, and catalytic properties of

- clean and oxygen-modified tungsten carbides. *Catalysis Today*, v. 15, p. 307-337, 1992.
- KOJIMA, R.; AIKA, K. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 219, p. 141-147, 2001.
- KUANG, W.; FAN, Y.; CHEN, Y. Catalytic properties of ultrafine molybdenum – cerium oxide particles prepared by the sol-gel method. *Catalysis Letters*, v. 50, p. 31-35, 1998.
- KWON, S. W.; PARK, S. B.; SEO, G.; HWANG, S. T. Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes. *J. Nuclear Materials*, v. 257, p. 172-179, 1998.
- LECLERCQ, G.; KAMAL, M.; LAMONIER, J. F.; FEIGENBAUM, L.; MALFOY, P.; LECLERCQ, L. Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen. *Applied Catalysis A: General*, v. 121, p. 169-190, 1995.
- LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M. Molybdenum carbide catalysts 1. synthesis of unsupported powders. *J. Catalysis*, v. 106, p. 125-133, 1987.
- LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, v. 68, p. 1002-1007, 1989.
- LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, v. 181, p. 547-549, 1973.
- LIMA, P. T.; BERTRAN, C. A.; THIM, G. P. Rotas de síntese e a homogeneidade dos precursores de mulita e cordierita. *Química Nova*, v. 21(5), p. 608-613, 1998.
- OYAMA, S. T.; YU, C. C.; RAMANATHAN, S. Transition metal bimetallic oxycarbides: synthesis, characterization, and activity studies. *J. Catalysis*, v. 184, p. 535-549, 1999.
- PRINS, R. Catalytic Hydrodenitrogenation. *Advances in Catalysis*, v. 46, p. 399-463, 2001.
- RAMANATHAN, S.; OYAMA, S.T. New catalysts for hydroprocessing: transition metal carbides and nitrides. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 16365-16372, 1995.
- RODELLA, C. B.; NUNES, L. A. O.; SAEKI, M. J.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O. Caracterização textural e estrutural de  $V_2O_5/TiO_2$  obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. *Química Nova*, v. 25, p. 209-213, 2002.
- RODRIGUES, J.A.J.; MONTEIRO, W.R.; ZOTIN; J.L.; SILVA, V. T.; MIGLIOLI, C.A.; ZACHARIAS, M.A. Niobium-Molybdenum Oxycarbides and Oxynitrides: Synthesis and Catalytic Activity. 4<sup>th</sup> International symposium on group V compounds “Bicentennial Meeting”, Toledo, April 9-12, 2002.
- VOLPE, L.; BOUDART, M. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: I.nitrides. *J. Solid State Chem.*, v. 59, p.332-347, 1985.
- XIAO, T.; WANG, H.; DA, J.; COLEMAN, K. S.; GREEN, M. L. H. Study of the preparation and catalytic performance of molybdenum carbide catalysts prepared with  $C_2H_2/H_2$  carburizing mixture. *J. Catalysis*, v. 211, p. 183-191, 2002.