

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**"ESTUDO DE CATALISADORES COPRECIPITADOS
CuO/ZnO"**

**MARIA DEL CARMEN AGUIRRE
Eng. Químico, UTN/ FRC, 1984**

**Orientadora: Profa Dra LÍDIA CHALOUB DIEGUEZ
Prof^a Adjunto do Programa de
Engenharia Química - COPPE/UFRJ.**

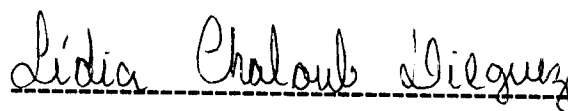
**Dissertação de Mestrado submetida à
Fundação Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.**

**Maringá - Pr.
- 1994 -**

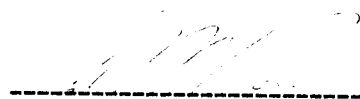
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Esta é a versão definitiva de Dissertação de Mestrado submetida por Maria del Carmen Aguirre, à comissão julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 25 de outubro de 1994.

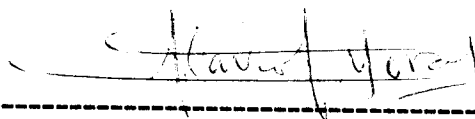
COMISSÃO JULGADORA



**Profa.:Dra. LIDIA CHALOUB DIEGUEZ
Presidente**



Prof.:Dr. JOSÉ MARIA CORRÊA BUENO



Prof.:Dr. FLAVIO FARIA DE MORAES, PhD

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha mais profunda amizade e gratidão:

- À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, em particular aos PROFESSORES do curso de mestrado em Engenharia Química, pela aceitação, conhecimentos recebidos, ajuda e colaboração durante o curso. Demonstraram nos anos de preparação boa dedicação, direção e capacidade de integração de profissionais do exterior, pelo qual meu maior agradecimento.

- À Prof^ª Dr^ª LÍDIA CHALOUB DIEGUEZ e à Prof^ª NÁDIA REGINA C. FERNANDES MACHADO, pela orientação segura e objetiva, incentivo, amizade ao longo do ano de trabalho.

- Ao Prof^º Dr. ERNESTO A. URQUIETA GONZALES, da Universidade Federal de São Carlos, pela valiosa colaboração prestada na parte experimental.

- Aos Eng^ºs RICARDO ADERNE e ao técnico CARLOS EDUARDO BORGES da NUCAT/ COPPE/ UFRJ, pela valiosa colaboração no desenvolvimento da parte experimental.

- À Eng^ª LUIZA PEDRINA VILXENSKI CALSAVARA e aos Técnicos SOLANGE APARECIDA GARCIA, REINALDO CASTRO SORIANI, pelo apoio prestado durante a execução do trabalho experimental.

- À todos PROFESSORES e FUNCIONÁRIOS do DEQ/UEM, pela colaboração e bom ambiente de trabalho.

- Aos meus COLEGAS de Pós-Graduação, pela boa amizade, companherismo e colaboração.

- À CAPES; Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro concedido para a

realização do curso de pós-graduação durante os anos 1992-1994.

- ... aos meus amigos, parentes e compatriotas que me apoiaram a realizar o curso de aperfeiçoamento no exterior e aqueles novos amigos que me receberam neste país, para eles meus agradecimentos.

RESUMO

Catalisadores Cu-Zn foram obtidos por coprecipitação de soluções de nitratos de cobre e zinco com carbonato de sódio. Os óxidos resultantes do tratamento de calcinação foram caracterizados por análise química, difração de raios-X, espectroscopia de refletância difusa, redução a temperatura programada e medidas de área específica total. Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma do metanol e o desempenho comparado com um catalisador comercial.

A análise por absorção atômica, área BET e difração de raios-X confirmaram o bom preparo, textura e cristalinidade relativa dos óxidos. A análise de reflectância difusa indicou, no catalisador 30/70 de CuO/ZnO a presença de Cu⁺² formando uma fase com ZnO. Este catalisador apresentou propriedades físico-químicas e atividade catalítica diferentes dos demais coprecipitados e do catalisador ternário de composição comercial. A caracterização da mistura física de composição 30/70 de CuO/ZnO confirmou as diferenças de interações Cu-Zn em comparação aos obtidos por coprecipitação.

Abstracts

Cu-Zn catalysts were obtained by coprecipitation of Cu, Zn solutions with Na carbonate solution. The resulting oxides from calcination treatment were analysed by chemical analysis, X-Ray diffraction, and measurements of total specific area. The catalysts were evaluated in steam reforming methanol reaction, and their performance was compared with a commercial catalyst.

The analyses by atomic absorption, BET area and X-ray diffraction ratified good preparation, texture and relative crystallinity of oxides. The analysis by diffuse reflectance spectroscopy indicated, in the catalyst, 30 - 70 % in weight of CuO/ZnO the presence of ion Cu^{+2} forming a phase with ZnO. This catalyst shows different physicochemical properties and higher catalytic activity than the other coprecipitated and ternary catalyst of commercial composition. The characterization of physical mixture of composition 30 - 70 % in weight of CuO/ZnO verified the differences of interaction Cu-Zn in comparison with those obtained by coprecipitation.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO I . INTRODUÇÃO | 01 |
| CAPÍTULO II . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 02 |
| II.1 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES | 02 |
| II.1.1 - Características do precursor seco em função de variações na metodologia de preparo..... | 02 |
| II.1.2 - Precursores Calcinaados e Reduzidos | 08 |
| II.2. - CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES | 22 |
| II.2.1 - Difração de raios-x (DRX) | 22 |
| II.2.2 - Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)..... | 30 |
| II.3 - REAÇÃO DE REFORMA DO METANOL | 34 |
| CAPÍTULO III . MATERIAIS E MÉTODOS..... | 40 |
| III.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 40 |
| III.2 - ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO..... | 44 |
| III.2.1 - Determinação da composição química..... | 44 |
| III.2.1.1 - Espectrofotometria de Absorção Atômica | 44 |
| III.2.1.2 - Métodos Volumétricos: Titulação Iodométrica e Titulação Complexométrica | 46 |
| III.2.2 - Área Específica (BET)..... | 47 |
| III.2.3 - Difração de Raios-X (DRX) | 47 |
| III.2.4 - Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) | 48 |
| III.2.5 - Redução à Temperatura Programada (TPR)..... | 51 |
| III.3 - TESTE CATALÍTICO | 51 |
| CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| IV.1 - MÉTODO DE PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES | 55 |
| IV.2 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO Cu/Zn NAS PROPRIEDADES DOS PRECURSORES CALCINADOS..... | 57 |
| IV.3 - AVALIAÇÃO CATALÍTICA | 85 |
| CAPÍTULO V - CONCLUSÕES..... | 89 |
| CAPÍTULO VI - SUGESTÕES | 91 |
| CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 92 |
| APÊNDICES | 98 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela II.1. Influência do pH de precipitação na área específica (BET), área específica do cobre e atividade de síntese do metanol | 03 |
| Tabela II.2. Influência da composição Cu/ZnO para precipitação em pH neutro na área específica, área de cobre o atividade do metanol..... | 04 |
| Tabela II.3. Influência do pH de precipitação nas áreas específicas total e metálica..... | 06 |
| Tabela II.4. Efeito das condições de redução nas áreas específicas total e metálica e determinação do tamanho de cristalito de cobre para o catalisador CuO/ZnO (34% de cobre) | 17 |
| Tabela II.5. Efeito das condições de redução na textura do catalisador comercial CuO/ZnO/Fe ₂ O ₃ | 18 |
| Tabela II.6. Análise térmica diferencial e difração de raios-X para catalisadores CuO/ZnO com diferentes composições | 23 |
| Tabela II.7. Resultados de Cu ⁺ em solução sólida com ZnO, determinado por raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM)..... | 28 |
| Tabela II.8. Resultados de espaçamentos da rede de ZnO e da fase ZnO do catalisador reduzido 30/70% em peso de CuO/ZnO | 29 |
| Tabela III.1. Variação do pH durante a precipitação..... | 40 |
| Tabela III.2. Condições de análise para Espectrofotometria de Absorção Atômica..... | 45 |
| Tabela III.3. Amostra diluídas com razão alumina/ catalisador 10/1..... | 50 |
| Tabela III.4. Amostras diluídas fixando o teor de CuO em 1,67%..... | 50 |
| Tabela IV.1. Teores obtidos de CuO nos catalisadores sintetizados..... | 56 |
| Tabela IV.2. Área específica BET dos catalisadores | 58 |
| Tabela IV.3. Comparação do CuO com dados da Literatura | 62 |

| | |
|--|----|
| Tabela IV.4. Comparação do ZnO com dados da literatura para o catalisador Cu-Zn-Cr..... | 63 |
| Tabela IV.5. Resultados de DRX dos catalisadores estudados..... | 64 |
| Tabela IV.6. Máximos de absorção extraídos de literatura para os diferentes compostos de cobre e zinco puros. | 75 |
| Tabela IV.7. Máximos de absorção e função de refletância, F(R) nas diferentes composições Cu/Zn..... | 80 |
| Tabela IV.8. Temperatura de consumo máximo de hidrogênio nos catalisadores CuO e ZnO puros, binários e comercial | 83 |
| Tabela IV.9. Consumo de hidrogênio por massa de CuO e ZnO | 84 |
| Tabela IV.10. Taxa específica de metanol para diferentes composições Cu/Zn..... | 87 |
| Tabela IV.11. Conversão molar de metanol durante 3h de reação | 88 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura II.1. Variação da estrutura do catalisador e propriedades com pH de precipitação. | 03 |
| Figura II.2. A) Plano cristalográfico (001) de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ | 09 |
| B) Plano basal (0001) do ZnO..... | 09 |
| C) Crescimento do ZnO ao longo da direção do plano basal, sobre a superfície (001) do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ | 09 |
| Figura II.3. Relação entre concentrações de cobre e zinco na superfície e total para catalisadores coprecipitados CuO/ZnO:(°) Calcinado a 623 K por 4 h. (●). Reduzido a 523 K por 2 h em corrente atmosférica de H_2 | 12 |
| Figura II.4. Espectro de TPR de Cu/ZnO/ Al_2O_3 após a síntese do metanol em: (a) CO/H_2 , (b) CO_2/H_2 | 14 |
| Figura II.5. Perfil de redução à Temperatura Programada..... | 15 |
| Figura II.6. Fração e concentração de espécies Cu^+ em catalisadores CuO/ZnO, ativados em fluxo de 5% H_2/Ar a temperaturas acima de 573 K em função do teor de CuO..... | 21 |
| Figura II.7. Padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas a 623 K, por 24 h..... | 25 |
| Figura II.8. Padrões de difração de raios-X dos óxidos puros e amostra binária de 5% peso de cobre | 26 |
| Figura II.9. DRX do catalisador Cu-Zn-Cr. | 27 |
| Figura II.10. Relação das intensidades do catalisador e mistura mecânica (I_C/I_{MM}) em função do teor de cobre. | 27 |
| Figura II.11. Espectroscopia de Refletância difusa de amostras calcinadas. | 31 |
| Figura II.12. Esquema de energia para CuO em contato com ZnO mostrando as transições observadas. | 32 |
| Figura II.13. Espectro de Refletância Difusa de cobre puro (A). ZnO puro (B) e de catalisadores Cu/ZnO que tem composições de 5/95 (C), 30/70 (D) e 67/33 (E) de CuO/ZnO..... | 33 |

| | |
|--|----|
| Figura II.14. Comparação da decomposição do metanol a 633 K e pressão atmosférica com a síntese do metanol a 623 K e 204 atm para CuO/ZnO com diferentes composições | 36 |
| Figura III.1. Variação do pH de precipitação com o volume de carbonato de sódio, 1M, adicionado na síntese do catalisador 50/50 de CuO/ZnO precipitadas até pH 5.3 e pH 7 | 41 |
| Figura III.2. Variação do pH de precipitação com o volume de carbonato de sódio, 1M, adicionado, na síntese do catalisador 30/70 preparados a diferentes temperaturas. | 42 |
| Figura III.3. Variação do pH de precipitação com o volume de carbonato de sódio, 1M, adicionado, nas sínteses dos óxidos puros de cobre e zinco e na amostra 5/95 de CuO/ZnO. | 43 |
| Figura III.4. Esquema de unidade utilizado nos ensaios de atividade catalítica. | 54 |
| Figura III.5. Cromatograma típico de metanol - água..... | 53 |
| Figura IV.1. Espectro de difração de raios-X de CuO puro sintetizado..... | 60 |
| Figura IV.2. Espectro de difração de raios-X de ZnO puro sintetizado..... | 61 |
| Figura IV.3. Espectro de difração de raios-X do catalisador 30/70 de CuO/ZnO..... | 65 |
| Figura IV.4. Espectro de difração de raios-X do catalisador 30/70 de CuO/ZnO sintetizado a 353 K..... | 66 |
| Figura IV.5. Espectro de difração de raios-X do catalisador mistura física, 30/70 de CuO/ZnO..... | 67 |
| Figura IV.6. Espectro de difração de raios-X do catalisador comercial CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ | 68 |
| Figura IV.7. Espectro de difração de raios-X do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizado até pH 5.3 | 69 |
| Figura IV.8. Espectro de difração de raios-X do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizado até pH neutro. | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura IV.9. Espectro de difração de raios-X do catalisador 5/95 de CuO/ZnO | 71 |
| Figura IV.10. Relação de $I_{\text{CuO}}/(I_{\text{CuO}}+I_{\text{ZnO}})$ versus composição real do CuO no catalisador | 74 |
| Figura IV.11. Espectros de Refletância Difusa de CuO e ZnO puros..... | 76 |
| Figura IV.12. Espectros de Refletância Difusa da série preparada com relação diluente/amostra, 10/1 | 77 |
| Figura IV.13. Espectros de Refletância Difusa da série que contem um teor fixo de 1,67% de CuO | 78 |
| Figura IV.14. Espectros de termorredução nas diferentes composições Cu/Zn..... | 82 |
| Figura IV.15. Conversão molar de metanol versus relação atômica de cobre | 86 |

Apêndice A - TABELAS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X ESPECIFICANDO ÂNGULOS DE DIFRAÇÃO, DISTANCIAS INTERPLANARES E INTENSIDADES RELATIVAS CALCULADOS NOS CATALISADORES PREPARADOS NAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES Cu/Zn.

| | |
|---|-----|
| A.1 - Tabela ASTM (5-0661) do CuO puro | 98 |
| A.2 - Tabela ASTM (21-1486) do ZnO puro | 98 |
| A.3 - Tabela do catalisador 30/70 de CuO/ZnO..... | 99 |
| A.4 - Tabela do catalisador 30/70 de CuO/ZnO sintetizado a 353 K..... | 99 |
| A.5 - Tabela do catalisador comercial Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ de composição (35/33/ 32) | 100 |
| A.6 - Tabela do catalisador 30/70 de CuO/ZnO misturado mecanicamente. | 100 |
| A.7 - Tabela do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizado até pH 5,3 | 101 |
| A.8 - Tabela do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizado até pH 7 | 101 |
| A.9 - Tabela do catalisador 5/95 de CuO/ZnO..... | 102 |

Apêndice B - CÁLCULO DE CONSUMO DE HIDROGÊNIO POR MASSA DE CuO E ZnO

| | |
|---|-----|
| B.1 - Catalisador CuO puro | 103 |
| B.2 - Catalisador ZnO puro | 103 |
| B.3 - Catalisador 5/95 de CuO/ZnO | 103 |
| B.4 - Catalisador 30/70 de CuO/ZnO | 104 |
| B.5 - Catalisador 50/50 de CuO/ZnO | 104 |
| B.6 - Catalisador 30/70 misturado fisicamente | 105 |

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A literatura relata vários estudos envolvendo a produção do metanol e a busca de catalisadores adequados. Pela possibilidade do metanol substituir a gasolina em veículos automotivos, com pouca alteração nos motores, a sua síntese merece atenção especial. Catalisadores para a síntese do metanol são estudados com objetivos diretamente industriais, como sua síntese em condições mais brandas, ou cientificamente, para melhor compreensão da participação de cada componente na reação. No momento estuda-se sínteses com $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ como reagentes e como catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.

Os estudos catalíticos são voltados principalmente para uma melhor compreensão da interação Cu-ZnO . Existem diferentes teorias sobre a função de cada componente no catalisador. A teoria mais aceita é a de que o cobre encontra-se disperso ou solúvel no óxido de zinco sendo o produto dessa interação o centro ativo da reação. Ainda não há acordo quanto a natureza dessa interação.

A reação reversa à síntese, a reforma do metanol, utiliza o mesmo catalisador e passa pelo mesmo intermediário ativo, sendo utilizada industrialmente para produção de H_2 . A reforma do metanol, com cinética bem conhecida, é de fácil realização pois ocorre a pressão atmosférica, pode ser portanto usada como substituta para teste catalítico no estudo de desenvolvimento de catalisadores Cu/ZnO .

O objetivo do presente trabalho é contribuir para uma melhor compreensão da interação Cu-ZnO . Para tanto foram preparadas por coprecipitação catalisadores CuO/ZnO em diferentes proporções. As composições estudadas foram: 100/0; 50/50, 30/70, 5/95 e 0/100 % em peso de CuO/ZnO . Foi preparada também uma mistura mecânica na proporção 30/70 de CuO/ZnO a partir dos óxidos puros, para se avaliar as alterações pelo preparo sem mistura íntima.

As amostras preparadas foram caracterizadas por: Absorção atômica; área superficial específica; difração de raios-X; espectroscopia de refletância difusa e redução à temperatura programada. O teste catalítico utiliza a reação de reforma do metanol cujos resultados foram comparados com o catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ comercial.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.

II.1.1 - Características do precursor seco em função de variações na metodologia de preparo.

O método de preparação de um catalisador e suas propriedades químicas e físicas e tema de estudo em catálise. Diversos autores tem pesquisado sobre a preparação de óxidos binários Cu-Zn e ternários com Al, Cr e etc., como terceiro componente, utilizando a técnica de precipitação. Na síntese vários fatores que afetam as propriedades do catalisador devem ser consideradas: Temperatura, natureza do reagente, taxa de adição de reagente, composição de Cu/Zn e meio de reação, pH.

CAMPBELL (1) observou como o método de precipitação influenciava na estrutura do catalisador. O efeito do pH é mostrado na figura (II.1). Os resultados mostraram que quando a precipitação se aproxima de uma região ácida, o zinco precipita por último. Quando a neutralização é alcançada em regiões de alto pH, o zinco precipita antes que o cobre. Os resultados obtidos são consistentes com os observados por GRAY et alii (2) e com as curvas de solubilidade de carbonato de zinco versus pH. Alcançando-se a neutralização em uma região ácida o zinco permanece em solução como espécie Zn^{+2} até pH = 4,25 e precipita com aumento de pH atingindo uma precipitação completa como carbonato em pH de 7,5 - 8. Na região de altos pH, o zinco se mostrou como espécie $Zn(OH)^{-}$ em pH de 14 e precipita completamente em pH de 12,8.

Segundo CAMPBELL (1), o tamanho de cristais que se obtém precipitando em condições básicas é menor que em condições ácidas, o que daria um catalisador mais ativo e estável. Também se pode observar, pela figura (II.1), como o pH de precipitação afetou as propriedades texturais do catalisador.

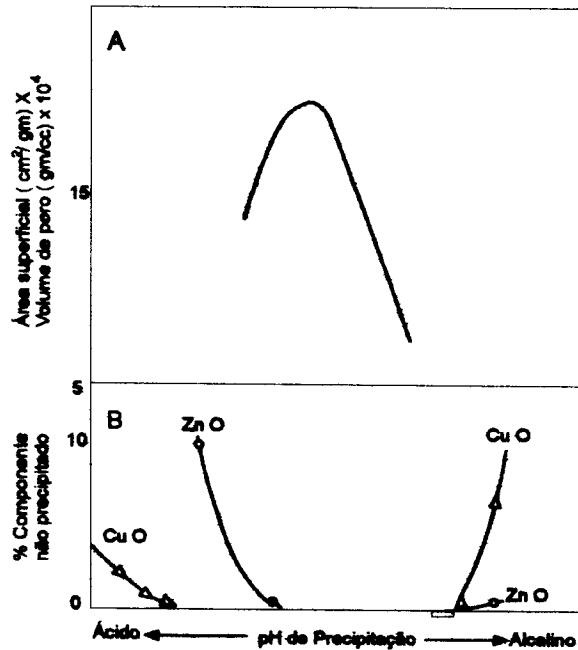


Figura II.1. Variação da estrutura do catalisador e propriedades com o pH da precipitação.

PAN et alii (3) estudaram em catalisadores Cu/ZnO a influência das condições de precipitação e composição na área específica total (BET), área específica de cobre e atividade do metanol. O pH de precipitação afetou os três parâmetros na ordem: Baixo pH < Alto pH < pH neutro. Os resultados são apresentados na tabela (II.1).

Tabela (II.1). Influência do pH de precipitação na área específica (BET), área específica do cobre e atividade de síntese do metanol.

| Composição (mol %) | Condições de Preparação | Área BET (m ² /g) | Área de Cu (m ² /g) | Taxa de síntese do CH ₃ OH (g/g/h) |
|--------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| 33 Cu / 67 ZnO | Baixo pH | 18 | 1.1 | 0.1 |
| 30 Cu / 70 ZnO | Alto pH | 59 | 33 | 0.8 |
| 30 Cu / 70 ZnO | pH Neutro | 65 | 60 | 1.9 |

Os resultados da influência da composição do catalisador são apresentados na tabela (II.2). Observa-se que os parâmetros mencionados atingem um máximo para composições de cobre na faixa de 20-40 % mol. Em composição maiores de 30 % mol de cobre a área específica de cobre está bastante próxima da área específica medida por BET.

Tabela (II.2). Influência da composição Cu/ZnO para precipitação em pH neutro na área específica, área de cobre e atividade do metanol.

| Composição (Mol %) | Área BET (m ² /g) | Área de Cu (m ² /g) | Taxa de síntese do CH ₃ OH (g/g/h) |
|--------------------|------------------------------|--------------------------------|---|
| 20 Cu/80 ZnO | 83 | 41 | 1.0 |
| 30 Cu/70 ZnO | 65 | 60 | 1.9 |
| 40 Cu/60 ZnO | 63 | 61 | 1.6 |
| 50 Cu/50 ZnO | 61 | 45 | 1.6 |
| 66 Cu/34 ZnO | 43 | 36 | 1.3 |
| 80 Cu/20 ZnO | 31 | 30 | 0.7 |

FROLICH et alii (4), sintetizaram catalisadores Cu-Zn em diferentes composições, precipitando com amônia adicionada a uma solução de nitrato de cobre e zinco aquecida a 358 K. Os autores verificaram que com a precipitação simultânea de cobre e zinco se obtém um catalisador de atividade catalítica maior que em relação à precipitação de um componente sobre o outro ou de se misturar os geis precipitados em separado, ou então em se sintetizando por calcinação direta dos nitratos.

PETRINI et alii (5), sintetizaram catalisadores binários de Cu-Zn na faixa de 0 até 54 % em peso de cobre. Os precursores secos preparados por adição de uma solução aquosa de carbonato de sódio e hidróxido de sódio a uma solução aquosa de nitrato de cobre e zinco, foram analisados por raios-X. A análise mostrou que em teores até 31 % em peso de cobre, precursores monofásico como hidrozincita, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, são encontrados. Para teores de 54% em peso de cobre, também é identificada a fase hidroxinitrato de cobre, $Cu_2(OH)_3NO_3$, que vários autores a denominam de gerhardita. RASMUSSEN et alii (6), também utilizaram o mesmo método de precipitação na síntese de catalisadores Cu-Zn-Al na faixa de cobre puro até zinco puro. Identificaram de 90 % em peso de cobre até cobre puro uma fase como malaquita, onde parte de zinco substitui o cobre na estrutura, $(Cu,Zn)_2(OH)_2CO_3$. Nas composições de 81 até 72% em peso de cobre os parâmetros de célula unitária da malaquita mudam e nas composições de 61 até 51% em peso de cobre aparece também aurichaucita, $(Cu,Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$, "ortorrômbica", a qual é a única fase presente na composição de 30% peso de cobre. Nas composições próximas a zinco puro é identificada a fase como hidrozincita, $(Cu,Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$, "monoclínica". Os autores também identificaram em todas as amostras boehmita, $(AlOOH)$.

SENGUPTA et alii (7), sintetizaram amostras binárias Cu-Zn modificando o agente precipitante. Numa série precipitaram a solução de

nitrate de cobre e zinco com bicarbonato de amônia, na outra utilizaram hidróxido de amônio. As soluções de nitratos e bicarbonatos ou hidróxidos foram adicionadas gota a gota, com agitação, no recipiente de precipitação com água destilada a 325-328K, até ajustar o PH constante de 7. De acordo com as composições sintetizadas e os agentes precipitantes, diferentes fases precursoras secas foram identificadas por análises de raios-X. Na série com bicarbonato de amônia a amostra de cobre puro contém gerhardita com um pouco de malaquita. Nas amostras acima de 50% em peso de cobre o precursor é uma fase que contém hidrozincita e/ou aurichaucita, mas a amostra de 60% em peso de cobre contém apreciáveis quantidades de rosasita e/ou malaquita, $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. A amostra com 75% em peso de cobre desta série foi amorfa. Na série precipitada com hidróxido de amônia, os precursores puros tem uma estrutura como gerhardita na amostra de cobre e hidroxinitrato de zinco como $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, na amostra de zinco. Nas amostras com 10 a 20% de cobre se observou outra forma de hidroxinitrato de zinco, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Nas amostras de 30, 40 e 50% peso de cobre apareceu uma fase simples semelhantes à gerhardita.

HERMAN et alii (8), prepararam catalisadores binários de Cu-Zn e ternários de Cu-Zn,M (M=Al,Cr) em diferentes composições. Precipitaram soluções de nitrate de cobre e zinco com carbonato de sódio aquecida a 358-363 K, em meio ácido (pH=3), até pH final de 6.8-7. Com a secagem à 333-383 K, se obtém precursores que foram identificados por análise de raios-X, em três tipos:

- precursor I, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, gerhardita.
- precursor II, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, como hidrozincita.
- precursor III, $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ como mineral rosasita.

A quantidade de cada precursor depende da composição Cu/Zn no catalisador. Vários autores utilizaram este método de síntese, entre eles DUPREZ et alii (9) e PARRIS et alii (10). Entretanto, BART et alii (11) mencionaram que HERMAN et alii (8) e HIMELFARB et alii (12), têm identificado nas diferentes composições, precursores secos dos tipos gerhardita, hidrozincita e a fase semelhante a aurichaucita, $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, que compreende uma mistura íntima de cobre e zinco. Os precursores hidroxicarbonatos coprecipitados de soluções de nitratos ou acetatos na proporção 30/70 de Cu/Zn são uma fase simples como aurichaucita, $(\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, e menos provável uma fase simples com hidrozincita $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, ou podem ser uma mistura de hidrozincita $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ e rosasita $(\text{Cu,Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. Precursores com menos de 30% em peso de cobre consistiram numa mistura de aurichaucita e hidrozincita, enquanto para razões maiores de Cu/Zn, o precursor hidroxinitrato de cobre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ e aurichaucita são os precursores obtidos.

DOESBURG et alii (13), fizeram modificações na técnica de HERMAN et alii (8) precipitando simultaneamente os reagentes e testando diferentes temperaturas: 333, 342, 343 ou 363 K. Prepararam catalisadores binários com 67% em peso de cobre, ternários de Cu-Zn-Al e quaternários de Cu-Zn-Al-Mg. Observaram, por análise de raios-X, modificações nas fases precursoras secas em função da temperatura e composição do catalisador. SHIMOMURA et alii (14), prepararam catalisadores ternários de Cu-Zn-Al também por adição simultânea de solução de nitrato de cobre, zinco e alumínio em solução de carbonato de sódio a 343 K.

OKAMOTO et alii (15), fizeram modificações no pH final de precipitação, em relação ao utilizado por HERMAN et alii (8). Prepararam catalisadores binários, com diferentes composições de Cu/Zn, coprecipitando soluções de nitrato de cobre e zinco aquecida a 353 K com carbonato de sódio até pH final de 8. Encontraram precursores secos polifásicos como HERMAN et alii (8), mas a principal diferença foi a presença de CuO, hidroxicarbonato de cobre, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ e uma pequena quantidade de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$. A influência do pH de precipitação pode ser observada nas medidas de áreas específicas total e área específica de cobre dos catalisadores na forma calcinada e reduzida, para iguais valores de composição Cu/Zn. A tabela (II.3) apresenta resultados dos catalisadores sintetizados segundo o método de HERMAN et alii (8) e OKAMOTO et alii (15).

Tabela (II.3). Influência do pH de precipitação nas áreas específicas total e metálica.

| Composição do catalisador CuO/ZnO | Calcinados BET(m ² /g) pH=8(a) | Reduzidos BET(m ² /g) | | Área esp. Cu(m ² /g) | |
|--------------------------------------|---|-------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| | | pH=8(a) | pH=7(b) | pH=8(a) | pH=7(b) |
| 0/100 | 21 | 22 | 24.1 | - | - |
| 10/90 | 39 | 31 | 35 | 13 | 4.9 |
| 30/70 | - | 48 | 39.3 | 29 | 16 |
| 50/50 | 52 | 33 | 11.1 | 18 | 5.7 |
| 70/30 | 70.9 | 12 | 7.4 | 7.2 | 3.9 |
| 100/0 | 16 | 1.5 | 0.62 | 1.5 | 0.62 |

(a) Valores extraídos da referência de OKAMOTO et alii (15), (16).

(b) Valores extraídos da referência de PARRIS et alii (10).

Os catalisadores calcinados mostraram uma área específica total superior aos reduzidos para o mesmo método de precipitação. Comparando os métodos de síntese, observa-se pouca variação na área específica total da forma reduzida até composições de 30% em peso de CuO, enquanto que para teores mais elevados de cobre maiores valores de área específica total são encontrados nos catalisadores precipitados até pH 8. Para todas as composições a área metálica foi superior nos catalisadores precipitados até pH 8.

PORTA et alii (17), sintetizaram catalisadores binários de Cu-Zn, na faixa de 50% em peso de CuO até CuO puro, por precipitação inversa até pH constante de 8, usando como agente precipitante das soluções de nitrato uma solução de bicarbonato de sódio aquecida a 333-343 K. Os precursores secos encontrados nas amostras com teores de 85 e 92% em peso de CuO são monofásicos com estrutura de malaquita, enquanto que as amostras com 77% em peso de CuO, em adição à malaquita contém também a fase aurichaucita. A amostra de 50% em peso de CuO teve baixa cristalinidade e o precursor seco mostrou as fases malaquita, aurichaucita e pequenas quantidades de hidrozincita. Outros autores que empregaram o mesmo método de síntese em catalisadores ternários de Cu-Zn-Al foram Busetto et alii (18) e em catalisadores binários Ferraris et alii (19).

Gherardi et alii (20) também utilizaram um método semelhante na precipitação com bicarbonato de sódio aquecida a 333 K no preparo de catalisadores ternários Cu-Zn-Al em diferentes composições.

Em todos os trabalhos citados, após a precipitação, os precursores são filtrados e lavados com suficiente água para eliminar cátions solúveis (ex.: Na^+ , NH_4^+) e secos na faixa de temperatura entre 333-383 K.

Da influência das condições de síntese empregadas na determinação de fases precursoras secas se pode concluir:

- Precipitação com carbonato de sódio até pH 7 em composições próximas a 30% em peso de CuO são obtidas fases precursoras simples com aurichaucita. Para composições maiores, próximas a 80% em peso de CuO, apareceram com pH 7 fases de gerhardita e aurichaucita, enquanto em pH 8 fases de óxido de cobre e fases como gerhardita.
- Para sínteses efetuadas até pH 8, modificando a natureza do agente precipitante, se pode observar que usando bicarbonato de sódio, na composição de 50% em peso de CuO a amostra apresentou baixa cristalinidade e fases como malaquita, aurichaucita e um pouco de hidrozincita. Poucas diferenças são obtidas precipitando com

bicarbonato de amônia até pH 7, onde na composição 50% em peso de CuO mostrou-se hidrozincita e/ou aurichaucita e em composições maiores até cobre puro, gerhardita com algo de malaquita.

- Utilizando como agentes precipitantes carbonato e hidróxido de sódio, para amostras com baixo teor de cobre, até 30% (razão atômica), se observou fases simples com hidrozincita. No entanto, para valores de 54% de cobre apareceu a fase gerhardita junto com hidrozincita. Entretanto, precipitando-se com hidróxido de amônia, nas composições de 30, 40 e 50% em peso de CuO observou-se apenas uma fase simples como gerhardita e para teores baixos de 10 a 20% em peso de CuO, hidroxinitratos de zinco da forma $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, enquanto que para amostras de cobre puro existe uma monofase como gerhardita, para amostras de zinco puro a fase precursora é um hidroxinitrato, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$.
- Pelo mencionado, precipitando com sais de amônio em meios de HCO_3^- ou OH^- a amostra de cobre puro apresenta principalmente a fase precursora simples gerhardita, enquanto que em teores de 50% em peso de CuO a diferença nos precursores obtidos é maior, já que em meio de precipitação com OH^- só aparece a fase gerhardita, enquanto em meio de HCO_3^- aparecem fases como hidrozincita e/ou aurichaucita, cuja fase predomina nas amostras em que a precipitação se inicia em meios ácidos, chegando a neutros ou básicos, enquanto a gerhardita predomina em teores muito altos de cobre, próximos a cobre puro. A hidrozincita não só aparece em amostras com maior teor de zinco, mas também na que mostrou baixa cristalinidade. Também deve-se mencionar que autores como PAN et alii (3) postularam que possivelmente a precipitação seqüencial de cátions Cu e Zn favorece a formação de fases simples com um só cátion de tipo gerhardita e hidrozincita, enquanto que a precipitação simultânea favorece a formação de fases precursoras com mistura de cátions.

II.1.2 - Precursores Calcinados e Forma Reduzida.

Seguindo a metodologia usada na preparação do catalisador, após a secagem a etapa seguinte é a CALCINAÇÃO. No processo de calcinação dá-se origem a forma precursora oxidada.

HERMAN et alii (8) afirmaram que no processo de calcinação os precursores hidroxicarbonatos se decompõem primeiro a 513 K, dando

origem a ZnO o qual cresce epitaxialmente sobre o plano cristalográfico (001) de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, com o plano basal (0001) de ZnO como zona de maior crescimento, figura (II.2). Na etapa final a decomposição dos hidroxinitratos com $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ dá lugar a fase CuO a 623 K. O sistema formado consiste de duas fases: ZnO hexagonal e CuO tetragonal. A composição de Cu/Zn dos precipitados determina a morfologia dos cristais e a dispersão de ZnO no catalisador.

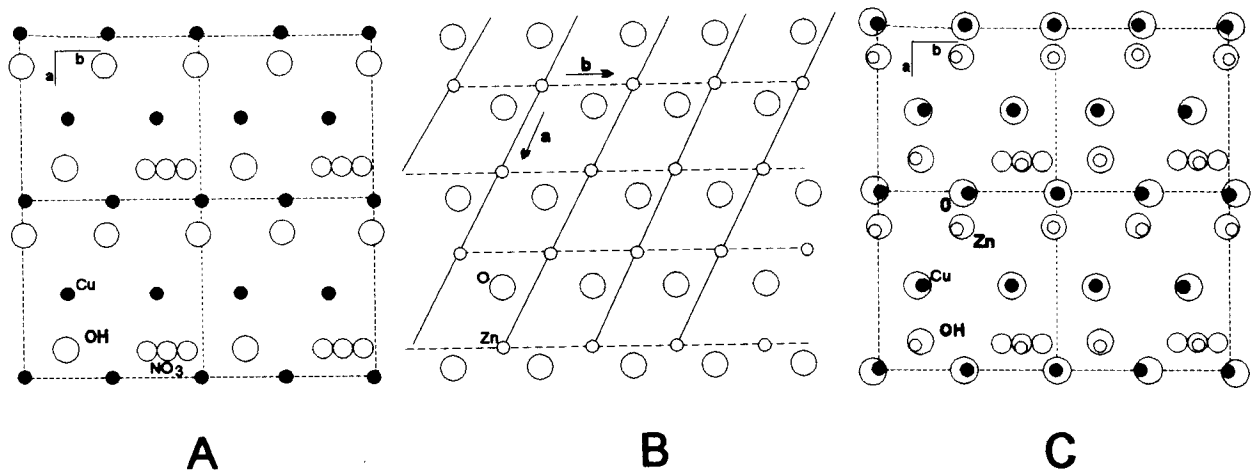


Figura (II.2). A) Plano cristalográfico (001) de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.
 B) Plano basal (0001) do ZnO.
 C) Crescimento do ZnO ao longo da direção do plano basal, sobre a superfície (001) do $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

METHA et alii (21), por estudos de microscopia eletrônica de varredura, encontraram nos catalisadores precipitados segundo a metodologia de HERMAN et alii (8), tamanhos de partículas de 5-8 nm para CuO e 15-20 nm para ZnO nas composições 30/70% em peso de CuO/ZnO. Para teores maiores de cobre partículas maiores como 50 nm são formadas.

A calcinação dos precursores de PETRINI et alii (5) a 588 K em ar, por 6h, produz partículas de 6-8 nm para CuO e 15-20 nm para ZnO até composições de 31/69 Cu/Zn. Na composições 54/46 Cu/Zn há um aumento no tamanho de partícula de 40 nm para CuO e 90 nm para ZnO.

OKAMOTO et alii (15) não encontraram um aumento abrupto no tamanho médio das partículas com teores de cobre acima de 50% em peso de CuO. Observaram um aumento regular de 10 a 26 nm no CuO com um aumento da composição de 30 a 100% em peso de CuO. Entretanto, o tamanho médio da partícula ZnO muda de 37 a 15 nm para composições de 0 a 30% em peso de CuO.

A mudança no tamanho de partícula dos catalisadores com maior teor de cobre, tanto para HERMAN et alii (8) como para PETRINI et alii (5), se deve à presença, no precursor seco, de hidroxinitrato, entretanto para OKAMOTO et alii (15) se deve à presença de hidroxicarbonato de cobre, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$.

Segundo METHA et alii (21), na composição 15/85 e 67/33% em peso de CuO/ZnO de 2 a 4% do CuO está dissolvido na fase ZnO. Resultados semelhantes foram obtidos por OKAMOTO et alii (15) e GARBASSI et alii (22). Posteriormente, KLIER et alii (23) comentam que a solubilidade de CuO em ZnO se limita a 4-6%.

Precursores polifásicos, como os preparados por HERMAN et alii (8), produzem características de área específica e morfologia de partículas que dependem consideravelmente dos diferentes materiais de partida mais do que das condições de preparação. Precursores de sais de nitratos ou carbonatos decompõem completamente a baixas temperaturas.

BART et alii (11) consideram que a decomposição do precursor aurichalcita produz um CuO pseudo-hexagonal finamente disperso como partículas esféricas ou circulares (5-8 nm) na superfície de ZnO. Em amostras com maior teor de cobre se obtêm tamanhos de partículas de CuO maiores, que resultam da decomposição de precursor $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ com uma morfologia de CuO puro.

GIAMELLO et alii (24) caracterizaram catalisadores binários Cu-Zn, sintetizados segundo o método descrito por PETRINI et alii (5), com um método calorimétrico para determinar a área específica total. Encontraram para percentagens de 3, 15 e 30% molar de cobre, áreas específicas totais dos precursores óxidos na faixa de 45 a 60 m^2/g e nenhuma variação apreciável foi encontrada com a redução do catalisador.

Entretanto, SHIMOMURA et alii (14) em medidas de áreas específicas (BET) em catalisadores ternários Cu-Zn-Al mostraram que uma área específica de 60-70 m^2/g nos precursores óxidos têm um aumento

de área para 270-280 m²/g no estado reduzido. Estes autores atribuíram que nas amostras com maior teor de cobre (acima de 40%) maior é o aumento de área, o que se deve à presença de partículas secundárias ou agregados secundários no estado oxidado que têm um tamanho de partícula maior que 80 Å constituindo uma área maior, uma distribuição de tamanho de poro próximas a centenas de Å e um volume de poro grande. Estes agregados secundários dispersam na redução gerando uma área específica maior.

GARBASSI et alii (22) caracterizaram, por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, catalisadores sintetizados segundo o método descrito por PETRINI et alii (5), mostrando que a calcinação em ar de precursores simples como hidrozincita (Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ produz a temperatura próximas de 600 K, um sistema composto de solução sólida de Cu⁺² em CuO e um pouco de Zn⁺² em CuO (solução supersaturada). Distorções estruturais na rede, devido a uma incompleta eliminação de grupos CO₃⁼ e OH⁻ a temperaturas relativamente baixas, podem formar soluções metaestáveis de Cu⁺² em ZnO. Temperaturas mais altas que 823 K, originam zinco em cobre como solução supersaturada. Temperaturas maiores produzem pequenas ilhas de ZnO rodeadas de CuO. Um aquecimento maior causa o crescimento das partículas de ZnO que segregam na superfície.

Entretanto, GIAMELLO et alii (25) com estudos de ressonância paramagnética do elétron (EPR), encontraram na decomposição do precursor simples como hidrozincita (Cu_xZn_{5-x})(CO₃)₂(OH)₆ a temperatura de 573 K em ar por 6h, ou em vácuo a 573 K, dois tipos de íons cobre Cu⁺² isolados provavelmente estabilizados na matriz ZnO e clusters de Cu⁺² em CuO. A formação de íons isolados depende do procedimento de calcinação. A decomposição do precursor hidrozincita sob vácuo favorece a formação de um sistema com uma razão mais alta de Cu⁺²_(clus)/Cu⁺²_(iso) que a decomposição em ar.

BART et alii (11) mencionaram que a alta atividade nos catalisadores com 30/70% peso de CuO/ZnO originados de precursores simples como hidrozincita (Zn,Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆ (preparados por decomposição de complexos carbonatos amoniacais), pode ser atribuída a formação de uma solução sólida de CuO em ZnO ou a presença de pequenos *clusters* (CuO)_n, onde as propriedades eletrônicas dos íons cobre superficiais são diferentes das Cu⁺² superficiais no CuO. Distribuições homogêneas de Cu⁺² e Zn⁺² no produto calcinado dependem da temperatura de tratamento. Assim a presença de *clusters* (CuO)_n aumenta com a temperatura até que todo o CuO é formado a 623 K.

CLAUSEN et alii (26) caracterizaram catalisadores binários de até 10% em peso de Cu, preparados por coprecipitação de solução de nitrato de cobre e zinco com bicarbonato de sódio aquecido a 353 K. Encontraram, por microscopia eletrônica de varredura, para o catalisador com 5% em peso de cobre tamanhos de partículas de 50-100 Å de formas semelhantes e presentes como grandes aglomerados. Estudos de estrutura fina de absorção de raios-X (EXAFS) de Cu e Zn, concluíram que o cobre como Cu^{+2} estava em um meio circundante diferente do que se encontrou como CuO puro cristalino, enquanto o Zn^{+2} estava presumivelmente como ZnO cristalino. Os estudos indicaram que para o catalisador com 5% em peso de cobre, só cerca de 0,5% de Cu^{+2} poderia estar dissolvido em ZnO, a maior parte do Cu^{+2} (>90%) estaria como CuO (como microcristalino ou amorfo), separado do ZnO.

OKAMOTO et alii (15), com estudos de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, encontraram diferentes tipos de cobre superficiais no catalisador calcinado a 623 K em ar por 4h. A quantidade depende da composição Cu/Zn e três tipos de cobre são encontrados: CuO cristalino, fases de CuO amorfo e íons de Cu^{+2} dissolvidos na rede ZnO. A figura (II.3) relaciona a razão atômica $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ na superfície e total, valores idênticos indicam dissolução homogênea de Cu^{+2} em ZnO. Segundo os autores, existem fortes interações entre cobre e zinco nos coprecipitados, uns formando fases amorfas e outros causando a dissolução da fase.

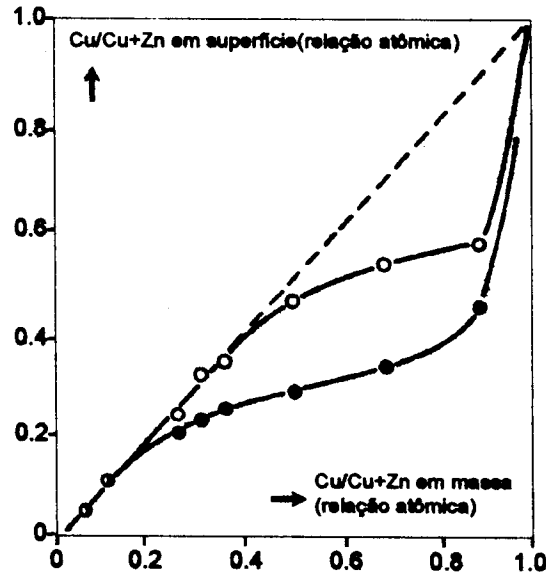


Figura (II.3). Relação entre concentrações de cobre e zinco na superfície e total para catalisadores coprecipitados CuO/ZnO: (°) Calcinado a 623 K por 4h. (●) Reduzido a 523 K por 2h em corrente atmosférica de H_2 .

GHIOTTI et alii (27) estudaram a adsorção de CO a 77 K em catalisadores binários, sintetizados segundo método descrito por PETRINI et alii (5), usando espectroscopia de adsorção no infravermelho e também medidas de microgravimetria. O estudo foi efetuado a baixas temperaturas, onde a superfície total pode considerar-se sujeita a interações fracas, que o CO pode detectar por ser muito sensível à natureza dos sítios. Os resultados mostraram nos catalisadores calcinados a presença de uma fase de CuO altamente dispersa e facilmente redutível na superfície com CO a 77 K, íons Cu^{+2} dissolvidos na fase ZnO não redutíveis com CO a 77 K e um enriquecimento de cobre na superfície. OKAMOTO et alii (15) não observaram enriquecimento de cobre na superfície. A discordância dos resultados é devida ao fato da técnica de XPS analisar camadas até espessura de cerca de 10-20 Å, enquanto o método de adsorção detecta os sítios superficiais acessíveis.

A última etapa no preparo do catalisador e a ativação via REDUÇÃO com hidrogênio ou outro agente redutor. Nesta etapa se produz a fase ativa a qual é discutida por vários autores.

OKAMOTO et alii (28), com estudos de redução à temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, em catalisadores binários Cu-Zn reduzidos em fluxo de 5% H_2 /Ar entre 298 e 873 K identificaram três tipos de espécies Cu^{+2} na forma calcinada, relacionadas às temperaturas de redução da seguinte forma:

- Cobre na rede de ZnO, (a temperatura de consumo máximo de H_2 , $T_m=483$ K);
- Fases de CuO amorfo ($T_m=463$ K);
- CuO cristalino ($T_m=493$ K).
- No caso do catalisador ternário Cu-Zn-Al, um pico adicional a $T_m=503$ K é indício de Cu^{+2} na fase Al_2O_3 .

BART et alii (11) mencionaram que a caracterização por redução à temperatura programada de um catalisador CuO/ZnO/ Al_2O_3 , mostrou dois tipos de espécies oxídicas no precursor: CuO cristalino e CuO-ZnO dispersos em Al_2O_3 , ambas facilmente redutíveis abaixo de 520 K. As espécies CuO-ZnO dispersas são provavelmente reoxidadas parcialmente por CO_2 ou H_2O durante a reação e, portanto, responsáveis pela atividade catalítica.

LEE et alii (29) apresentaram resultados de redução à temperatura programada (TPR) do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ após a reação de síntese de metanol com alimentação CO/H₂ e com CO₂/H₂ a 523 K por 24 h. A figura (II.4), mostra um pico simples de consumo de hidrogênio no catalisador usado na reação com CO/H₂ e no caso da reação com CO₂/H₂ um pico adicional em temperatura mais baixa. O maior consumo de H₂ para o catalisador usado com CO₂/H₂, indica uma maior oxidação. Os picos de maior temperatura, em ambos casos, também foram encontrados nos catalisadores calcinados e se atribuem a espécies de oxigênios ligados a cobre.

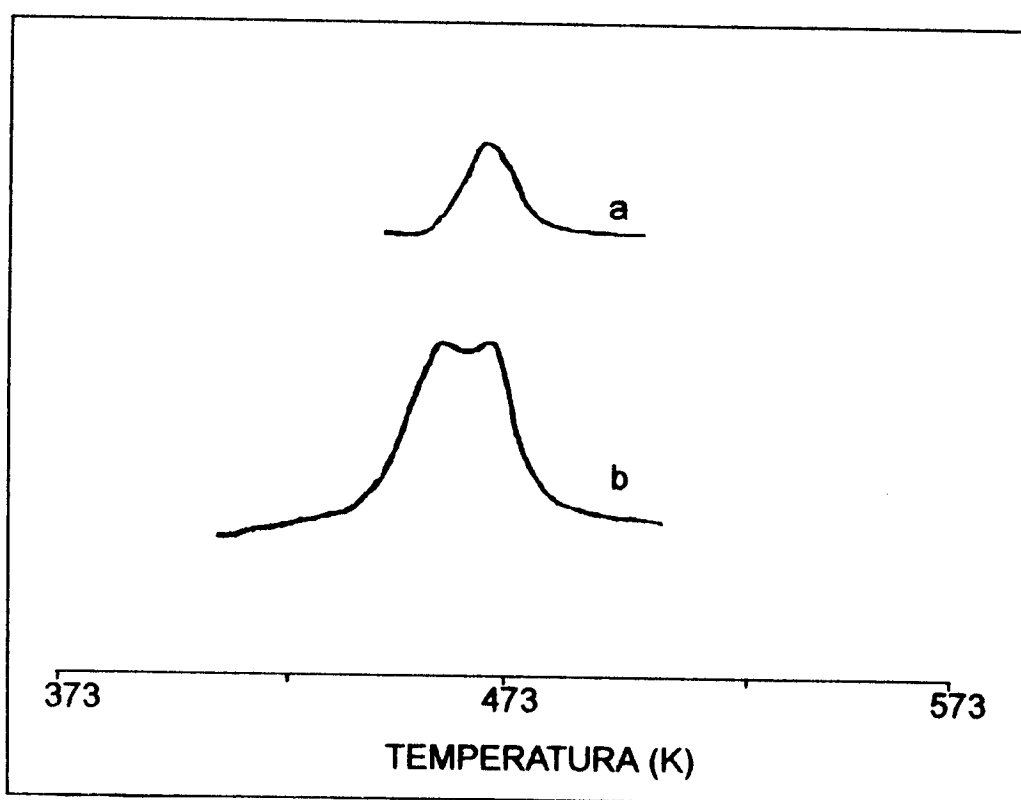


Figura (II.4). Espectro de TPR de Cu/ZnO/Al₂O₃ após a síntese do metanol em: (a) CO/H₂, (b) CO₂/H₂. Massa de amostra 25 mg. Velocidade de fluxo (5% H₂/N₂) = 15 mol/s. Velocidade de aquecimento: 150 K/h.

FLEISCH et alii (30) estudaram por redução à temperatura programada a redutibilidade de CuO em presença de ZnO e ZnO/Al₂O₃. A figura (II.5) apresenta redução completa de CuO para o catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ 140 K abaixo que no catalisador CuO puro, enquanto o CuO no catalisador CuO/ZnO reduz-se completamente a 50 K mais alto que o CuO puro. Os perfis de TPR confirmam que o CuO pode ser reduzido completamente a cobre metálico mesmo quando combinado com ZnO/Al₂O₃.

No processo de redução os diferentes métodos redutivos e a composição do precursor determinam a dispersão e morfologia dos catalisadores finais.

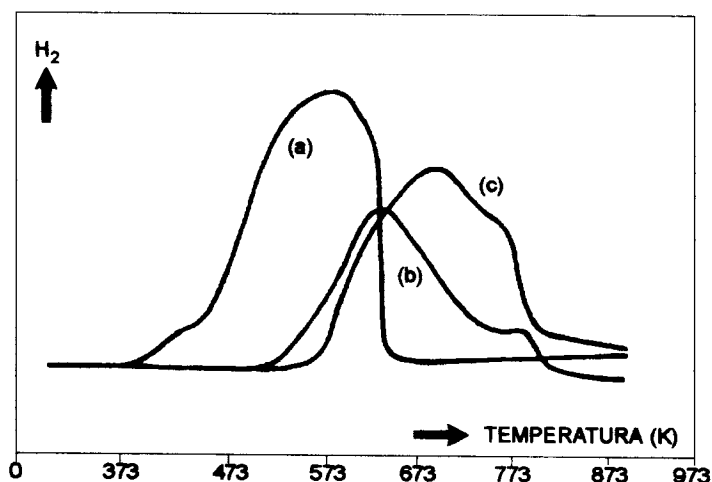


Figura (II.5). Perfil de Redução à Temperatura Programada. Cada amostra foi tratada em ar seco a 777 K por 1 h. Gás de arraste: 5% H₂/ Ar e taxa de aquecimento de 20 K/min. (a) 0.05 g CuO/ZnO/Al₂O₃ (40/50/10). (b) 0.01 g CuO. (c) 0.05 g CuO/ZnO (40/60).

PETRINI et alii (5) utilizaram quimissorção de O₂ a 123 K e encontraram que os catalisadores têm área metálica relativamente alta, de 120 a 180 m²/g Cu, nas amostras obtidas por calcinação e redução dos precursores monofásico, na faixa de 3 a 31% em peso de cobre. Para o catalisador de 85% em peso de cobre com precursor bifásico é obtida uma baixa área 10 m²/g Cu.

OKAMOTO et alii (16) utilizaram quimissorção de N₂O a 363 K e os catalisadores mostraram áreas metálicas semelhantes às de PETRINI et alii (5), nas composições até 30% em peso de CuO de 160-120 m²/g Cu.

Para teores maiores de cobre a área superficial decresce gradualmente para faixa de 50 a 7 m²/g de Cu.

KLIER et alii (23) utilizaram quimissorção de O₂ a 78 K na medida da área superficial de Cu, encontrando valores de 5-16 m²/g cat. até a composição de 30% em peso de CuO. Para teores maiores de cobre, a área decresceu de 7 a 4 m²/g de cat. Valores um pouco superiores foram determinados por OKAMOTO et alii (15), mas com igual tendência nas diferentes composições.

O tamanho médio das partículas de cobre, determinado por alargamento de linhas de difração de raios-X, é próximo a 5 nm nos catalisadores de KLIER (23) para composições de até 30% em peso de CuO, em maiores teores de cobre são maiores que 30 nm. Uma análise quantitativa por difração de raios-X efetuada por BULKO et alii (31) mostraram que nem todo o cobre nas amostras estavam na forma cristalina. Estudos adicionais de microscopia eletrônica de varredura informaram sobre a localização de cobre amorfo e morfologia de cobre cristalino. O tamanho das partículas dos catalisadores de OKAMOTO et alii (16), determinados pelo método do alargamento de linhas de difração de raios-X, são maiores e aumentam de 8 nm na composição de 5% em peso de CuO até 34 nm na composição de 70% em peso de CuO.

O efeito das condições de redução na área específica total e metálica, num catalisador binário CuO/ZnO de 34% em peso de cobre, foi estudado por SENGUPTA et alii (32). Misturas de H₂ + N₂, CO + N₂, H₂ + vapor d'água e CO + vapor d'água foram utilizadas nas temperaturas de 453, 473 e 503 K. As áreas metálicas foram determinadas pela decomposição de N₂O, considerando o raio iônico do O⁼. Também utilizaram a decomposição para determinar o tamanho de cristalito de cobre, os quais foram comparados com o método de alargamento de linhas de difração de raios-X. Os resultados são apresentados na tabela (II.4).

Tabela (II.4). Efeito das condições de redução nas áreas específicas total e metálica e determinação do tamanho de cristalito de cobre para o catalisador CuO/ZnO (34% de cobre).

| Agente Redutor | T(K) | Área Específica BET(m ² /g cat.) | Área específica Cu(m ² /g cat.) | Tamanho de cristalino do Cu.(Å) | |
|---|------|---|--|---------------------------------|---------|
| | | | | N ₂ O | Raios-X |
| H ₂ | 453 | 26.7 | 16.2 | 140 | 150 |
| | 473 | 22.0 | 14.1 | - | - |
| | 503 | 16.0 | 15.0 | 151 | 180 |
| H ₂ +H ₂ O _(v) | 453 | 18.1 | 15.4 | - | 130 |
| | 473 | 19.0 | 12.0 | - | - |
| | 503 | 20.0 | 11.0 | - | 180 |
| CO | 453 | 17.9 | 15.5 | - | - |
| | 473 | 18.2 | 15.7 | - | - |
| | 503 | 19.0 | 15.5 | 147 | - |
| CO+H ₂ O _(v) | 453 | 19.8 | 8.0 | - | - |
| | 473 | 19.6 | 11.5 | - | 150 |
| | 503 | 19.1 | 11.1 | - | - |

A presença de vapor d'água produz uma diminuição na área metálica, o que se deve a uma oxidação parcial da superfície do metal pelo vapor. Um posterior tratamento das amostras reduzidas com H₂ + vapor, CO + vapor, com H₂ aumentaria a área metálica. Os tamanhos de partícula de cobre das amostras reduzidas medidas por raios-X são concordantes com os calculados por decomposição de N₂O.

HERWIJNEN et alii (33), estudaram o efeito de diferentes condições redutoras na área específica e atividade catalítica para um catalisador comercial. O tratamento com 5% vol H₂/N₂ seguido por H₂ contendo de 1 a 100 ppm vol H₂O por 100 h, indica que existe uma diminuição da área específica BET com aumento da temperatura de redução de 473 a 573 K, tabela (II.5). As amostras do catalisador comercial (G 66B CuO/ZnO/Fe₂O₃, 32/62/2 % peso), tratadas a 573 K, contêm liga metálica CuZn, que é formada pela redução parcial de ZnO e um pouco de zinco que possivelmente se dissolve na fase cobre. Os tamanhos de cristalitos de Cu e ZnO permanecem quase constantes e próximos a 225 Å nas condições redutoras empregadas, isto indica que a área específica de cobre não diminui seletivamente e a diminuição na atividade catalítica se deve à formação de liga metálica. Os autores não encontraram formação de liga metálica nas condições de redução, 1-2% vol H₂/N₂ e temperatura de 473 K.

Tabela (II.5).Efeito das condições de redução na textura do catalisador comercial CuO/ZnO/Fe₂O₃.

| T (K) | XH ₂ O (ppmv) | S(BET) (m ² /g) | a _{Cu} (a) (Å) | x _{Zn} (b) - | d _{Cu} (Å) | d _{ZnO} (Å) |
|----------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|
| 473 | 100 | 21.1 | 3.615 | 0.00 | 235 | 230 |
| 523 | 100 | 19.0 | 3.617 | 0.00 | 245 | 250 |
| 573 | 100 | 15.3 | 3.626 | 0.06 | 210 | 220 |
| 473 | 1 | 20.7 | 3.614 | 0.00 | 245 | 205 |
| 523 | 1 | 19.2 | 3.616 | 0.00 | 250 | 220 |
| 573 | 1 | 14.6 | 3.632 | 0.00 | 240 | 220 |

(a) Constante de rede de cobre.

(b) Teor de zinco na fase de cobre.

Entretanto KLIER (34) mencionou que a formação da liga metálica CuZn, publicada por vários autores, pode ser revertida por tratamento em atmosfera oxidante com vapor de água. O equilíbrio redox, $ZnCuZn + H_2O(g) \rightleftharpoons ZnO + H_2(g)$, deslocado para a esquerda pode produzir desativação do catalisador por formação de liga metálica, enquanto o deslocamento para a direita, devido a altas concentrações de água, tem um efeito benéfico. Também a presença de promotores (ex.: Alcalis), deslocam o equilíbrio para a direita diminuindo a formação da liga metálica.

FROLICH et alii (4) observaram por valores de energia livre a influência da natureza do agente redutor na redutibilidade do óxido. Comprovaram que o ZnO, pouco redutível, pode parcialmente ser reduzido a 633 K e 1 atm na presença de H₂, CO, e CH₃OH. A reação do óxido puro com metanol: $ZnO(s) + CH_3OH(g) \Rightarrow CO_2(g) + H_2(g) + Zn(s)$, produz uma energia livre negativa, maior que com os demais reagentes, (-8188 cal) e se o equilíbrio fosse possível nesta temperatura os gases teriam cerca de 7% de CO₂. A redução de CuO, por metanol, é exotérmica e forneceria a energia necessária para a redução de ZnO quando os dois componentes estivessem presentes em mistura íntima.

Considerando a influência da temperatura e gases redutores, FLEISCH et alii (30) estudaram por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), os diferentes estados de cobre superficiais na redução do catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ (C18HC, 43/47/10). A redutibilidade de cobre em H₂ e CO puros estudada em função da temperatura mostrou que:

- O tratamento com H₂ a 323 K reduz o Cu⁺² a Cu⁺, a 373 K há uma posterior redução de Cu⁺² a Cu⁺ mas não se forma cobre metálico, e os ions Cu⁺ são diferentes dos ions Cu⁺ da cuprita Cu₂O. O resultado é uma indicação de interação de Cu⁺/ZnO. A 523 K ocorre completa redução de Cu⁺² a Cu⁰ em 3h de tratamento e em 1 h só há presença de Cu⁺ e Cu⁰.
- O tratamento com CO puro é semelhante ao de H₂ puro. A 373 K os ions Cu⁺² são reduzidos a Cu⁺, enquanto que a 523 K se forma cobre metálico. A diferença em reduzir com H₂ ou CO está nas diferentes identidades dos ions Cu⁺, e na quantidade de carbono em superfície. Os autores observaram que o catalisador exposto em ar por 2 min. mostrou a presença de Cu⁺, e que existe 6.5% de Cu⁺ na matriz ZnO, podendo-se identificar Cu⁰ reoxidado a Cu⁺ dissolvido em ZnO.

GIAMELLO et alii (25) com ensaio de ressonância paramagnética do elétron em catalisadores binários reduzidos com H₂ e CO, à pressão de 100 torr e diferentes temperaturas, 298, 373 e 423 e 483 K, determinaram que *clusters* de Cu⁺² são de maior redutibilidade que Cu⁺ isolados. Os autores propõem que alguns Cu⁺² isolados são estabilizados na forma de Cu⁺ isolados e estes últimos são sítios de adsorção de CO formando complexos Cu⁺ - CO.

VLAIC et alii (35) estudaram a influência da temperatura de redução com fluxo de 0.5 - 3% H₂/N₂. A temperatura de redução não afeta o ZnO em catalisadores Cu-ZnO/Al₂O₃ com composições semelhantes ao comercial (24/47/15, 29/45/12, 27/52/12 % em peso), mas produz a redução de CuO num processo que ocorre em duas etapas:

- Para temperaturas menores que 473 K CuO passa para Cu₂O.
- Para temperatura maiores, de acordo com ensaios de XRD, XANES e EXAFS, de encontra cobre metálico disperso e não Cu₂O. Nas composições de 10 a 30% peso de CuO, estas finas dispersões de cobre metálico estão fixas na camada de ZnO. Para catalisadores com teores maiores de cobre se formam cristais maiores de cobre metálico.

A velocidade de redução relativa foi estudada por HIMELFARB et alii (36) em catalisadores CuO/ZnO (67/33 % peso) e CuO/ZnO/Al₂O₃ (60/30/10 % peso), tratadas com 2-5 % H₂/N₂ a 523 K. No sistema ternário, Cu₂O é formado inicialmente mais rapidamente que o Cu⁰, mas após a

metade do tempo total de redução o Cu^0 aumenta muito mais rapidamente. No sistema binário o Cu_2O atua como intermediário definitivo e Cu^0 não é formado até que todo o CuO foi reduzido a Cu_2O , isto é, redução preferencial de CuO a Cu_2O mais que de Cu_2O a Cu^0 ou de CuO a Cu^0 .

A influência da composição Cu/Zn nas espécies de cobre reduzido foram estudadas por OKAMOTO et alii (28) através de ensaios de TPR e XPS. Os autores consideram que os principais processos de redução ocorrem em duas etapas: $\text{Cu}^{+2} \Rightarrow \text{Cu}^+ \Rightarrow \text{Cu}^0$. Parte de íons Cu^{+2} dissolvidos na rede de ZnO são estabilizados como espécies Cu^+ . A fração de espécies Cu^+ decresce para teores altos de cobre como é mostrado na figura (II.6). a concentração de Cu^+ atinge um máximo para composições de 30-40 % (absoluto) e para 70% em peso de CuO nos catalisadores binários o que é um indício de catalisadores cataliticamente ativos.

OKAMOTO et alii (16), em outro estudo de XPS, observaram que para catalisadores de 5-10 % em peso de CuO os teores de cobre na superfície não são alterados por redução com H_2 a 523 K, a 1 atm por 2 h. A superfície está estabilizada na redução com H_2 . Ainda que o Cu^{+2} seja reduzido a Cu^+ e Cu^0 , parte de Cu^{+2} dissolvido se estabiliza na superfície. Em teores altos de cobre, 70 % em peso de CuO, quantidades pouco apreciáveis de espécies Cu^+ são encontradas após a redução com H_2 a 453 - 523 K por 2h, enquanto que com teores menores que 35 % em peso de CuO o Cu^+ é encontrado. Para teores de cobre maiores que 25% em peso de CuO as partículas de Cu^0 predominam. Entretanto para teores de cobre menor que 10% peso de CuO, espécies de Cu^0 sobre ZnO formando monocamadas bidimensionais predominam. As partículas de Cu^0 se formam de fases de CuO amorfo e cristalino, enquanto que espécies de cobre, bidimensionais, incluindo a Cu^+ se originam de Cu^{+2} dissolvidas na rede ZnO. As espécies de cobre metálico bidimensionais são reoxidadas em ar à temperatura ambiente. Os autores concluem que camadas bidimensionais de $\text{Cu}^0 - \text{Cu}^+$ formam sítios ativos para a reação catalítica.

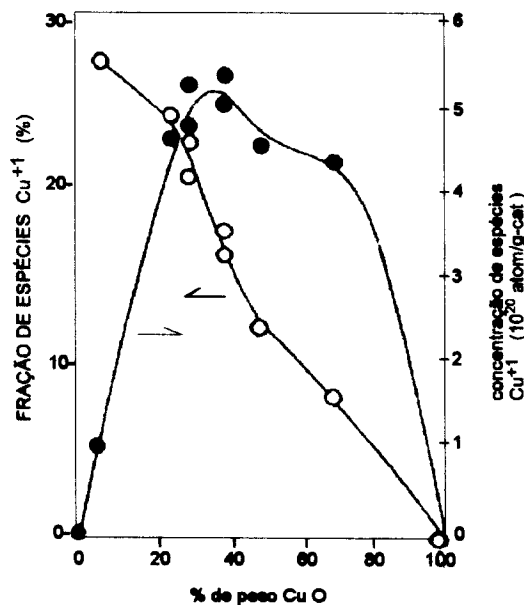


Figura (Il.6), Fração e concentração de espécies Cu⁺ em catalisadores CuO/ZnO, ativados em fluxo de 5 % H₂ /Ar a temperaturas acima de 573 K em função do teor de CuO.

MEHTA et alii (21) com estudos de microscopia eletrônica de varredura (SEM), em catalisadores ternários Cu/ZnO/Al₂O₃ ou Cr₂O₃ e Cu/ZnO, especificamente o 30/70 % em peso de CuO/ZnO, confirmaram a existência de duas formas de cobre: Uma interage fortemente com a fase ZnO e a outra é uma fina dispersão do metal cobre atuando como um doador fraco de elétrons para a fase ZnO através da interface Cu(211)/ZnO (1010).

VLAIC et alii (35) mencionaram que as afirmações anteriores estão baseadas em:

- Os Cu⁺ são centros para a ativação ou quimissorção de CO, enquanto que H₂ rodeia a superfície de ZnO, no mecanismo de formação do metanol.
- O Cu⁺ explica a ação estabilizante da Al₂O₃ mantendo a eletroneutralidade O ZnO estabilizaria o Cu⁺ ativo cataliticamente.
- Os espectros de absorção de infravermelho próximo e visível de Cu⁺/ZnO são diferentes de Cu⁺²/ZnO.
- O Cu⁺ é isoeletrônico com Zn⁺².
- O Cu⁺ frequentemente assume coordenação tetraédrica, e a equação $s = (d/1.686)^{-7.9}$, (onde s = força de ligação, d = comprimento de ligação), pode ser usada para determinar o comprimento da ligação Cu⁺—O como 2.01 Å, próximo a um comprimento médio de Zn—O de 1,98 Å no ZnO.

KLIER (23) afirmou que o catalisador 30/70 de CuO/ZnO tem várias regiões que podem ser consideradas sítio ativo: a) A superfície do cristalito de cobre. b) A superfície do cristalito de zinco. c) Cobre solúvel em ZnO. d) A interface entre partículas de cobre (211) com partículas de ZnO (1010). Concluindo que destas espécies a de maior importância na atividade do catalisador é a de cobre solúvel em ZnO, sendo o contato entre cristais de cobre e ZnO o de menor importância.

TOHJI et alii (37) com estudos de estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS) no catalisador 30/70 de CuO/ZnO, reduzido a várias temperaturas, levam em conta as considerações de OKAMOTO et alii (16) e HERMAN et alii (8) e concluem que três estruturas de cobre são possíveis:

- Abaixo de 400 K uma camada quase bidimensional de átomos de cobre que se desenvolve sobre o suporte ZnO.
- Entre 400-500 K, pequenos *clusters* de cobre dispersos no ZnO.
- Para temperaturas maiores aparecem cristais de cobre metálico dispersos sobre o suporte devido à sinterização do cobre.

Das três formas de cobre, os pequenos *clusters* de metais de cobre dispersos são as espécies cataliticamente ativas.

II.2 - CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

II.2.1 - Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma análise indispensável para o estudo de fases cristalinas, fornecendo informações sobre a natureza das fases. O tamanho de cristalitos pode ser determinado pela análise do alargamento dos picos de difração.

HIMELFARB et alii (12) identificaram os precursores secos, mencionados no item de preparação, pelas linhas de difração características. A ocorrência de intensas linhas em deslocamentos de $2\theta = 34,1^\circ$, $41,9^\circ$ e $50,1^\circ$ caracterizam aurichaucita, enquanto a ausência de linhas de rosasita a $2\theta = 14,7^\circ$ e $17,3^\circ$, bem como de hidrozincita a $2\theta = 47,5^\circ$ e $51,5^\circ$ mostraram que o precursor do catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO era predominantemente uma fase simples como aurichaucita. Da mesma forma identificaram os precursores para as outras composições.

PORTA et alii (17) identificaram das intensidades de reflexão (120) de malaquita a 2θ de $17,5^\circ$ e da reflexão (140) de aurichaucita a 2θ de 13° (rad. $\text{CuK}\alpha$, filtro de Ni), quantidades apreciáveis desta última nas amostras de 67 e 77 % em peso de CuO, enquanto para maiores teores de cobre só

a presença da malaquita. A amostra com 50% em peso de CuO, de baixa cristalinidade, mostrou malaquita, aurichaucita e um pouco de hidrozincita. As quantidades relativas de cada fase determinadas por análise térmica diferencial e identificadas por raios-X são apresentadas na tabela (II.6).

Tabela (II.6) -Análise térmica diferencial e difração de raios-X para catalisadores CuO/ZnO com diferentes composições.

| Amostra CuO/ZnO (% PESO) | Razão Atômica Cu/Zn | | T' (K) | T" (K) | Fases Identificadas por ATD/DRX | | |
|--------------------------------|------------------------|---------|-----------|-----------|------------------------------------|-------|-----------|
| | Nominal | Obs.DRX | | | % M | % A | (a) H% |
| 100/0 | 100 | 100 | 578 | | | | |
| 92/8 | 11.5 | 11.9 | 613 | | 100/100 | - | - |
| 85/15 | 5.7 | 6.1 | 628 | | 100/100 | - | - |
| 77/23 | 3.4 | 3.5 | 633 | 593 | 90/89 | 10/11 | - |
| 67/33 | 2.0 | 2.2 | 638 | 613 | 60/66 | 40/34 | - |
| 50/50 | 1.0 | 1.2 | 643 | 608 | 10/- | 80/- | 10/- |

Temperaturas máximas dos picos de análise térmica diferencial: T' e T".
 Porcentagem de: M - Malaquita, A - Aurichaucita, H - Hidrozincita
 (a) O pico de temperatura máxima para a hidrozincita pura é 518 K.

Nas amostras mais concentradas em cobre a única fase presente é a zíncam-malaquita, a medida que aumenta o teor de zinco os parâmetros de célula unitária mudam. Resultados por raios-X mostram que se produzia uma diminuição de a, c e ângulo β , enquanto que b aumenta e o volume total diminui até para mais de 30 % de zinco o que é o valor limite de solubilidade de zinco na rede malaquita. Observando na tabela (II.6), em teores maiores de zinco como a amostra 77/23 CuO/ZnO o sistema mudou de monofásico para bifásico, (M+A). Os autores explicam a mudança nos parâmetros de rede, como devido a uma maior covalência metal-oxigênio ou por uma menor distorção do sítio octaédrico ao redor dos átomos metálicos quando os íons Zn substituem os íons Cu: ambos efeitos produzem uma diminuição da rede e uma maior estabilidade de zíncam-malaquita em comparação à hidroxicarbonato de cobre puro. Esta maior

PETRINI et alii (5) identificaram por padrões de difrações que as amostras precipitadas com composição até 30 % em peso de CuO eram precursores simples, como hidrozincita (2θ de 47.5° e 51.5°) e misturas de fases para composições com maior teor de cobre.

WELLS (38) fez estudos cristalográficos baseados em medidas de raios-X do precursor malaquita $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. O autor concluiu que o precursor cristaliza com simetria *monoclínica* tendo como parâmetros de rede: $a=9.48 \text{ \AA}$, $b=12.03 \text{ \AA}$, $c=3.21 \text{ \AA}$ e ângulo de $98^\circ \pm 0.5$, e quatro $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ na célula unitária.

GHOSI (39) com estudos da estrutura do cristal hidrozincita $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ comprovou que esta era *monoclínica* com parâmetros de rede: $a= 13.62 \text{ \AA}$, $b= 6.3 \text{ \AA}$, $c=5.42 \text{ \AA}$ e ângulo de $95^\circ 50'$, com o zinco em coordenação tetraédrica e octaédrica.

FERRARIS et alii (19) caracterizaram precursores preparados por: 1) Técnica de precipitação de HERMAN et alii (8). 2) Técnica de precipitação segundo PORTA et alii (17). A identificação dos precursores secos no primeiro caso mostrou uma fase como hidrozincita e aurichaucita em composições até 30% em peso de CuO. Para teores maiores de cobre 50 e 70% em peso de CuO uma mistura de fases como hidrozincita e/ou aurichaucita e hidroxinitratos de cobre. No segundo método de síntese os mesmos precursores antes mencionados pelo próprio PORTA et alii (17), foram identificados. Os precursores óxidos dos diferentes métodos mostraram: CuO (Tenorita) e ZnO (Zincita). As diferenças nos CuO sintetizados pelos dois métodos são mostradas na figura (II.7). Da mesma forma se pode observar nas amostras binárias 95/5 % em peso de CuO/ZnO (HERMAN et alii (8)) e 92/8 % em peso de CuO/ZnO (PORTA et alii (17)) diferenças em cristalinidade. Em amostras mais diluídas 2-10 % em peso de CuO só aparecem linhas de difração de ZnO puro.

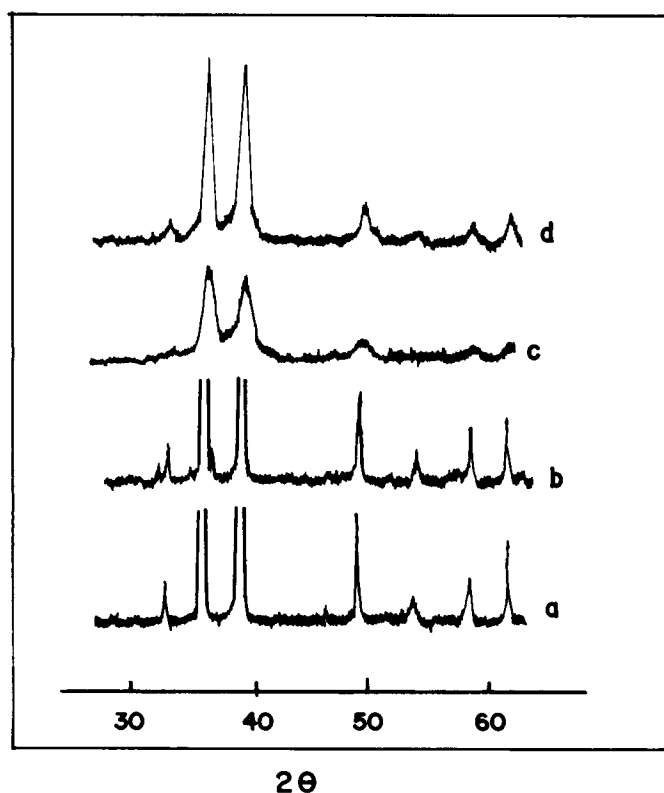


Figura (II.7). Padrões de difração de raios-X das amostras calcinadas a 623 K, por 24 h. (a) 100/0 , (b) 95/5 % em peso de CuO/ZnO do método de síntese de HERMAN et alii (8), (c) 92/8, (d) 100/0 % em peso de CuO/ZnO do método de síntese de PORTA et alii (17).

CLAUSEN et alii (26) caracterizaram por difração de raios-X óxidos puros de cobre e zinco e um catalisador binário de 5 % em peso de Cu, preparado segundo o método de PORTA et alii (17) o que mostrou só a fase de ZnO. Os difratogramas são apresentados na figura (II.8).

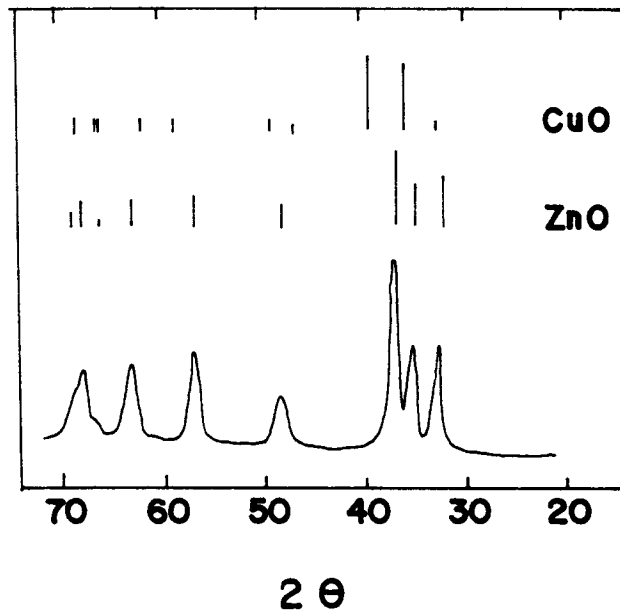


Figura (II.8). Padrões de difração de raios-X dos óxidos puros, CuO, ZnO e amostra binária de 5% em peso de Cu.

HERMAN et alii (8) analisaram a forma precursora e reduzida do catalisador Cu-Zn-Cr (60/30/10). Na figura (II.9) são mostrados as fases de CuO e ZnO do catalisador.

KLIER (23) com ensaios de raios-X detectou a presença de cobre amorfo, o qual é induzido pela presença do ZnO e a maior quantidade se encontra nos catalisadores mais ativos. Posteriores medidas de área específica demonstraram que nenhum aumento apreciável na área se produz em amostras que contém maior quantidade de cobre amorfo. O mencionado é um indício de que o cobre não está disperso como pequenas partículas, mas que parte deste cobre amorfo está localizado nos cristalitos de ZnO.

BULKO et alii (31) apresentaram resultados de raios-X de amostras reduzidas, que foram preparadas segundo o método de síntese de HERMAN et alii (8). A quantidade de ZnO cristalino nos coprecipitados e a correspondente mistura mecânica é a mesma em todas as composições nominais. Entretanto, a quantidade de cobre cristalino é menor na amostra coprecipitada que na mistura mecânica. A área marcada na figura (II.10) corresponde à fração de cobre amorfo. Esta quantidade se usa para calcular a concentração de cobre nos cristalitos de ZnO. Os resultados são apresentados na tabela (II.7).

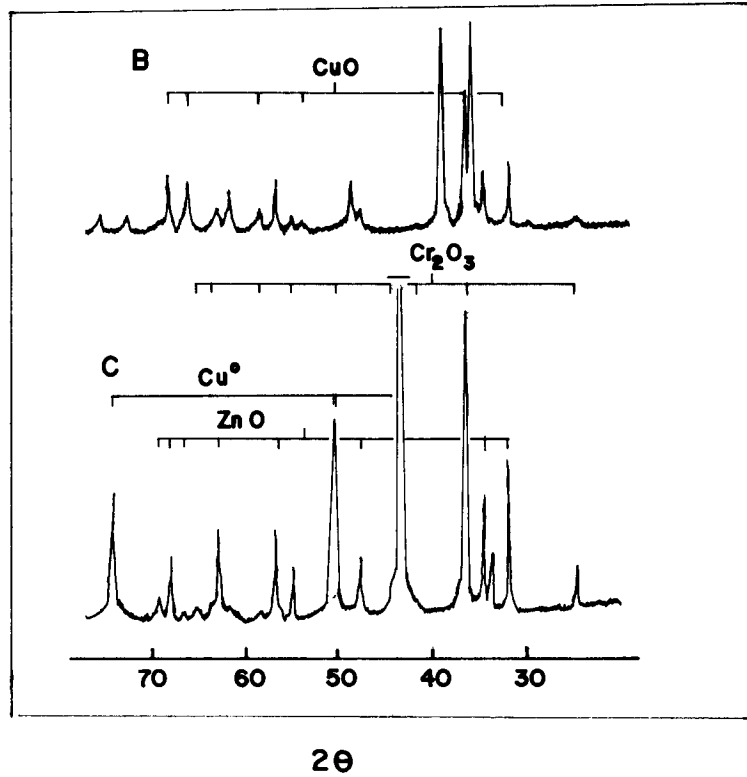


Figura (II.9). DRX do catalisador Cu-Zn-Cr. (B) Após a calcinação a 623 K e (C) Após a redução a 523 K em 2% $\text{H}_2/98\%$ N_2 .

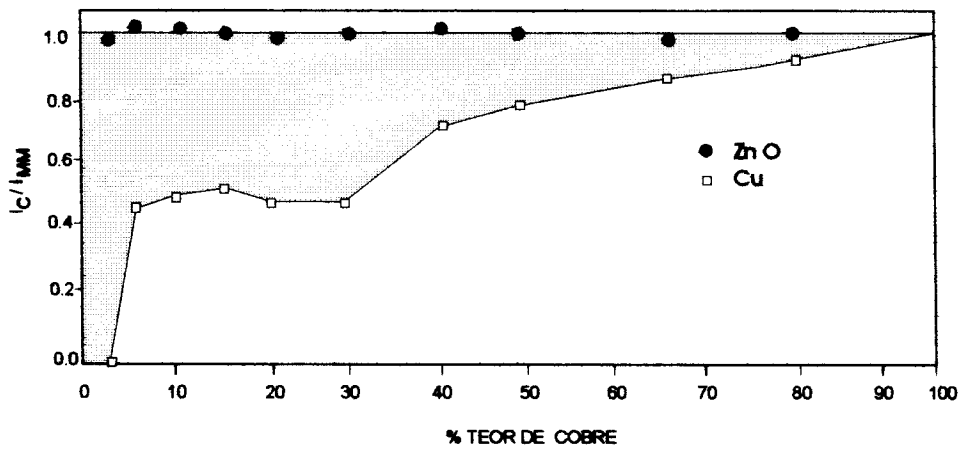


Figura (II.10). Relação das intensidades do catalisador e mistura mecânica (I_C/I_{MM}) em função do teor de cobre.

Tabela (II.7). Resultados de Cu^+ em solução sólida com ZnO , determinado por raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

| Composição nominal CuO/ZnO (% peso) | % de Cu^+ em solução sólida | |
|--|--------------------------------------|----------------|
| | Raios-X | SEM |
| 2/98 | 2.0 | |
| 5/95 | 2.5 | |
| 10/90 | 4.8 | |
| 15/85 | 8.1 | |
| 20/80 | 10.5 | |
| 30/70 | 16.8 ± 1.5 | 15.1 ± 3.7 |
| 40/60 | 12.6 ± 1.5 | 5.0 ± 3.7 |
| 50/50 | 13.0 ± 2.0 | 8.7 ± 3.6 |
| 67/33 | 15.4 ± 3.0 | 11.6 ± 2.8 |
| 80/20 | 14.2 | |

KLIER (34) através das mudanças dos parâmetros da rede de ZnO puro confirmou a existência de cobre localizado na rede ZnO . A tabela (II.8) apresenta os padrões de difração de ZnO puro e para o catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO . Os autores observaram mudanças dos parâmetros de rede de ZnO puro no catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO , estas expansões da rede confirmaram resultados anteriores.

Tabela (II.8). Resultados de espaçamentos da rede de ZnO e da fase ZnO do catalisador reduzido 30/70 % em peso de CuO/ZnO.

| (hkl) | ZnO puro (0/100) | | $\Delta(\text{ZnO} - \text{Dados de tabela de raios-X}), \text{ nm}$ |
|-------|-------------------------------|----------------------|--|
| | 2θ | d-Espaçamento(nm) | |
| 100 | 31.72 ± 0.023 | 0.2818 ± 0.0002 | 0.0002 |
| 002 | 34.34 ± 0.010 | 0.2609 ± 0.0001 | 0.0007 |
| 101 | 36.20 ± 0.010 | 0.2479 ± 0.0001 | 0.0003 |
| 102 | 47.47 ± 0.010 | 0.1913 ± 0.00005 | 0.0002 |
| 110 | 56.54 ± 0.010 | 0.1626 ± 0.00002 | 0.0 |
| 103 | 62.79 ± 0.017 | 0.1478 ± 0.00004 | 0.0001 |
| 112 | 67.90 ± 0.023 | 0.1379 ± 0.00002 | 0.0 |
| (hkl) | Fase ZnO do catalisador 30/70 | | $\Delta(d_{30/70} - d_{0/100})$ (nm) |
| | 2θ | d-Espaçamento(nm) | |
| 100 | 31.66 ± 0.013 | 0.2824 ± 0.0001 | 0.0006 ± 0.0002 |
| 002 | 34.30 ± 0.017 | 0.2612 ± 0.0001 | 0.0003 ± 0.0001 |
| 101 | 36.13 ± 0.010 | 0.2484 ± 0.0001 | 0.0005 ± 0.0001 |
| 102 | 47.41 ± 0.023 | 0.1916 ± 0.0001 | 0.0003 ± 0.0001 |
| 110 | 56.51 ± 0.030 | 0.1627 ± 0.00006 | 0.0001 ± 0.00006 |
| 103 | 62.76 ± 0.010 | 0.1479 ± 0.00003 | 0.0001 ± 0.00005 |
| 112 | 67.83 ± 0.020 | 0.1380 ± 0.00004 | 0.0001 ± 0.00004 |

II.2.2. - Espectroscopia de Refletância Difusa.

O trabalho apresentado por SCHOONHEYDT (40) descreve a teoria da espectroscopia de refletância difusa. Na análise de DRS a intensidade de luz dispersada, em um dado comprimento de onda para uma amostra com espessura infinita, é comparada com um sólido de referência, geralmente branco que não absorve luz. A teoria mais utilizada é a aproximação contínua, apresentada por Schuster-Kubelka-Munk, que considera os fluxos de luz monocromática incidente e de luz dispersa opostos e perpendiculares à superfície da amostra de espessura infinita. A técnica de refletância difusa tem sido utilizada na caracterização de diversos catalisadores, fornecendo informação sobre o estado de coordenação dos elementos.

ANDERSON and PRATT (41) mencionaram que as transições compreendidas na região visível e ultravioleta (U.V) (200-2000 nm) são eletrônicas. Quando um íon de um metal de transição é analisado, transições d-d são observadas por degeneração dos orbitais d. A propagação dos níveis de energia são afetadas pelo número de elétrons d, carga efetiva do íon e a distribuição de carga dos ânions que o circundam. Estas transições que ocorrem na parte visível do espectro dão informações dos estados de oxidação e simetria do meio dos íons do metal de transição. As transições que ocorrem na parte do U.V e não fazem as transições d-d do visível, compreendem transições de transferência de carga de vários átomos como metal-ligante ou entre dois átomos de metal vizinhos de diferentes estados de oxidação.

FERRARIS et alii (19) analisaram por espectroscopia de Refletância difusa amostras de precursores óxidos sintetizados pelas seguintes metodologias: 1) Técnica de precipitação de HERMAN et alii (8). e 2) Técnica de precipitação de PORTA et alii (17). Encontraram nas amostras mais diluídas em cobre preparadas pelo primeiro método, uma transição d-d de Cu^{+2} em coordenação tetraédrica a 1500 nm, diferente da fase CuO puro a 800 nm e de ZnO puro a 375 nm, o qual indica solução sólida de íons Cu^{+2} nas camadas superficiais de ZnO e não na massa total, (Figura II.11). Nas amostras mais concentradas preparadas pelos dois métodos não se observa a presença deste sólido em solução.

Entretanto, CHIORINO et alii (42) concluíram em seus resultados de Refletância difusa que existe uma solução sólida super-saturada meta estável de Cu^{+2} em ZnO nas amostras 15, 30 e 50 % atômica de Cu, no entanto não é observada na amostra com 3 % atômica de Cu. Os precursores calcinados foram preparados segundo técnica de PETRINI et alii (5). Os autores consideram a hipótese de que existe uma transição de

níveis ocupados pelo CuO a níveis vazios de ZnO, o que se deve a um bom contato entre cobre e zinco. A hipótese esclarece a correlação entre intensidade de transição e teores de cobre. Na amostra com 3 % atômica de cobre a quantidade de CuO na superfície é provavelmente insuficiente para induzir a transição. Nas amostras com 15 até 50 % atômico de cobre, as partículas de ZnO estão quase cobertas pelo CuO e a intensidade da nova transição cresce com o teor de cobre. A transição de 22000 cm^{-1} mostrada na figura (II.12) é evidência da transição da banda de valência de CuO para a banda de condução de ZnO puro e é um resultado da mudança da absorção de ZnO puro de 25500 cm^{-1} em 3500 cm^{-1} . Esta modificação da absorção de ZnO puro é uma demonstração da forte interação entre cobre e zinco.

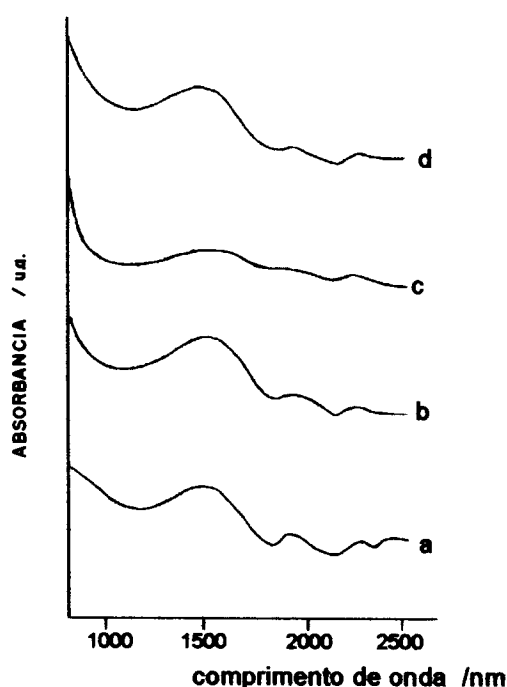


Figura (II.11) Espectroscopia de Refletância difusa de amostras calcinadas. (a) 2/98, (b) 5/95, (c) 7/93, (d) 10/90 % peso de CuO/ZnO.

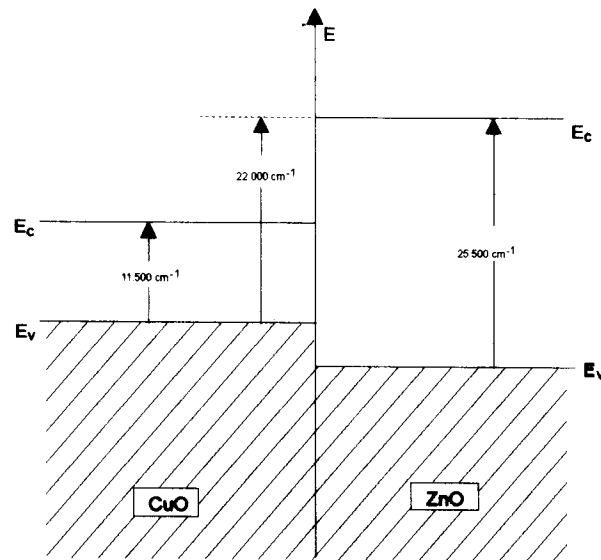


Figura (II.12) Esquema de energia para CuO em contato com ZnO mostrando as transições observadas.

BULKO et alii (31) concluíram em seus estudos de Refletância difusa, em catalisadores reduzidos Cu/ZnO, que existe uma interação de cobre com zinco produzida por:

- Aparecimento de uma banda de absorção com um máximo a 571 nm, estendida na região do visível e próxima a I.V.
- Perda da intensidade da fase de absorção de ZnO a 392 nm.
- Presença de cobre não cristalino.

Dos espectros dos catalisadores de diferente composição em peso Cu/ZnO, apresentado na figura (II.13) em composição de 0 até 30 % peso de CuO a banda de 571 nm aumenta com o teor de cobre e o máximo de solubilidade de cobre em zinco corresponde ao catalisador de 30 % em peso de CuO (sendo de 17 % Cu⁺ em solução sólida), o que está de acordo com o mencionado por KLIER (23). Na zona de 40 até 80 % em peso de CuO a intensidade da banda é proporcional à quantidade de ZnO, a concentração de cobre em ZnO não depende da quantidade total de cobre, e o que não dissolve em ZnO, segrega como cristallitos metálicos de maior tamanho.

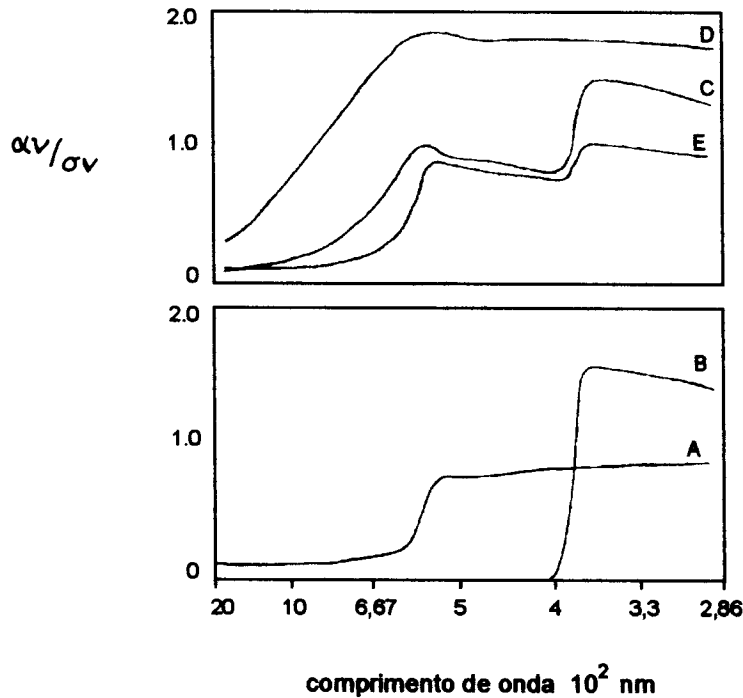


Figura (II.13). Espectro de Refletância difusa de cobre puro (A). ZnO puro (B) e de catalisadores Cu/ZnO que têm composições de 5/95 (C), 30/70 (D) e 67/33 (E) % peso de CuO/ZnO. A função de α_v/σ_v é derivada de R_∞

HERMAN et alii (8), encontraram no espectro dos catalisadores Cu/ZnO nas composições 5, 10 e 67 % em peso de CuO a banda de absorção de ZnO a 373 nm e a de cobre metálico a 560 nm na amostra de 67 % peso de CuO. Nas amostras de 5, 10 e 30 % em peso de CuO observaram uma banda próxima ao infravermelho de 600 a 900 nm, que aumenta com o teor de cobre entre as composições mencionadas, e diferenciaram na amostra de 30 % em peso de CuO um ombro a 650 nm, este ombro estava presente em menor grau na amostra de 67 % em peso de CuO. Os autores explicaram por um modelo físico no catalisador com 30 % em peso de CuO, muito ativo, o espectro contínuo no visível com o desaparecimento da banda de absorção de ZnO no U, V e o aparecimento próximo ao infravermelho da fase atribuída a solução sólida de Cu^+ em ZnO. O desaparecimento da banda de ZnO se deve ao fato de que os níveis 3d de cobre solúvel formam uma banda que se

superpõe com a banda de valência de ZnO e o aparecimento da banda próxima a infravermelho é uma transição entre níveis 3d de cobre solúvel e a banda de condução de ZnO.

Nos catalisadores reduzidos de Cu-Zn, CHIORINO et alii (42) concluíram que a banda de absorção de 555 nm de cobre metálico nos catalisadores de 15 até 50 % atômica de Cu se deve a absorção de pequenas partículas de cobre dispersas no ZnO. Entretanto, a banda de absorção a 588 nm no catalisador de 3 % atômica de Cu, se deve a um efeito eletrônico sobre o cobre, que causa a transferência de carga ZnO às partículas de metal que cresce sobre sua superfície e pode mudar a posição de pico. Na amostra de 3% de Cu a presença da fase de absorção de ZnO se deveria a um recobrimento parcial de ZnO por partículas de cobre, enquanto se sugere que a ausência da fase de absorção de ZnO nas amostras 15-50 % de Cu se deve a presença de partículas de Cu que crescem sobre a fase ZnO. Os autores como não observaram a banda de absorção próximo ao infravermelho não afirmaram como KLIER et alii (23) a formação de solução sólida de Cu⁺ em ZnO.

II. 3. - REAÇÃO DE REFORMA DE METANOL

Catalisadores do tipo Cu-Zn-M (M = Al, Cr) são muito usados tanto na reação de síntese como na reversa, de decomposição ou reforma em presença de vapor d'água. Tanto em uma como na outra deve-se mencionar como a etapa secundária do mecanismo, a reação de gás de síntese, que é útil industrialmente, já que por esta etapa na reforma a produção de hidrogênio aumentaria num segundo passo com a conversão de CO. Segundo a literatura, as três reações estão intimamente relacionadas:



As diferentes composições de Cu/Zn, assim como a forma e condições de síntese influem na natureza do precursor, tamanho e forma do cristal, portanto pode-se esperar que influa na atividade da reação

em estudo. A reação de reforma de metanol produz hidrogênio em condições brandas e subprodutos CO_2 e um pouco de CO , a pressão atmosférica e temperaturas de 523 - 573 K. O emprego da reação de reforma como método para testar a atividade dos catalisadores sintetizados, se origina pelas vantagens de usar temperaturas não muito altas e pressões atmosféricas, oposto à síntese que não ocorre sem altas pressões.

KLIER (23) menciona que SABATIER et alii (43) foram os primeiros a utilizar a decomposição de metanol como guia para encontrar o catalisador ativo na síntese do metanol. Vários catalisadores foram selecionados, incluindo o cobre que decompunha o metanol mas o processo inverso de síntese do metanol mostrou resultados pobres com o catalisador de cobre.

FROLICH et alii (4) pesquisaram sobre a atividade de cobre e efeito de promoção mútua com ZnO , testando catalisadores binários em diferentes composições Cu/Zn . Os resultados de decomposição e síntese do metanol são apresentados na figura (II.14). A 633 K e 204 atm, ZnO foi um bom catalisador para reforma e síntese do metanol, entretanto o cobre metálico mantém alguma atividade na reforma, mas não na síntese. A máxima atividade na reforma e síntese foi obtida para o catalisador binário com 30 % em peso de CuO . As etapas de decomposição do metanol segundo identificado pelo próprio FROLICH et alii (44), através de raios-X, estão relacionada com os parâmetros de rede de cobre e atribuída à formação da liga metálica a qual se forma com a redução parcial do ZnO . A constante da rede do cobre se relaciona com a taxa de decomposição do metanol, a metil formato. Posteriormente, a taxa de decomposição do metanol a monóxido carbono está relacionada com as mudanças da constante de rede do ZnO . Estas mudanças das constantes, como foi comentado por KLIER (23), indicam interação dos componentes.

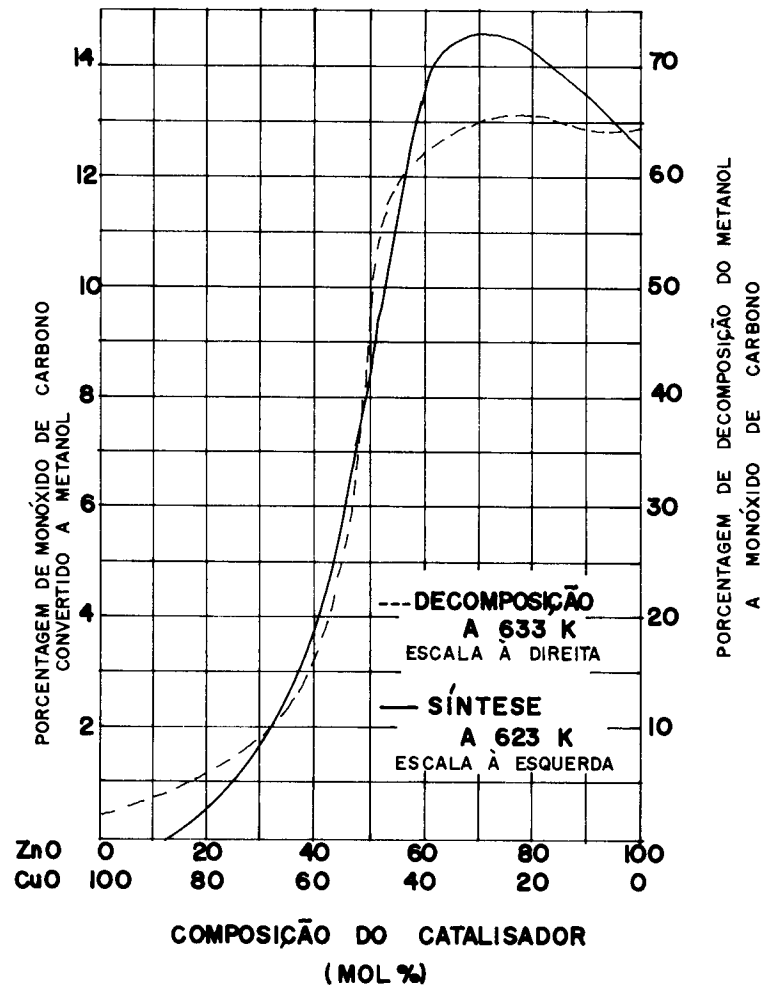


Figura (II.14). Comparação da decomposição do metanol a 633 K e pressão atmosférica com a síntese do metanol a 623 K e 204 atm para CuO/ZnO com diferentes composições.

AMPHLETT et alii (45) apresentaram quatro modelos termodinâmicos factíveis para a reação de reforma do metanol:

- modelo 1, equilíbrio entre CH_3OH , H_2 , CO_2 , CO .
- modelo 2, modelo 1 e CH_4 .
- modelo 3, modelo 1 e C .
- modelo 4, modelo 1 e CH_4 e C .

Os autores concluíram que:

- As condições ótimas na produção de H₂ são postuladas no modelo 1, a pressão baixa e temperaturas entre 400 e 500 K com excesso de água na alimentação. O limite superior de moles de H₂ produzidos por mol de CH₃OH alimentado é 3 nas condições ótimas.
- O modelo 3 pode ser termodinamicamente possível, como o modelo 1, mencionando um excesso de água em temperaturas superiores a 500 K, para prevenir a formação de carbono.
- Os modelos 2 e 4 mostraram que CH₄ predomina no produto e para aumentar a produção de H₂ são necessárias temperaturas superiores a 700 K.
- A presença de CH₄ nos modelos 2 e 4 diminui a quantidade e qualidade de H₂ produzido. Quando quantidades apreciáveis de CO₂ e H₂ estão presentes, o CH₄ deve ser o maior sub-produto dado o valor da $K_{eq} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ da equação $CH_4 + 2 H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$. Para obter as condições do modelo 1, de ótima produção de H₂, o catalisador deve favorecer esta reação e inibir a formação de CH₄.

AMPHLETT et alii (46) realizaram estudos cinéticos de decomposição do metanol usando um catalisador industrial CuO/ZnO/Fe₂O₃, (32/62/2 % em peso, G66B). Temperaturas de operação de 423-523 K e pressões atmosféricas com composições molares de alimentação água/metanol entre 0 e 1.5, e taxas de alimentação na faixa de 300 - 1400 kg.s/mol foram utilizadas. Os autores concluíram que o melhor modelo para descrever a reforma do metanol, usando o catalisador mencionado, se baseia na decomposição catalítica do metanol $CH_3OH \Rightarrow CO + 2 H_2$ (1), seguida pela reação do gás de síntese entre vapor de água e um complexo CO na superfície, $CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$ (2), dando a equação geral $CH_3OH + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 3H_2$ (3). A deposição de C e o excesso de vapor de água para reduzir a formação de C, demonstraram que o processo é mais complicado que o indicado nas equações (1) a (3). A equação (2) é mais importante para obter a máxima produção de H₂ e minimizar a produção de CO.

Na avaliação cinética do processo, o bloqueio dos sítios do catalisador pelo complexo de superficial com CO, se representa por um termo de resistência adicionado à equação de velocidade que melhor ajustou os dados experimentais. Na determinação de constantes de decomposição de metanol, o autor se baseia na equação de Arrhenius e deduz uma expressão matemática pela qual se obtém valores de energia de ativação de 96 kJ/mol. As concentrações de CO na saída do reator foram calculadas por uma expressão logarítmica que contém constantes tabeladas na publicação e estão relacionadas com a conversão fracional do metanol. As frações convertidas de metanol são obtidas de uma equação matemática deduzida e correlacionada a outras mostradas por LEVENSPIEL et alii (47), a qual é satisfatória na faixa de conversões de 85 %.

AMPHLETT et alii (48) também fizeram estudos cinéticos de decomposição de metanol na presença de vapor d'água com catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃ (43/47/10 % peso, C18HC). O estudo foi realizado a baixas temperaturas, 423-543 K, e a pressão atmosférica num reator de leito fixo, com composições molares de vapor de água/metanol de 0.66, 1 e 1.5 e taxa de alimentação de 25 a 1025 kg s/mol, sem ter limitações de transferência de massa.

Os autores concluíram que:

- As concentrações de CO não mudaram muito com a composição de alimentação metanol/ água (0.67, 1.1, e 1.5) e foram menores no catalisador ternário C18HC que no catalisador binário G66B para um valor determinado de conversão de metanol.
- Os catalisadores ternário comercial (C18HC) e binários Cu-Zn mostraram comportamento semelhante ao catalisador G66B, CuO/ZnO/Fe₂O₃, 32/62/2 % em peso, com quantidades desprezíveis de CH₄ e as razões de H₂/CO₂, no produto seco foram consistentes com o modelo 1, postulado pela termodinâmica. A atividade de catalisador ternário foi maior que a de G66B. O primeiro tem um tamanho de cristalito menor e, portanto, área específica maior que os outros catalisadores.
- Não existe variação na atividade de uma carga a outra de catalisador mas a energia de ativação muda um pouco. Os autores afirmaram que se deve a pequenas mudanças na ativação inicial do catalisador quando CuO é reduzido a cristalitos de cobre.
- Não existem limitações na transferência de massa quando o tamanho de partícula muda de pellets comercial a 20-40 mesh.
- A correlação de Arrhenius de constantes de velocidade de decomposição de metanol se obtém com valores de E/R geralmente na faixa de 9.300 a 10.900 K (ex. energia próximas a 77 a 91 KJ/mol).

KOBAYASHI et alii (49) estudaram a reação de reforma do metanol com misturas de óxidos que contém cobre e encontraram que o metanol decompõe-se em H₂ e CO₂ na presença de água através da reação $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$. A mistura química dos óxidos foram mais ativos e seletivas para a reforma que os óxidos simples. Resultados, com o catalisador CuO/ZnO, de reforma de metanol mostraram razões de H₂/CO₂ e CO₂/ (CO + CO₂) de 3.3 e 1 respectivamente à temperatura de 473 K e energia de ativação de 17.4 Kcal/mol. Valores de energia livre de decomposição $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ de -15.3 Kcal e de gás síntese $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ de - 0.5 Kcal à temperatura de 499 K, sugeriram aos autores que a etapa determinante da velocidade de reação estaria na reação intermediária de formaldeído a metil formato da decomposição do metanol.

FROLICH et alii (4) estudando diversas composições de Cu/Zn, em catalisadores binários coprecipitados, mostraram o efeito promotor de ambos os componentes, na reação de decomposição de metanol a 633 K e pressão total de 1 atmosfera. Comprovaram que o CO e metil-formato junto a uma quantidade equivalente de H₂ foram os principais produtos da decomposição do metanol. Quando o ZnO está em excesso na mistura se produz maior quantidade de CO, estando o ZnO promovido pelo cobre. No caso oposto, de CuO promovido por zinco, se favorece a formação de metil-formato. Em ambos casos a adição de pequenas quantidades de um óxido a outro favorece a decomposição do metanol.

CHINCHEN et alii (50) mencionaram que produtos laterais da síntese ou reforma do metanol como o CH₄, factível de formar-se termodinamicamente, não é sintetizado em catalisadores do tipo Cu/ZnO devido a inabilidade do catalisador de dissociar CO, o que foi demonstrado em reações com metais que produzem CH₄ e outros hidrocarbonetos originados numa etapa inicial de dissociação. Em catalisadores Cu/ZnO a reação de espécies C₂⁺ que produzem CH₄ podem ser controladas cineticamente e a etapa de reação na superfície de espécies C₁ a C₂ é relativamente muito lenta.

VICENTINI et alii (51) estudaram a reforma de metanol na produção de H₂ com catalisadores Cu-Zn. As seguintes conclusões foram obtidas:

- Os efeitos de pressão à razão molar de alimentação sobre a conversão não são muito significantes. A maior influência é a temperatura, sendo que esta variável altera principalmente a produção de CO e CO₂. Há um aumento de vazão de gás produzido com o aumento da velocidade espacial que cresce com a elevação da temperatura.
- O modelo cinético proposto de pseudo primeira ordem, satisfaz para efeitos de cálculo global da velocidade específica da reação. A energia de ativação obtida foi de 17.8 Kcal/mol. Através de cálculos da pseudo constante de equilíbrio para a reação de gás de síntese nota-se que os valores experimentais aproximam-se consideravelmente das condições de equilíbrio para as temperaturas mais altas e desvios grandes para as temperaturas mais baixas.
- A presença de impurezas na alimentação altera a atividade do catalisador que pode ser estimada por fatores de desativação. O catalisador testado mostrou-se muito ativo e os resultados obtidos são bastante satisfatórios dentro dos erros experimentais.

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a partir de soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 1M; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1M e Na_2CO_3 , 1M, preparada de uma única vez. Os sais utilizados foram da SYNTH com pureza de 99%.

O método de coprecipitação das soluções utilizadas esta baseado na técnica de HERMAN et alii (8), e se inicia com a adição gota a gota da solução de carbonato de sódio, 1M, a 353 K em solução de nitratos de cobre e zinco, à temperatura ambiente e com agitação, até que o meio precipitante tenha pH neutro. Foram preparados catalisadores de CuO, ZnO puros e CuO/ZnO com teores nominais de 5, 30 e 50% em peso de CuO. A partir dos óxidos puros de CuO e ZnO foi preparada de uma única vez uma mistura mecânica na proporção 30/70, que foi utilizada em todas as análises realizadas. Também foram feitas variações no método nas amostras de 30 e 50% em peso de CuO, precipitando na primeira as duas soluções a temperatura de 353 K e atingindo na segunda amostra um pH final de 5.3. As variações de pH de precipitação com volume de solução de carbonato de sódio adicionado são apresentada nas figuras (III.1), (III.2) e (III.3). O pH inicial da solução de nitratos de cobre e zinco e o pH final de precipitação são apresentados na tabela abaixo:

Tabela (III.1). Variação do pH durante a precipitação.

| Composição Nominal CuO/ZnO (% peso) | pH inicial da solução de Cu^{+2} e Zn^{+2} | pH final de síntese |
|--|---|---------------------|
| 100/0 | 2.76 | 7.2 |
| 50/50 | 2.03 | 5.3 |
| 50/50 | 2.5 | 6.97 |
| 30/70 | 2.24 | 6.95 |
| 30/70 ^(a) | 2.56 | 6.81 |
| 5/95 | 2.85 | 7.05 |
| 0/100 | 3.64 | 7.26 |

(a) Variação na temperatura da solução de nitratos de Cu, Zn à temperatura de 353 K, igual à solução de carbonato de sódio.

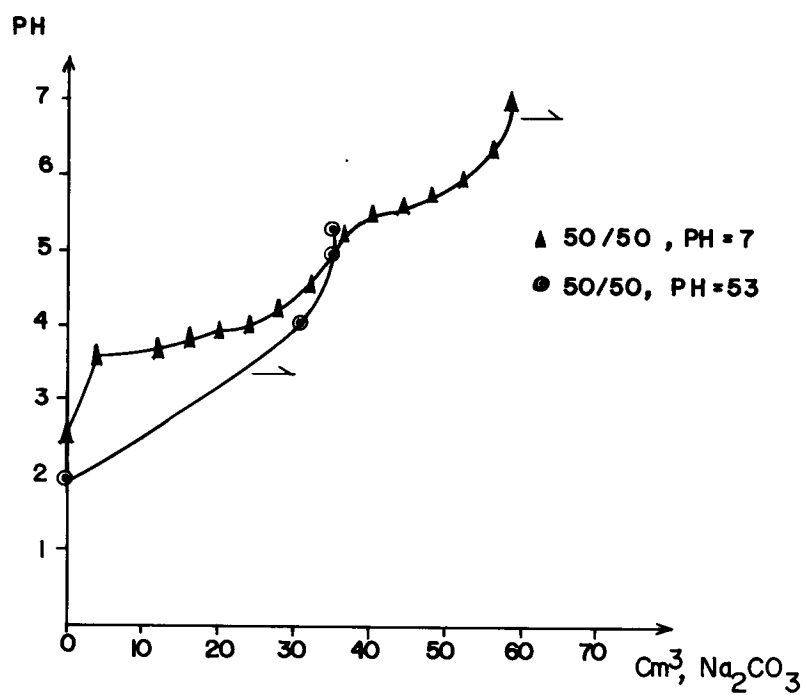


Figura (III.1). Variação do pH de precipitação com volume de carbonato de sódio, 1M, adicionado, na síntese do catalisador 50/50 de CuO/ZnO precipitados até pH de 5.3 e pH de 7.

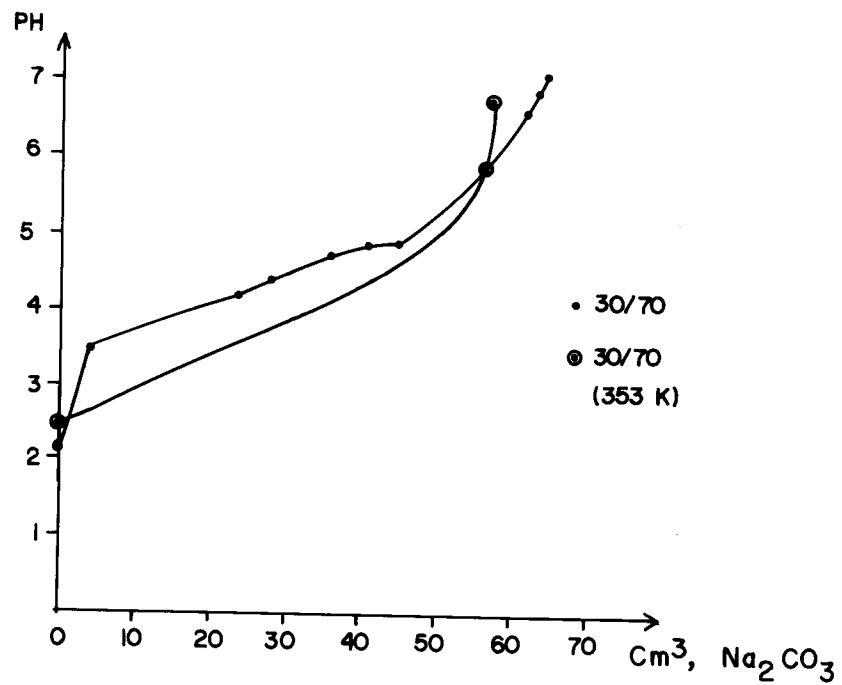


Figura (III.2). Variação do pH de precipitação com volume de carbonato de sódio, 1M, adicionado, na síntese do catalisador 30/70 de CuO/ZnO, (a) Técnica padrão descrita. (b) Precipitando à temperatura de 353K.

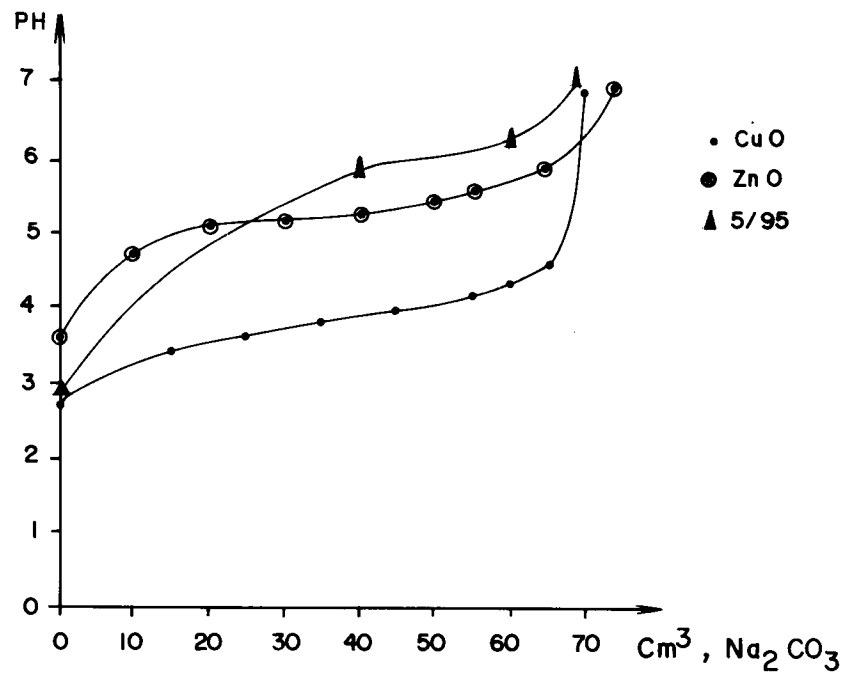


Figura (III.3). Variação do pH de precipitação com volume de carbonato de sódio adicionado, 1M, nas sínteses dos óxidos puros de cobre e zinco e na amostra 5/95 de CuO/ZnO.

Após a precipitação se filtra e lava com suficiente água deionizada para eliminar a presença do cátion solúvel Na^+ dos precursores catalíticos. Após, se procede à secagem a 383 K durante a noite em estufa. Os precursores são calcinados em mufla seguindo um programa de temperatura em quatro etapas:

- 423 K por 0.5 h
- 473 K por 0.5 h
- 573 K por 1 h
- 673 K por 3 h.

Com estas faixas de aquecimento se assegura uma decomposição suave dos precursores.

III.2 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO.

III.2.1. - Determinação da composição química.

III.2.1.1 - Espectrofotometria de absorção atômica

A análise por absorção atômica tem por objetivo determinar a composição global de cobre e zinco nos catalisadores coprecipitados: 100/0, 50/50, 30/70, 5/95, 0/100 de CuO/ZnO .

Para determinar a análise química é necessário solubilizar os catalisadores e preparar padrões dos elementos puros para obter a curva de calibração do equipamento. A metodologia de solubilização dos catalisadores e o procedimento da análise são descritos a seguir:

- A abertura da amostra consistiu em pesar uma quantidade de catalisador de modo que a concentração das soluções dos diferentes catalisadores analisados fosse sempre de 1000 ppm de Cu^{+2} . A relação de ácido para catalisador nas amostras binárias foi de 5 ml HCl : 5 ml HNO_3 para 1g de catalisador. Após a adição de ácido deixa-se digerir até desaparecimento dos vapores e a seguir se aquece até ebulição durante 5 min.

- A solução mãe preparada de 1000 ppm de Cu^{+2} foi diluída em todos os casos a 3 ppm de Cu^{+2} para obter uma concentração na faixa dos padrões de Cu utilizados.
- Os padrões para a obtenção de curva de calibração foram preparados a partir de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pureza 99%, nas concentrações de 1, 3, 5 ppm de Cu^{+2} .

As análises foram efetuadas em espectrômetro VARIAN Spectra AA-10 Plus do Laboratório de Catálise PEQ/UEM.

As condições de operação do espectrofotômetro são apresentadas na tabela (III.2).

Tabela III.2. Condições de análise para espectrofotometria de absorção atômica.

| Parâmetros de análise | Cu |
|-----------------------------|--------------|
| Comprimento de onda (nm) | 324,8 |
| Corrente da lâmpada (mA) | 4 |
| Fenda (nm) | 0,5 |
| Combustível da chama | Acetileno |
| Suporte da chama | ar |
| Estequiometria | oxidante |
| Faixa de padrões utilizados | 1,3 e 5 mg/l |

III.2.1.2 - Métodos Volumétricos.

I) Titulação Iodométrica.

Como método primário foram feitas, inicialmente, titulações iodométricas para determinar a composição de CuO dos catalisadores. O método titulométrico não é tão preciso como o de absorção atômica mas o mesmo pode ser usado como método comparativo viável. A técnica empregada é uma adaptação da metodologia de VOGEL et alii (52), e foi escolhida entre outras porque evita o problema de interferência de Zn^{+2} com o Cu^{+2} em solução.

O método consiste em dissolver as amostras em H_2SO_4 (6N) na quantidade mínima e diluir com pouca água. O agente titulante é uma solução de $Na_2S_2O_3$ (0.1N) previamente normalizada com solução de cobre puro. Os outros reagentes empregados são solução amoniacal (6 N) à qual se adiciona a solução Cu^{+2} e Zn^{+2} até que adquira uma cor azul escura, aquece-se à ebulição para eliminação do excesso de amônia, logo se adiciona ácido acético (10% v/v) até o pH do meio ficar entre 3,5 e 4. À solução anterior se adiciona em excesso solução de KI (10% em peso), deixa-se em repouso sem luminosidade. Logo faz-se a titulação com $Na_2S_2O_3$. Quando adquire uma cor amarelo claro, se adiciona o indicador amido mudando para uma cor azul. Continua-se com a titulação até que a cor azul atenua. Adiciona-se então NH_4-SCN para melhor visão do ponto final. Proceda-se com a adição de titulante $Na_2S_2O_3$ até que o precipitado mude de cor de carne até branco.

II) Titulação Complexométrica

A compleximetria do EDTA foi utilizada nas soluções de cobre e zinco puros, como aquelas obtidas por dissolução dos óxidos puros sintetizados e da solução mãe do Cu^{+2} , 1M, utilizada no preparo dos catalisadores. No caso dos óxidos puros sintetizados, a dissolução das amostras foi efetuada com HNO_3 1M para CuO e com HCl 1M para ZnO, a relação ácido/óxido foi a estequiométrica, a concentração da solução preparada foi de 1000 ppm. Para ambas soluções o agente titulante, sal dissódico de ácido tetramin diacético, se adiciona a um meio de amônia e cloreto de amônia, solução tampão de pH 9. No caso de cobre a solução titulada é aquecida à ebulição suave. Usa-se indicador PAN, adaptável à uma faixa grande de pH, e a mudança de cor no ponto final é de violeta a verde amarelo. Para o zinco a titulação se afetou a frio, com o indicador no pH de trabalho preto de eriocromo T,(PET), com viragem de vermelho vinho para azul.

III.2.2 - Área Específica total (BET)

O princípio da medida de área específica de um sólido por adsorção física de um gás consiste em determinar o número de moléculas de gás necessário para cobrir a superfície de um sólido com uma monocamada de adsorvato. Sendo a área ocupada por uma molécula conhecida, a área específica do sólido é calculada pelo número de moléculas de gás adsorvido, medido volumetricamente ou gravimetricamente. A adsorção de um gás num sólido é caracterizada por uma isoterma. A isoterma representa quantidade de um gás adsorvido sobre um sólido em equilíbrio a uma certa temperatura como uma função da pressão. Várias equações foram propostas na descrição das isotermas de adsorção, a mais conhecida e importante para medidas de superfície é a de Brunauer, Emmett and Teller, BET. Esta equação está baseada na teoria de Langmuir de monocamada estendida, a multicamada.

As determinações das áreas específicas dos precursores calcinados foram feitas por adsorção física de N_2 , utilizando um equipamento CG-200 acoplado a um integrador modelo CG-200 do DEQ/UEM. A experiência se limitou à medidas de área específica dos catalisadores: 100/0, 50/50, 30/70, 5/95, 0/100 (% em peso de CuO/ZnO), coprecipitados; mistura física 30/70 % em peso de CuO/ZnO e catalisador comercial CuO/ZnO/Al₂O₃.

As amostras foram ativadas em atmosfera de N_2 super seco, 50 cm³/min durante 2h à temperatura de 473 K. A massa de amostra empregada foi de 0.2 - 0.4 g.

III.2.3 - Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica adequada na identificação de fases cristalinas. Raios-X incidentes em sólido cristalino causam difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons. A rede cristalina fornece intensidade de difração para um comprimento de onda de sinal monocromático em ângulos de incidência específico, característicos da amostra. A difração de raios-X, em planos de distância reticular d , obedece às condições de reflexão de Bragg.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

Onde:

λ - Comprimento de onda dos raios-X.

θ - Ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

n - Número de comprimentos de onda.

A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é determinado diretamente da análise e o valor correspondente à distância interplanar, d, calculado pela equação (III.1). Os valores de "d" são comparados com amostras padrão da literatura (53), permitindo identificar o composto específico do elemento na amostra.

As análises de difração de raios-X foram feitas em equipamento RIGAKU, modelo CN 2005, do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Utilizando radiação $\text{CuK}(\alpha)$, voltagem de tubo de raios-X 30 KV, corrente de tubo de raios-X 10 mA, operando nas seguintes condições:

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Constantes de tempo: | 2 s |
| Cps: | 2000 |
| Velocidade de varredura (Goniômetro): | 2°/min |

III.2.4 - Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Na análise de DRS a amostra e a referência (amostra que não adsorve luz), são comparadas em relação à intensidade de luz dispersada em função do comprimento de onda. A equação de refletância difusa é obtida considerando que o fluxo monocromático difuso de incidência e o fluxo de luz dispersa são opostos e perpendiculares à superfície da amostra. A função Schuster-Kubelka-Munk é definida por:

$$F(R) = K/S = (1-R)^2/2 R \quad (\text{III.2})$$

Onde:

- K - Coeficiente de absorção
- S - Coeficiente de espalhamento
- R - Refletância, relação entre a intensidade de luz refletida da amostra e a intensidade de luz refletida da referência.

Os espectros de Refletância difusa foram obtidos num espectrofotômetro VARIAN-Cary 5, do NUCAT/COPPE/UFRJ com varredura na faixa do infravermelho (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (U.V), com acessório de Refletância difusa HARRICK de geometria Praying-Mantis.

Os precursores oxidados foram diluídos em alumina, amostra utilizada como referência, e analisadas nas seguintes condições:

Faixa do visível: de 830 nm a 360 nm

Faixa de ultravioleta: 400 a 200 nm

As análises foram feitas em duas séries: - Uma primeira série de análise foi feita para uma relação de diluente/ amostra 10/1. - Na segunda série se fixou a quantidade de cobre nas amostras 5/95, 30/70 e 50/50 de CuO/ZnO, em 1,67% de CuO. Em ambos os casos a massa de catalisador foi de 8 mg.

Com valores de diluição em torno de 1 parte de catalisador por 10 partes de diluente (alumina), os teores de CuO/ZnO são apresentados na tabela (III.3). Na segunda série, com teores fixos de 1,67% de CuO, as relações de diluente/amostra são apresentados na tabela (III.4).

Tabela III.3. Amostras diluídas com razão alumina/ catalisador de 10/1.

| Composição nominal CuO/ZnO(% em peso) | % CuO após diluição | % ZnO após diluição |
|--|---------------------|---------------------|
| 5/95 | 0.4 | 8.2 |
| 30/70 | 2.6 | 6.1 |
| 50/50 | 4.8 | 4.8 |
| comercial (35/33/32) | 3.2 | 3.0 |
| Mistura Física (30/70) | 2.8 | 6.6 |

Tabela III.4. Amostras diluídas fixando o teor de CuO em 1.67%.

| Composição nominal CuO/ZnO (% em peso) | Relação de diluente/Amostra |
|---|-----------------------------|
| 5/95 | 2/1 |
| 30/70 | 17/1 |
| Mistura Física (30/70) | 17/1 |
| 50/50 | 29/1 |

III.2.5 - Redução à Temperatura Programada

A redução à temperatura programada consiste em aumentar linearmente a temperatura e acompanhar o consumo de gás redutor, por meio de um detector de condutividade térmica. Dependendo da redutibilidade dos componentes presentes, um ou mais máximos de consumo do gás redutor são obtidos em temperaturas características. A importância do método TPR é fornecer uma visão qualitativa da redutibilidade do catalisador. As interpretações das curvas de TPR normalmente abordam o valor da temperatura correspondente ao consumo máximo de H_2 , o número de picos de redução envolvidos e a determinação de consumo de gás redutor, com o qual se pode determinar o grau de redução do catalisador.

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas num equipamento MICROMERITICS TPR/TPD 2900 pertencente ao NUCAT/COPPE/UFRJ. Utilizou-se uma mistura redutora de 10% de hidrogênio em argônio com vazão de $50\text{cm}^3/\text{min}$. Todas as amostras foram reduzidas com taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ e a temperatura final de redução foi de 773 K. Os dados foram arquivados e tratados num programa de computador fornecido pela própria MICROMERITICS.

A massa dos óxidos de cobre e cobre-zinco utilizada nas análises variou de modo que a massa ativa de cobre permanecesse na faixa de 25 mg. Para a amostra de ZnO puro utilizou-se a mesma massa que o catalisador com o maior teor de ZnO, ou seja 5/95 de CuO/ZnO.

III.3 - TESTE CATALÍTICO.

A reação de reforma do metanol foi efetuada num microreator em forma de "U". A aparelhagem utilizada nos ensaios de atividade catalítica é apresentada na figura (III.4) e consta de:

- Sistema de alimentação dos reagentes ao reator, bomba dosadora.
- Reator e forno com controle de temperatura, preaquecedor.
- Sistema de esfriamento e de separação e coleta de produto líquido.
- Sistema de medição de gases, cromatógrafo de gás para análise.

A alimentação consistiu de metanol, (Marca: Merck), pureza 99% e água deionizada na razão molar 1:1. Os catalisadores foram misturados

com um inerte, sílica-padrão de cromatografia, com uma razão de catalisador/ inerte de 0.1/0.3 g.

A ativação do catalisador foi realizada com fluxo de H₂(10%)/N₂ com um procedimento de aquecimento em quatro etapas:

- Taxa de aquecimento em torno de 3°/min da temperatura ambiente até 373 K, mantendo por 0.5 h nesta temperatura.
- Taxa média de 1.5°/min até 473 K, permanecendo por 0.5 h.
- Taxa média de 3°/min até 573 K, mantendo nesta temperatura por 4 h.

As condições de reação foram escolhidas fixando a temperatura em 573 K e pressão na atmosférica. A variável que se modificou foi a taxa de alimentação. Ensaios prévios com taxas de 0.4, 0.8 e 1.2 cm³/min foram efetuadas por MACHADO et alii (54), encontrando-se uma linearidade na conversão do metanol que garantiu regime cinético e aproximou-se a reator diferencial. Escolheu-se a vazão de 0.8 cm³/min. que produziu uma conversão de 10% molar do metanol no catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃ o qual se usou como referência para testar os catalisadores: 100/0, 50/50, 30/70, 5/95, 0/100% em peso de CuO/ZnO coprecipitados e mistura física 30/70% em peso de CuO/ZnO.

No teste catalítico o seguinte procedimento foi adotado:

- Redução do catalisador, conforme especificado anteriormente, a 573 K por 4 h.
- Ajuste da vazão volumétrica de alimentação antes da reação.
- Coleta de amostras do produto líquido a cada 10 min de reação, durante 5 min e pesagem dos mesmos. Com estas considerações calcula-se a conversão média do metanol em corridas de 1 h. A coleta efetuou-se com resfriamento, para evitar possível volatilização do metanol.

Após testar todos os catalisadores em 1 h de reação, escolheu-se o mais ativo e o de referência (comercial) e foi feita uma corrida de 3 h, com ambos, para verificar estabilidade dos mesmos.

Os reagentes e produtos foram analisados por cromatografia gasosa num cromatógrafo VARIAN de condutividade térmica, acoplado com um integrador modelo CG-300. As condições de análises foram:

- Coluna porapak Q, comprimento 1.8 m e diâmetro 1/8 "

- Gás de arraste hélio, com vazão volumétrica 12 cm³/min.
- Temperatura de coluna 373 K, temperatura de detector e injetor 393 K.

Um cromatograma típico é mostrado na figura (III.5.).

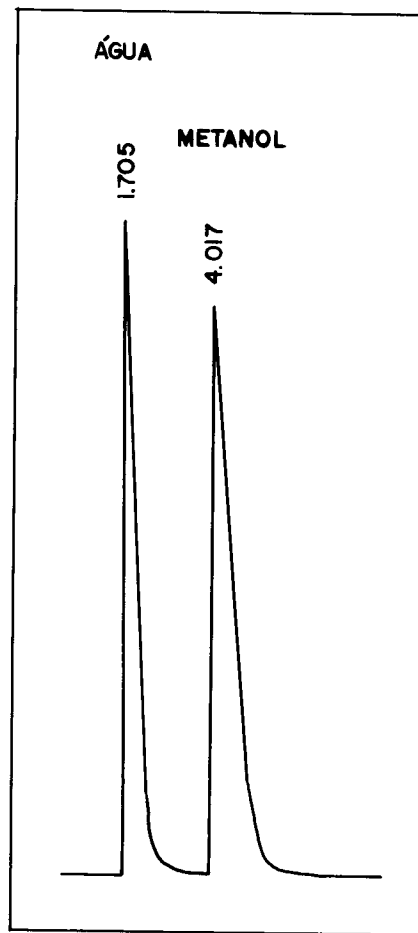
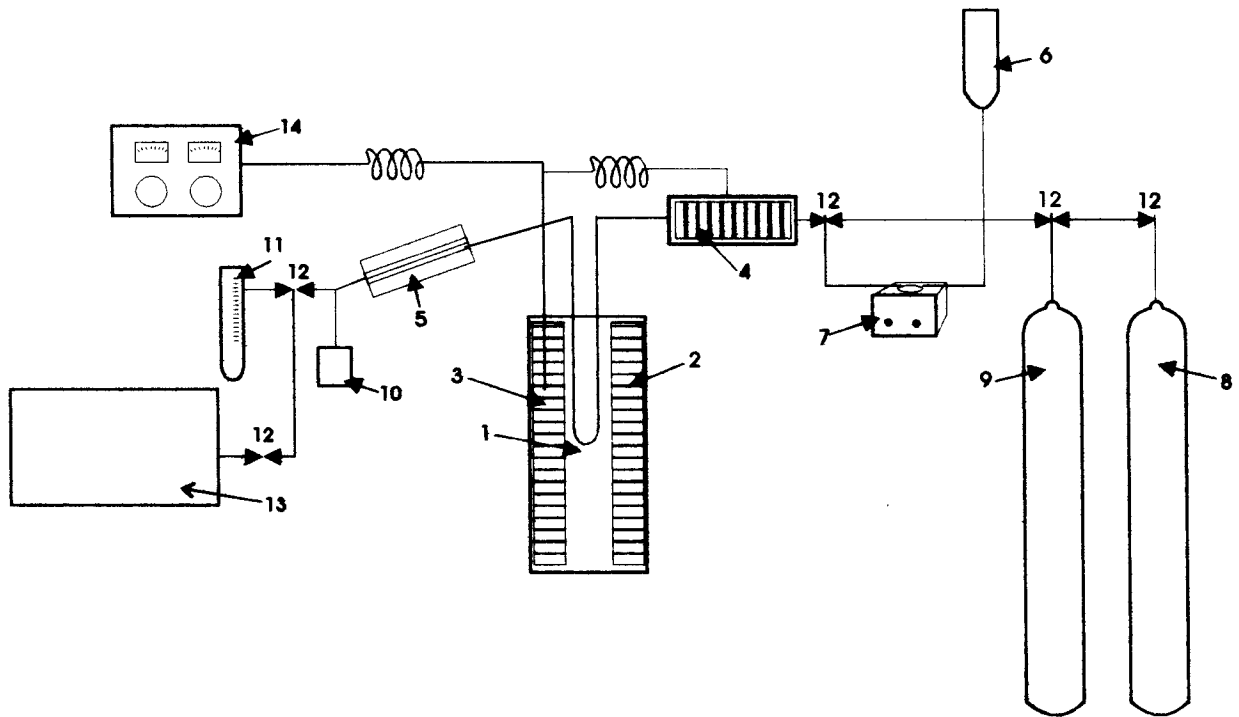


Figura (III.5). Cromatograma típico de metanol-água



1- Reator

2- Forno

3- Termopar

4- Preaquecedor

5- Condensador

6- Reservatório de reagentes

7- Bomba dosadora

8- Cilindro de N_2

9- Cilindro de H_2

10- Coletor de amostras

11- Bolhiometro de gases

12- Válvulas

13- Cromatógrafo gasoso

14- Sistema de controle de temperatura a forno e preaquecedor.

Figura (III.4) . Equipamento utilizado nos ensaios de atividade catalítica.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - MÉTODO DE PREPARAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta tese foram utilizadas as condições de síntese publicadas por HERMAN et alii (8), no preparo de catalisadores com diferentes composições Cu/Zn. Preparou-se também amostras com composição 50/50% em peso de CuO/ZnO até pH final 5.3 e uma de 30/70% em peso de CuO/ZnO à temperatura de 353 K.

Segundo a literatura (1), o pH de precipitação influi na seqüência de precipitação dos óxidos, fases precursoras secas têm consequência no tipo de fases ativas do catalisador. No nosso trabalho a precipitação ocorreu via neutralização de meio ácido com temperatura constante do agente precipitante. Em função das diferentes composições de Cu/Zn sintetizados se espera ter obtido catalisadores com variações na área específica e atividade catalítica relacionadas a estas composições. Não somente fatores como temperatura, pH de precipitação e composição Cu/Zn influem na natureza das fases precursoras, mas também outros parâmetros como natureza dos reagentes e forma de adição de reagentes, devem também ser considerados. Neste caso, devido à analogia com a técnica de síntese de HERMAN et alii (8) e por estudos posteriores de HIMELFARB et alii (12), entre outros autores, se espera ter obtido os mesmos tipos de precursores secos mencionados na revisão bibliográfica.

Na calcinação a formação de CuO/ZnO se efetua em etapas, o que nos assegura uma liberação de água adsorvida e água de cristalização entre temperaturas de 423 e 473 K, bem como uma decomposição gradual dos precursores, entre as temperaturas de 473-573 K e 573-673 K. A literatura menciona (8), que na temperatura de 513 K os hidroxicarbonatos produzem a fase ZnO e os hidroxinitratos decompõem-se a 543 K, com completa formação da fase CuO a 623 K.

A composição dos catalisadores foi determinada por absorção atômica e também por titulação. Os resultados são apresentados na tabela (IV.1). Os valores de titulação semelhantes aos de absorção atômica confirmam que os teores metálicos nominais de cobre são bem próximos dos valores reais. Modificações no pH de síntese na amostra 50/50% em peso de CuO/ZnO de 5.3 para 7 mostraram que para maior pH

ocorreu uma menor incorporação de cobre no catalisador. No entanto, variações na temperatura de precipitação não afetaram a composição.

Tabela IV.1 - Teores obtidos de CuO nos catalisadores sintetizados

| Composição nominal CuO/ZnO (% em peso) | Absorção Atômica % CuO real | Titulação Iodométrica % CuO real |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|
| 0/100 | - | - |
| 5/95 | 5.07 | 5.09 |
| 30/70 | 29.92 | 30.62 |
| 30/70(a) | 28.1 | 29.13 |
| 50/50(b) | 51.16 | 51.53 |
| 50/50 | 44.08 | 41.50 |
| 100/0 | - | 100 |

(a) Amostra sintetizada com soluções a 353 K.

(b) Amostra sintetizada com pH final de precipitação de 5.3.

O catalisador comercial de Cu-Zn-Al apresenta uma composição de CuO/ZnO de 34.55/32.86. A análise foi fornecida pelo fabricante, sendo a determinação de Cu e Al (com 17.25% em peso) feita por eletrogravimetria, zinco por gravimetria com fosfato de amônia e Cr (< 0.2% em peso) por absorção atômica.

IV.2 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO Cu/Zn NAS PROPRIEDADES DOS PRECURSORES CALCINADOS.

Na tabela IV.2 são apresentados os resultados de ÁREA ESPECÍFICA TOTAL dos precursores calcinados. Pode-se observar que os valores de área são afetados pela composição de Cu/Zn, atingindo um máximo na composição 30/70% em peso de CuO/ZnO, com valores semelhantes ao óxido de zinco puro. Para maiores teores de cobre a área BET diminui, aproximando-se do valor do óxido de cobre puro. A mistura física com a mesma composição do coprecipitado 30/70% em peso de CuO/ZnO mostra um valor de área um pouco menor o que é indício de ligações e formação de fases nos coprecipitados, que a mistura simples não apresenta. A variação na temperatura da solução de nitrato de cobre e zinco não afetou a área específica total nos catalisadores 30/70% em peso de CuO/ZnO. Observa-se no entanto, que para pH final de 7 a área específica é maior em comparação ao pH 5.3 que é atribuído ao maior teor de zinco na amostra de composição nominal 50/50% em peso de CuO/ZnO.

Relacionando os valores de área BET com a massa de óxido de zinco nas amostras, observa-se tendência semelhante, onde o valor máximo atingido na amostra 30/70% em peso de CuO/ZnO é melhor identificado.

As medidas de área específica não mantêm uma relação linear com a composição do catalisador, atingem a um máximo na amostra 30/70% em peso de CuO/ZnO, seguindo um comportamento semelhante dos catalisadores sintetizados por HERMAN et alii (8). Os autores comprovaram, por análise de raios-X e medidas de área específica, que os catalisadores reduzidos mais ativos tinham uma porcentagem de cobre amorfo maior e as poucas variações na área nas diferentes composições de Cu/Zn era uma prova de que o cobre amorfo não estava disperso como pequenas partículas, o que produziria um aumento de área, mas que parte deste cobre estava localizado nos cristalitos de ZnO. Com estas considerações, entre outras, os autores afirmam a teoria da existência de uma fase de Cu (I) dissolvida em ZnO.

Tabela IV.2 - Área específica BET dos catalisadores

| Composição nominal CuO/ZnO(% em peso) | % em peso de CuO obtida | S _{BET} (m ² /g cat) | S _{BET} (m ² /g ZnO) |
|--|----------------------------|--|--|
| 0/100 | - | 35 | 35 |
| 5/95 | 5.1 | 30 | 32 |
| 30/70 ^(a) | 28.1 | 33 | 46 |
| 30/70 | 29.9 | 34 | 49 |
| 50/50 | 44.1 | 21 | 38 |
| 50/50 ^(b) | 51.2 | 13 | 27 |
| 100/0 | 100 | 13 | - |
| Mistura Física(30/70) | | 19 ^(c) | 27 |
| Comercial(Cu-Zn-Al) (35/33/32) | 34.5 | 127 | 385 |

(a) Amostra sintetizada com soluções a 353 K.

(b) Amostra sintetizada com pH final de precipitação de 5.3

(c) Duas análises foram feitas desse catalisador e o resultado confirmado.

Diferenças estruturais, como cristalinidade relativa dos óxidos, segundo a composição Cu/Zn foram analisadas por DIFRAÇÃO DE RAIOS-X. Nas figuras (IV.1) e (IV.2) estão apresentados os difratogramas dos óxidos puros de cobre e zinco respectivamente. O aparecimento de picos de maior intensidade na região de 30-40° característicos de CuO são verificados por dados de tabela ASTM 5-0661. Observa-se difração na distância interplanar de 2.526 Å com (hkl) de (111) e em dois espaçamentos interplanares de 2.323 Å com (hkl) de (111) e de 2.312 Å com (hkl) de (200), considerada a face (111+200) de distância 2.319 Å. Também aparece em d(Å) de 2.753 com (hkl) de (110) um pico de cobre que apresenta intensidade relativa menor. Picos característicos de ZnO puro na mesma região a d(Å) de 2.479 com (hkl) de (101) e d(Å) 2.82 com (hkl) de (100) como também a d(Å) de 2.658 são verificados por tabela ASTM 21-1486.

A comparação dos difratogramas de CuO e ZnO puros com o difratograma de CuO puro de FERRARIS et alii (19) e das fases CuO, ZnO identificada no catalisador Cu-Zn-Cr (60/30/10) de HERMAN et alii (8), mostraram ângulos de incidência comuns e valores de intensidade relativa próximos, segundo o calculado dos picos característicos marcados nas figuras (II.9) (II.7) e tabelas (IV.3), (IV.4) O Apêndice A.1, e A.2 apresentam dados de tabelas ASTM para o CuO e ZnO puros.

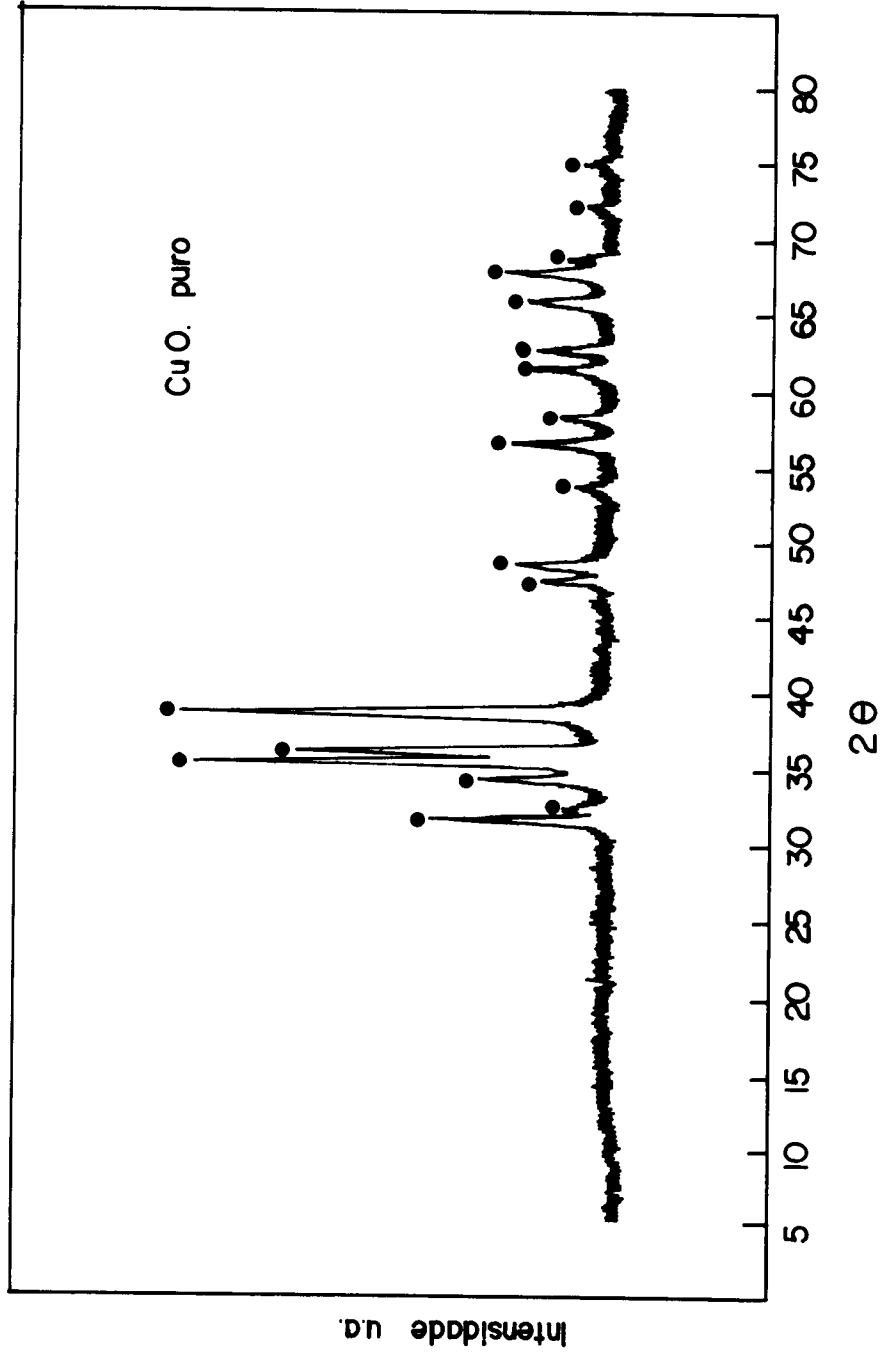


Figura (IV.1) - Espectro de difração de raios-X para CuO puro

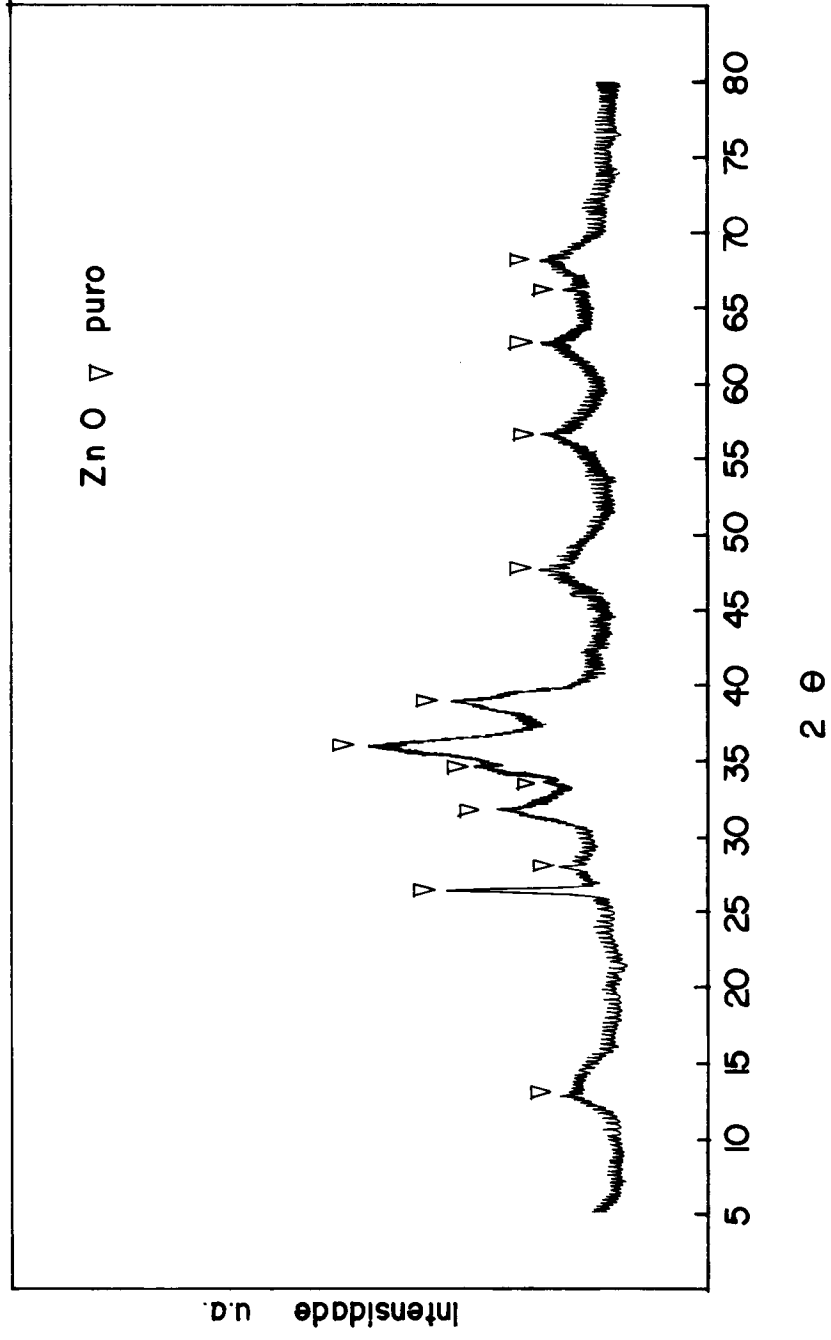


Figura (IV.2) - Espectro de difração de raios-X para ZnO puro

Tabela (IV.3) - Comparação do CuO com dados da literatura.

| CuO, sintetizado no laboratório | | | CuO referência (19) | | | Fase de CuO no catalisador Cu-Zn-Cr, referência (8) | | |
|---------------------------------|-------|------------------|---------------------|-------|------------------|---|-------|------------------|
| 2 θ | d(Å) | I/I ₀ | 2 θ | d(Å) | I/I ₀ | 2 θ | d(Å) | I/I ₀ |
| 31.7 | 2.820 | 43 | - | - | - | 31.6 | 2.829 | 37 |
| 32.3 | 2.769 | 12 | 32.5 | 2.753 | 30 | - | - | - |
| 34.2 | 2.619 | 32 | - | - | - | 34.2 | 2.619 | 34 |
| 35.5 | 2.526 | 96 | 35.6 | 2.519 | 91 | 35.5 | 2.527 | 100 |
| 36 | 2.493 | 73 | - | - | - | 36.3 | 2.473 | 69 |
| 38.8 | 2.319 | 100 | 38.7 | 2.322 | 100 | 38.7 | 2.325 | 98 |
| | | | 46.25 | 1.961 | 23 | | | |
| 47.3 | 1.920 | 17 | | | | 47.2 | 1.924 | 17 |
| 48.5 | 1.875 | 24 | 48.7 | 1.866 | 52 | 48 | 1.894 | 29 |
| 53.5 | 1.711 | 9 | 53.4 | 1.713 | 25 | 54.8 | 1.674 | 14 |
| 56.3 | 1.633 | 25 | - | - | - | 56.8 | 1.619 | 30 |
| 58.1 | 1.586 | 14 | 58.1 | 1.586 | 32 | 58 | 1.589 | 20 |
| 61.3 | 1.511 | 19 | 61.5 | 1.506 | 43 | 61 | 1.518 | 27 |
| 62.5 | 1.485 | 20 | | | | 62.6 | 1.483 | 17 |
| 66 | 1.414 | 20 | | | | 66 | 1.414 | 30 |
| 67.9 | 1.379 | 26 | | | | 68 | 1.377 | 39 |
| 68.9 | 1.362 | 11 | | | | - | - | - |
| 72.5 | 1.303 | 7 | | | | 72.8 | 1.298 | 14 |
| 75 | 1.265 | 8 | | | | 75.6 | 1.257 | 14 |

Tabela (IV.4) - Comparação do ZnO com dados da literatura para o catalisador Cu-Zn-Cr.

| ZnO sintetizado no laboratório | | | Fase ZnO do catalisador de Cu-Zn-Cr, referência (8) | | |
|--------------------------------|-------|------------------|---|-------|------------------|
| 2θ | d(Å) | I/I ₀ | 2θ | d(Å) | I/I ₀ |
| 26.3 | 3.386 | 69 | 24.8 | 3.587 | 25 |
| 31.7 | 2.820 | 49 | 31.6 | 3.351 | 59 |
| 33.5 | 2.673 | 28 | 33.5 | 3.156 | 30 |
| 34.5 | 2.597 | 58 | 34.2 | 3.094 | 47 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 36.5 | 2.905 | 100 |
| 39 | 2.307 | 66 | 47.2 | 2.272 | 28 |
| 47.5 | 1.912 | 27 | 56 | 1.938 | 37 |
| 56.6 | 1.625 | 27 | 62.8 | 1.746 | 37 |
| 62.8 | 1.478 | 27 | 66.4 | 1.661 | 13 |
| 66 | 1.414 | 19 | 68 | 1.627 | 30 |
| 68 | 1.377 | 30 | 69.2 | 1.602 | 18 |

Os difratogramas das amostras binárias: 30/70 (duas sínteses), 30/70 (mistura mecânica), catalisador comercial, 50/50 (pH 5.3 e 7) e 5/95 são apresentados nas figuras (IV.3), (IV.4), (IV.5), (IV.6), (IV.7), (IV.8) e (IV.9), respectivamente. Os valores de ângulos de incidência, distância interplanares e intensidades relativas, calculados dos difratogramas apresentados são encontrados no apêndice A. Segundo os picos característicos de CuO e ZnO puros na região de 30-40°, as amostras binárias e a ternária são analisadas pela diferença em intensidades relativas e deslocamentos comuns. Os resultados são apresentados na tabela (IV.5).

Tabela IV.5 Resultados de DRX dos catalisadores estudados

| Catalisador | | Ângulo, 2 θ | d(Å) | I/I ₀ | (hkl) |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|-------|------------------|-----------------|
| Comercial (Cu/Zn/Al) | CuO | 38.8 | 2.319 | 100 | (111+200) |
| | | 35.7 | 2.513 | 99 | ($\bar{1}$ 11) |
| | | 32.5 | 2.753 | 13 | (110) |
| | ZnO | 36.2 | 2.479 | 26 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 17 | (100) |
| CuO/ZnO (50/50) pH=5.3 | CuO | 38.8 | 2.319 | 55 | (111+200) |
| | | 35.5 | 2.526 | 61 | ($\bar{1}$ 11) |
| | ZnO | 36.2 | 2.479 | 100 | (111+200) |
| | | 31.7 | 2.820 | 60 | (100) |
| CuO/ZnO (50/50) pH=7 | CuO | 38.8 | 2.319 | 8 | (111+200) |
| | ZnO | 36.2 | 2.479 | 100 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 65 | (100) |
| | CuO/ZnO (30/70) | CuO | 38.8 | 2.319 | 59 |
| 35.7 | | | 2.513 | 63 | ($\bar{1}$ 11) |
| ZnO | | 36.2 | 2.479 | 100 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 62 | (100) |
| CuO/ZnO (30/70) (353 K) | CuO | 38.8 | 2.319 | 76 | (111+200) |
| | | 35.7 | 2.513 | 80 | ($\bar{1}$ 11) |
| | ZnO | 36.2 | 2.479 | 100 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 64 | (100) |
| CuO/ZnO (5/95) | ZnO | 36.2 | 2.479 | 100 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 64 | (100) |
| Mistura mecânica (30/70) | CuO | 38.8 | 2.319 | 31 | (111+200) |
| | | 35.5 | 2.526 | 39 | ($\bar{1}$ 11) |
| | ZnO | 36.2 | 2.479 | 100 | (101) |
| | | 31.7 | 2.820 | 63 | (100) |

* Radiação K α Cu : 1.5405

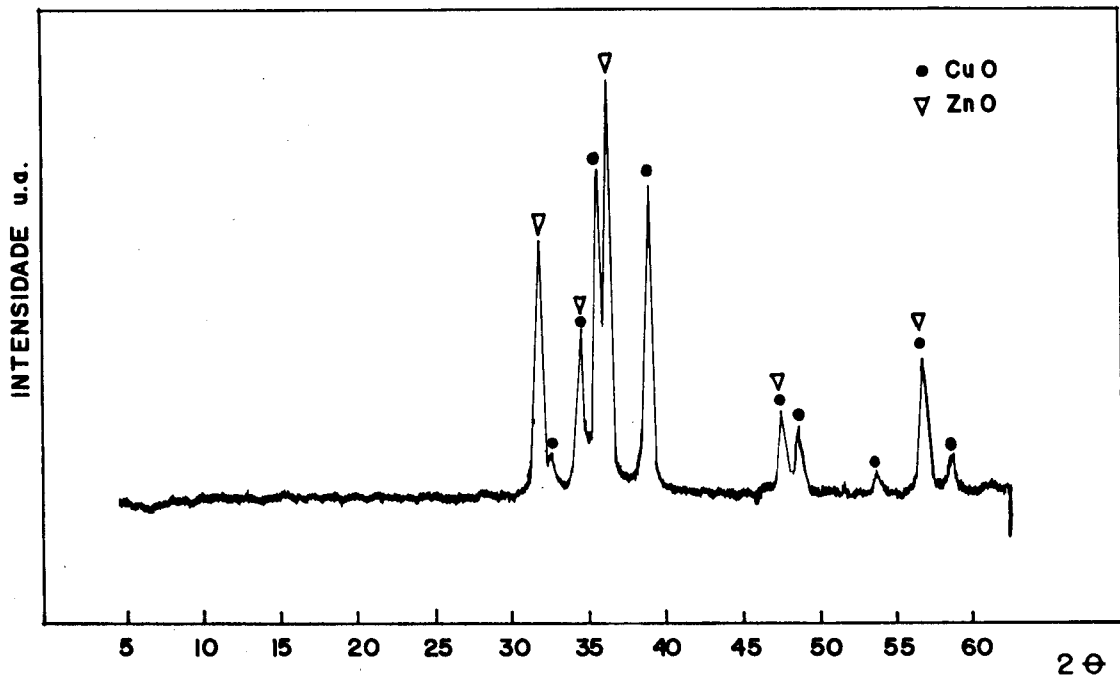


Figura (IV.3) - Espectro de difração de raios-X do catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO

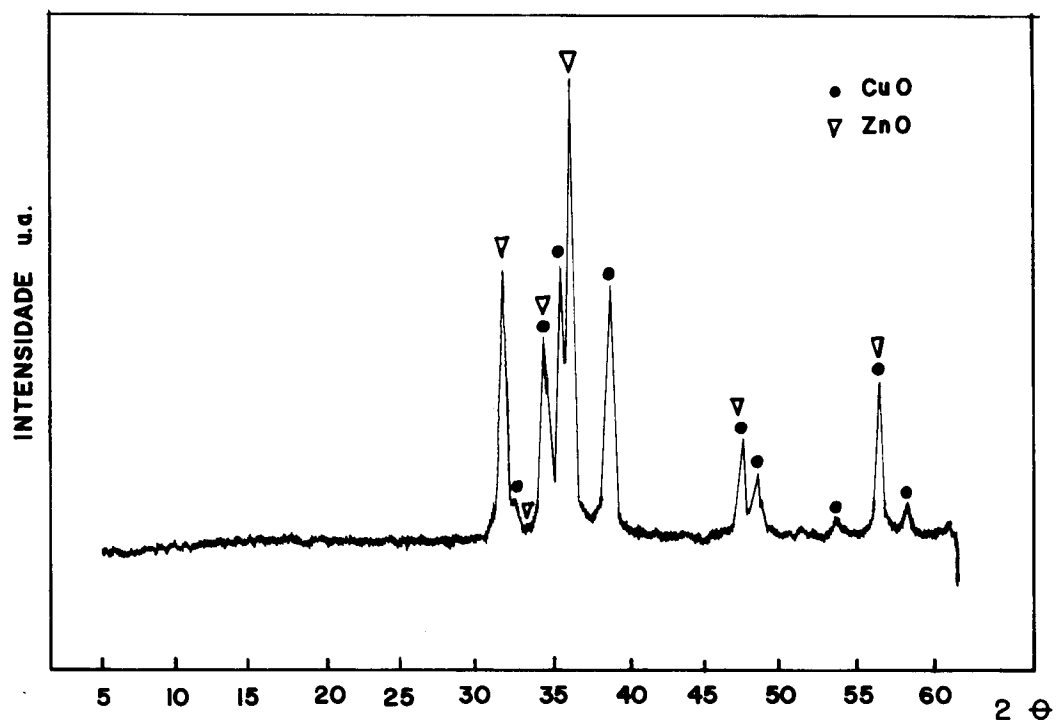


Figura (IV.4) - Espectro de difração de raios-X do catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO sintetizado a 353 K

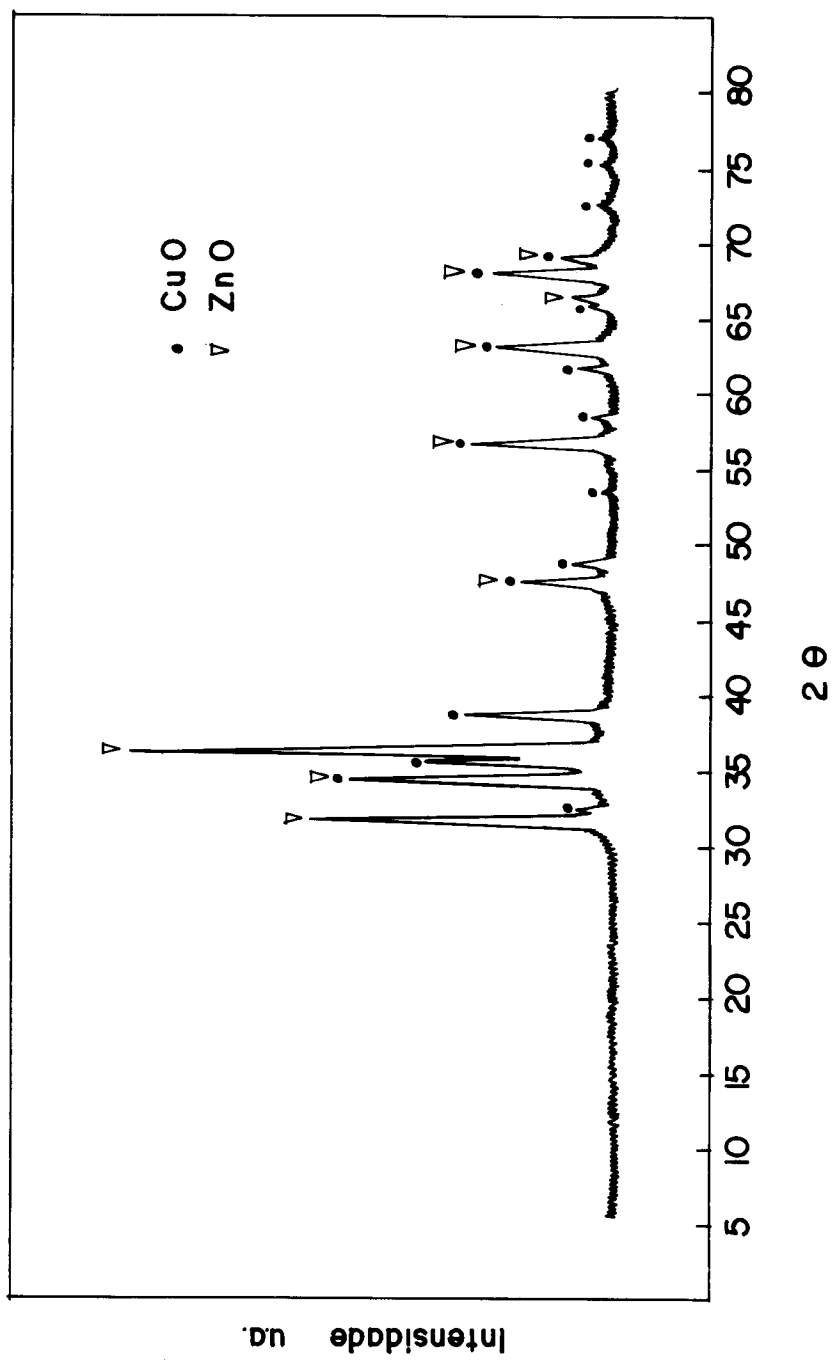


Figura (IV.5) Espectro de difração de raios-X de catalisador mistura Física, 30/70% em peso de CuO/ZnO

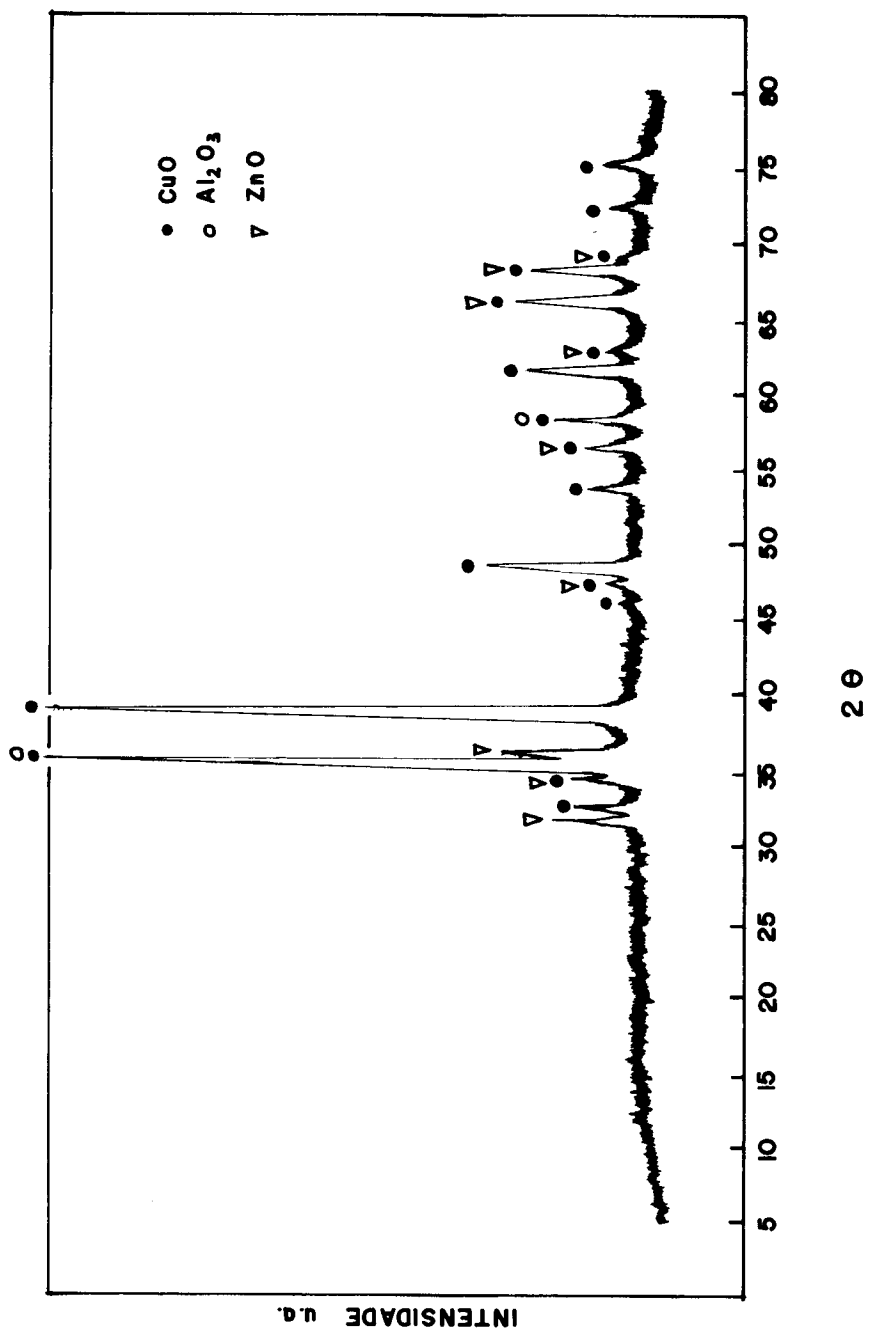


Figura (IV.6) - Espectro de difração de raios-X de catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃(35/33/32)

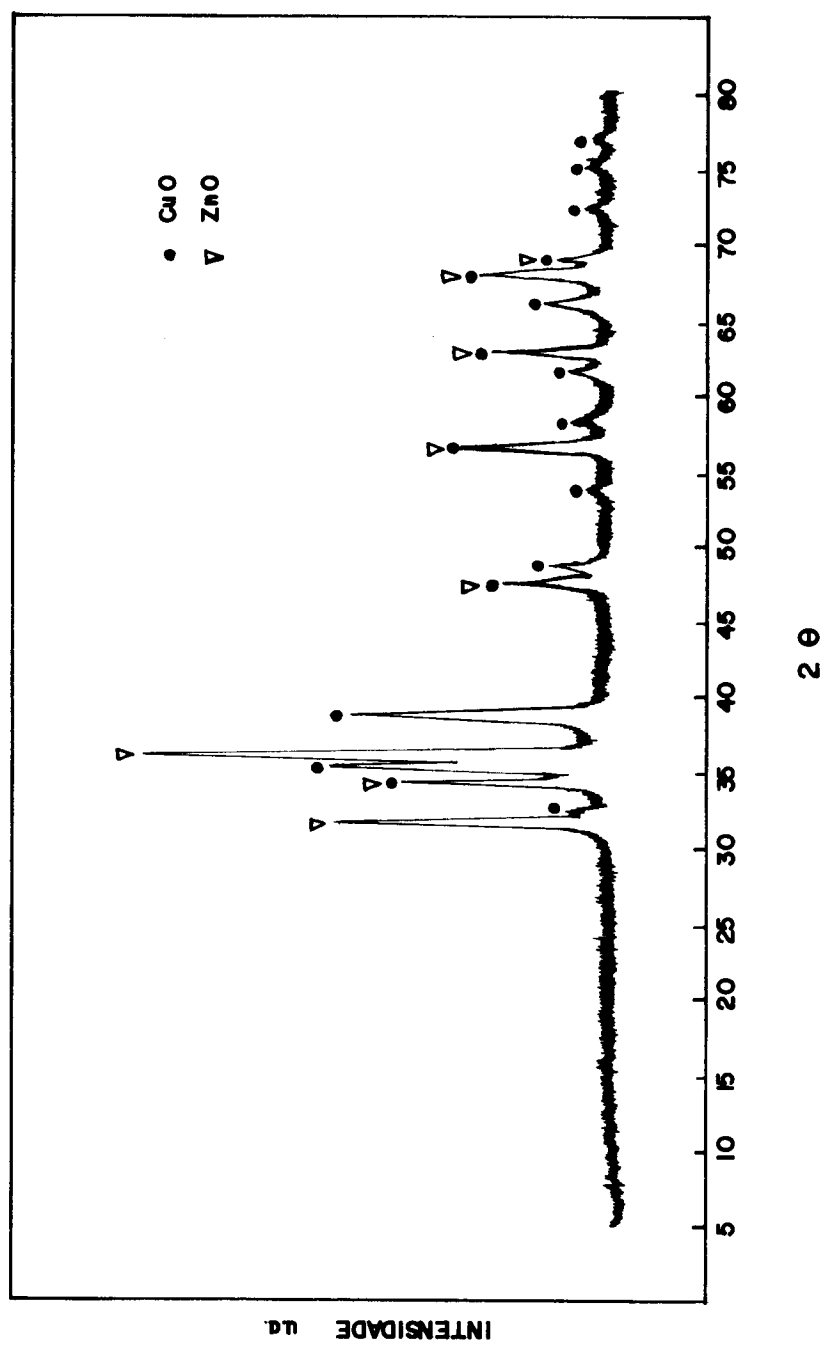


Figura (IV.7) - Espectro de difração de raios-X de catalisador 50/50% peso CuO/ZnO sintetizado até pH de 5,3

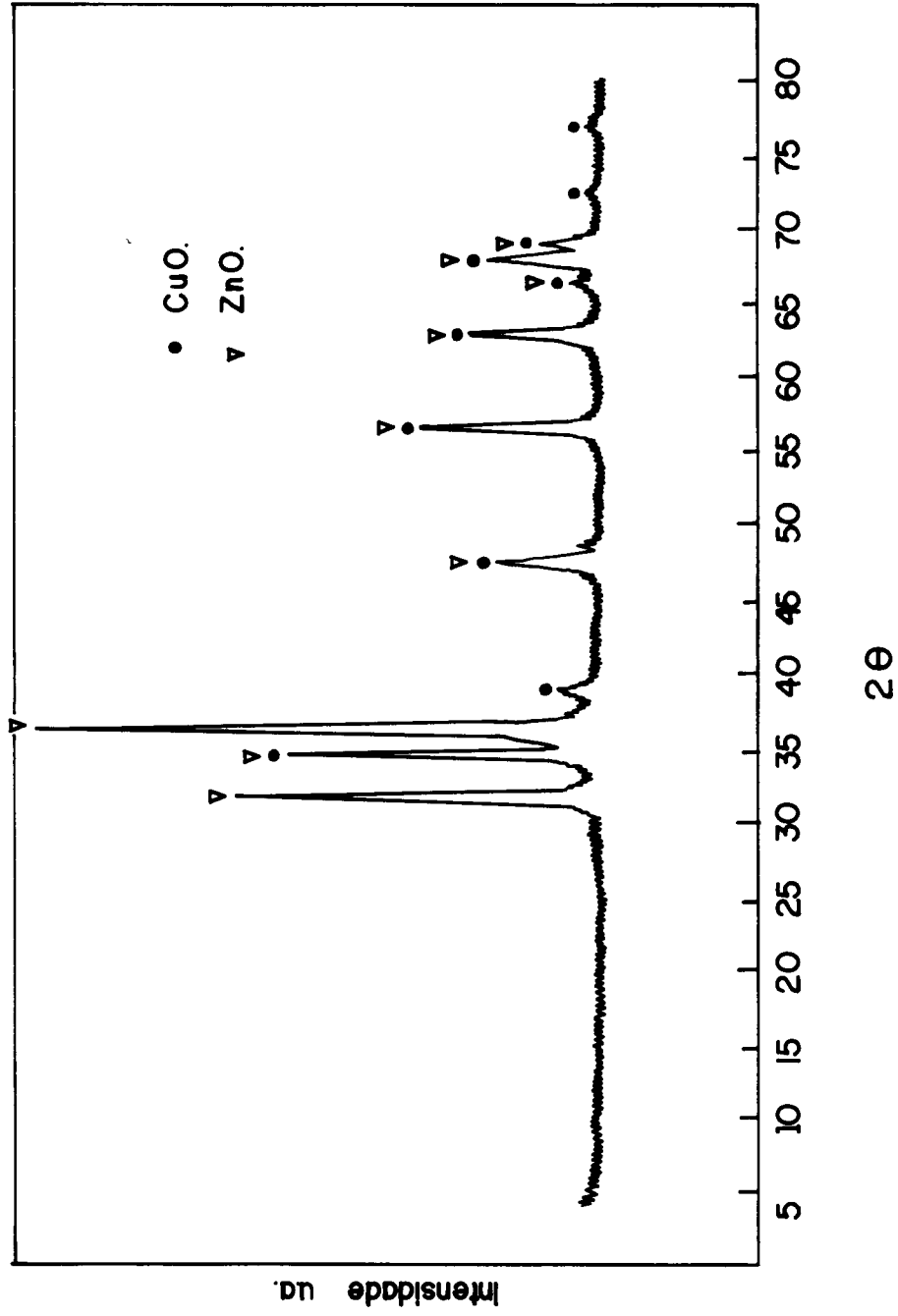


Figura (IV.8) - Espectro de difração de raios-X de catalisador 50/50% peso CuO/ZnO sintetizado até pH neutro

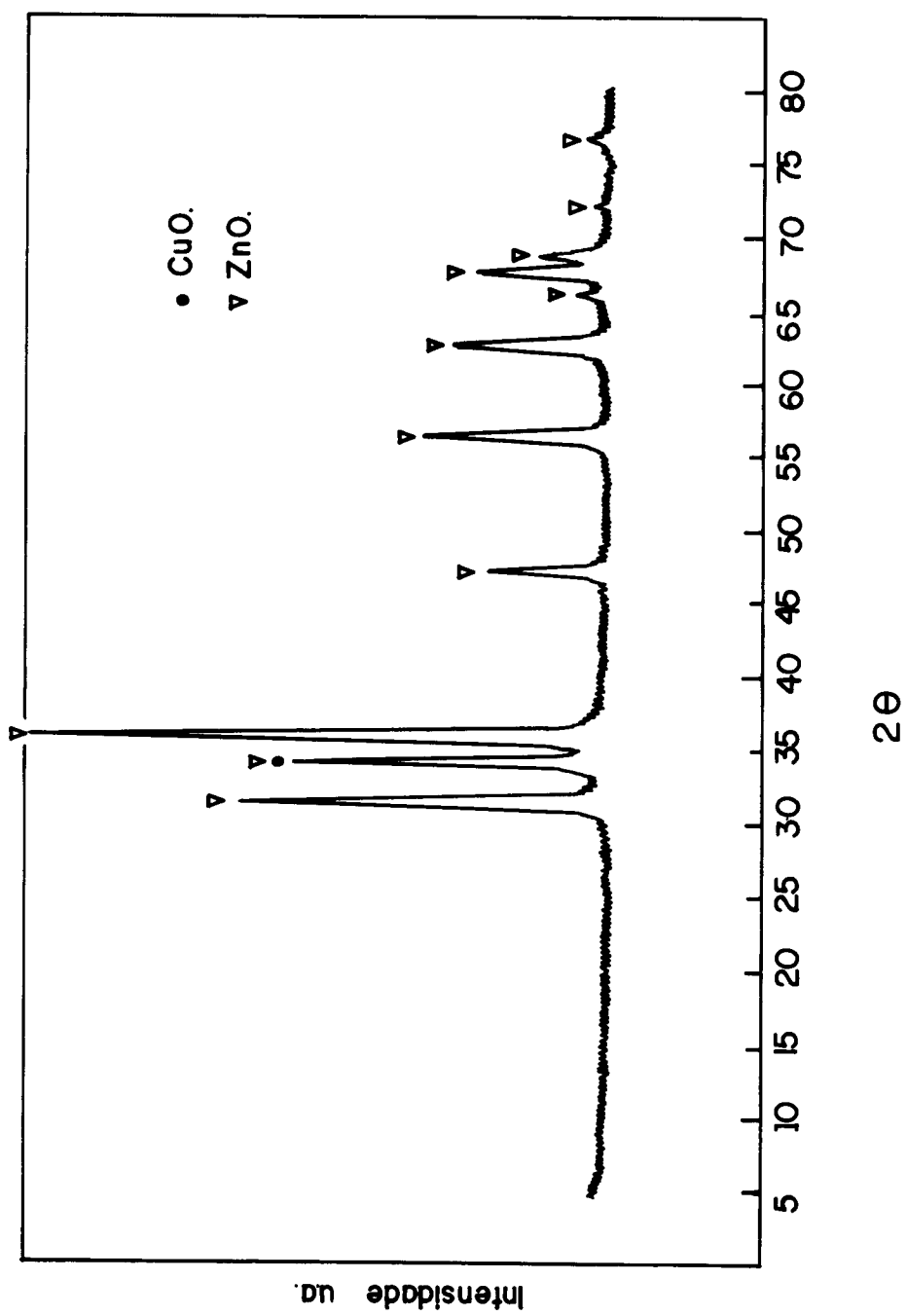


Figura (IV.9) - Espectro de difração de raios-X de para catalisador 5/95% em peso CuO/ZnO

Pelas intensidades dos picos característicos de cobre, observou-se que a diminuição em relação ao padrão de CuO puro não segue uma relação linear com o teor de cobre nos catalisadores. O catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitado mostrou nos picos de $d(\text{Å})$ de 2.319 e 2.526 intensidades maiores em relação às demais amostras binárias e da mistura física da mesma composição. O resultado é indicação de modificação na estrutura, com maior interação Cu-Zn neste catalisador. Observações feitas por BULKÓ et alii (30) que analisaram na amostra 30/70 % em peso de CuO/ZnO maior porcentagem de cobre dissolvido no ZnO, indica que o catalisador nesta composição manteria por suas características estruturais, químicas e físicas uma maior atividade em comparação aos demais catalisadores binários. Nas duas amostras 30/70 sintetizadas, Figuras (IV.3) e (IV.4), se comprovou que a variação na temperatura de síntese praticamente não altera a estrutura do catalisador, pequenas diferenças nas intensidades relativas são observadas, encontrando-se um valor um pouco superior nos picos de $d(\text{Å})$ 2.319 e 2.526 da fase CuO na amostra sintetizada a 353 K, enquanto a fase ZnO, picos de $d(\text{Å})$ 2.479 e 2.82 que apresentam as intensidades relativas maiores, são mantidas aproximadamente constantes nos dois catalisadores.

Comparando as amostras 30/70% em peso de CuO/ZnO coprecipitadas com a mistura física de mesma composição, observa-se pela relação de intensidades relativas que a fase ZnO tem uma cristalinidade quase constante nos dois tipos de catalisadores, enquanto que as intensidades relativas da fase CuO diminuem na mistura mecânica, o que é indício de interação nos coprecipitados, e menos provável de diferentes cristalinidade entre os catalisadores. Intensidades relativas muito altas da fase CuO no catalisador comercial se deve também à presença de Al em distâncias interplanares características de CuO como a de 2.547 Å (35.2°); 2.376 Å (37.84°); 2.312 Å (38.92°); etc...

Os catalisadores 50/50 % em peso de CuO/ZnO preparados com pH final de 5.3 a 7 mostram diferenças nos difratogramas, em pH de 7 observa-se uma diminuição na intensidade do pico de CuO na $d(\text{Å})$ de 2.319 e o desaparecimento de pico de $d(\text{Å})$ 2.526. O catalisador preparado com pH final 7 apresentou baixa cristalinidade de CuO. A menor cristalinidade em relação ao CuO não pode-se explicar em função da variação da composição. A literatura relata que PORTA et alii (17) sintetizaram amostras binárias com teores altos de cobre, de 50 até 100% em peso de CuO, precipitando com bicarbonato de sódio até pH de 8. Os autores encontraram também na composição 50% em peso de CuO baixa cristalinidade e pequenas quantidades de hidrozincita na fase precursora seca, ausentes nas demais amostras. O que leva a supor que precipitando

em razões de Cu/Zn próximas a 1, se produz um decréscimo de cristalinidade a pH neutros e um tanto básicos.

A figura (IV.9) e tabela (IV.5) mostram que o catalisador 5/95 de CuO/ZnO não apresenta picos de CuO, o que segundo a literatura é devido ao baixo teor de cobre.

Relacionando as amostras binárias com o CuO puro, nos picos característicos $d(\text{Å})$ 2.319 e 2.526, observou-se uma diminuição das intensidades relativas em relação ao óxido puro, enquanto que em todas as amostras binárias a cristalinidade do ZnO se mantém sem grandes variações. A diferença que apresenta a amostra coprecipitada em relação à mistura simples pode ser observada, segundo OKAMOTO et alii (15), pelas intensidades relativas do CuO a $d(\text{Å})$ de 2.319 ou 2.526 e do ZnO dos picos a $d(\text{Å})$ 2.479 ou 2.820, quando relacionadas $I_{\text{CuO}}/(I_{\text{CuO}} + I_{\text{ZnO}})$ em função da composição real de CuO do catalisador. A figura (IV.10) mostra a relação de intensidade $I_{\text{CuO}}/(I_{\text{CuO}} + I_{\text{ZnO}})$ em função do teor de CuO observada para a $d = 2.319 \text{ Å}$ com CuO e $d = 2.82 \text{ Å}$ do ZnO.

Os desvios da linearidade apresentados na curva, indicam que nas amostras coprecipitadas não existem ligações simples, o desvio maior encontrado na amostra 30/70 coprecipitado em relação a mistura física da mesma composição a qual segue a linearidade indicada segundo a composição em CuO/ZnO, evidencia a forte interação entre os componentes na coprecipitação. OKAMOTO et alii (15) mencionam que os coprecipitados não estão formados por misturas simples de CuO e ZnO cristalinos, portanto as cristalinidades dos óxidos estão mutuamente afetadas no catalisador e sugere a presença de fases amorfas do catalisador. Entretanto KLIER (23) menciona que catalisadores muito ativos como 30/70 contém a maior porcentagem de cobre amorfo e que a maior parte está localizado nos cristalitos de ZnO, o que significaria que aqueles catalisadores considerados mais ativos apresentam desvios maiores ao ter maior porcentagem de fases amorfas e portanto maior porcentagem de fase ativa Cu/ZnO.

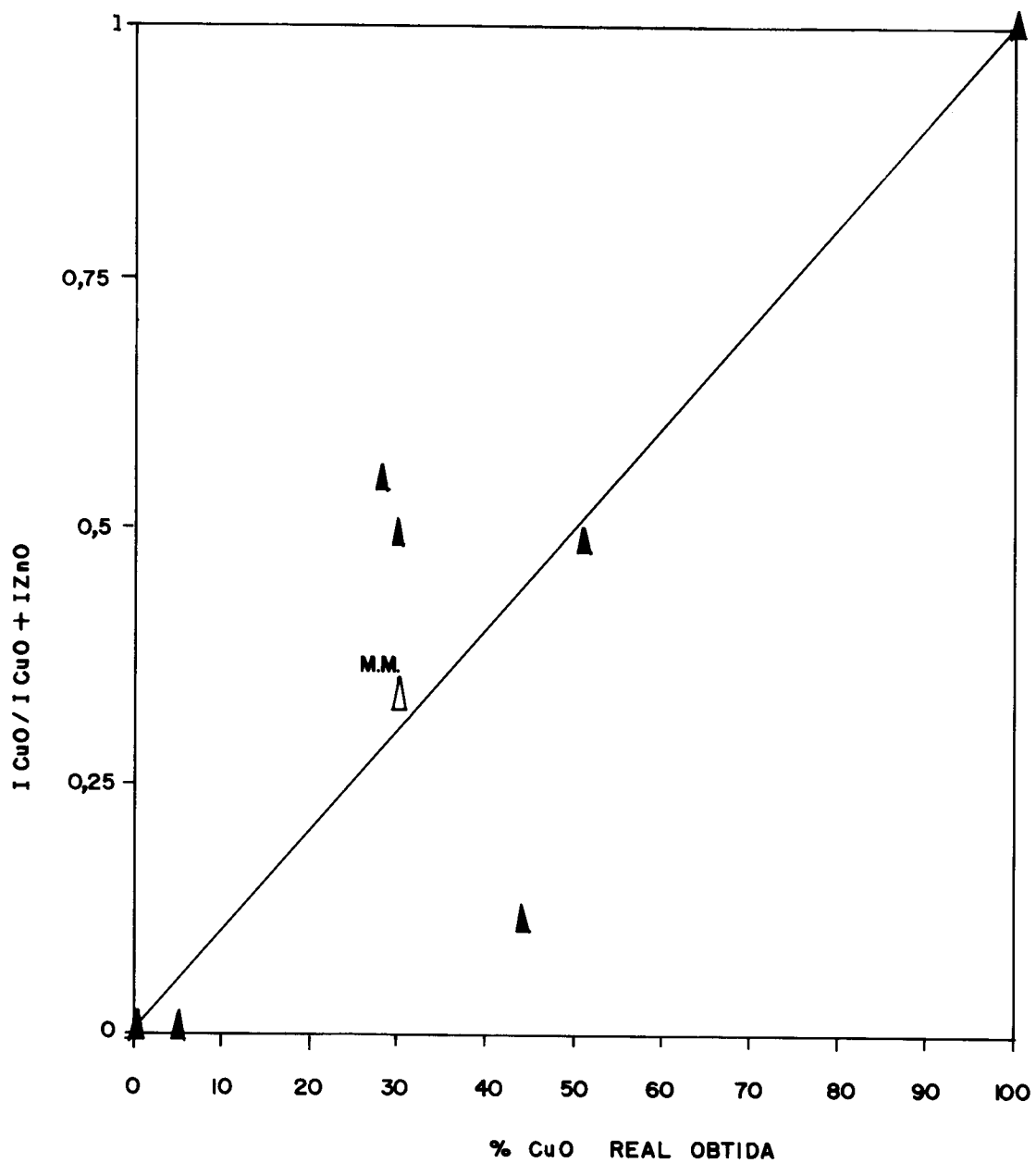


Figura (IV.10) - Relação de $I_{CuO} / (I_{CuO} + I_{ZnO})$ versus composição real do CuO do catalisador.

Os resultados dos precursores óxidos, analisados por ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA na região de 200-1000 nm de comprimentos de onda, são apresentados nas figuras (IV.11), (IV.12) e (IV.13). Numa primeira série foram medidas as posições das bandas de absorção e função de refletância, $F(R)$, de amostras preparadas com relação de diluente / amostra de 10/1, figuras (IV.11) e (IV.12). Numa segunda série se analisou amostras preparadas fixando a quantidade de cobre em 1,67 % em peso de CuO, figura (IV.13). A posição das bandas de absorção características de cobre e zinco mencionados na literatura são apresentados na tabela (IV.6). Os espectros dos compostos puros mantêm nas posições dos máximos de absorção bom acordo com a literatura, com alguma diferença no CuO o qual apresenta larga banda de absorção, sugerindo a presença de fases adicionais no óxido sintetizado.

Tabela (IV.6) - Máximos de absorção extraídos de literatura para os diferentes compostos de cobre e zinco puro.

| Composto | Posição da banda de absorção (nm) |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| CuO (Tenorita) | 850 nm |
| Cu ₂ O (Cuprita) | 610 nm |
| Cu ⁰ | 560 nm |
| ZnO | 373 nm |

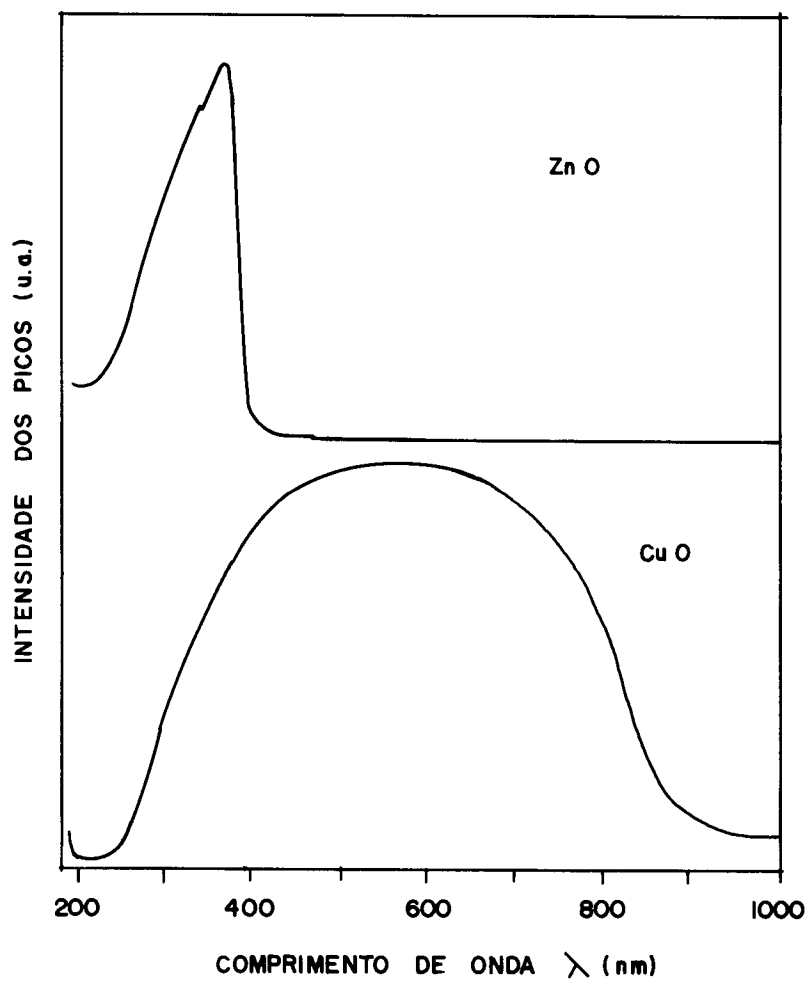


Figura (IV.11) - Espectros de CuO e ZnO puros, diluídos com alumina na proporção diluente/catalisador de 10/1.

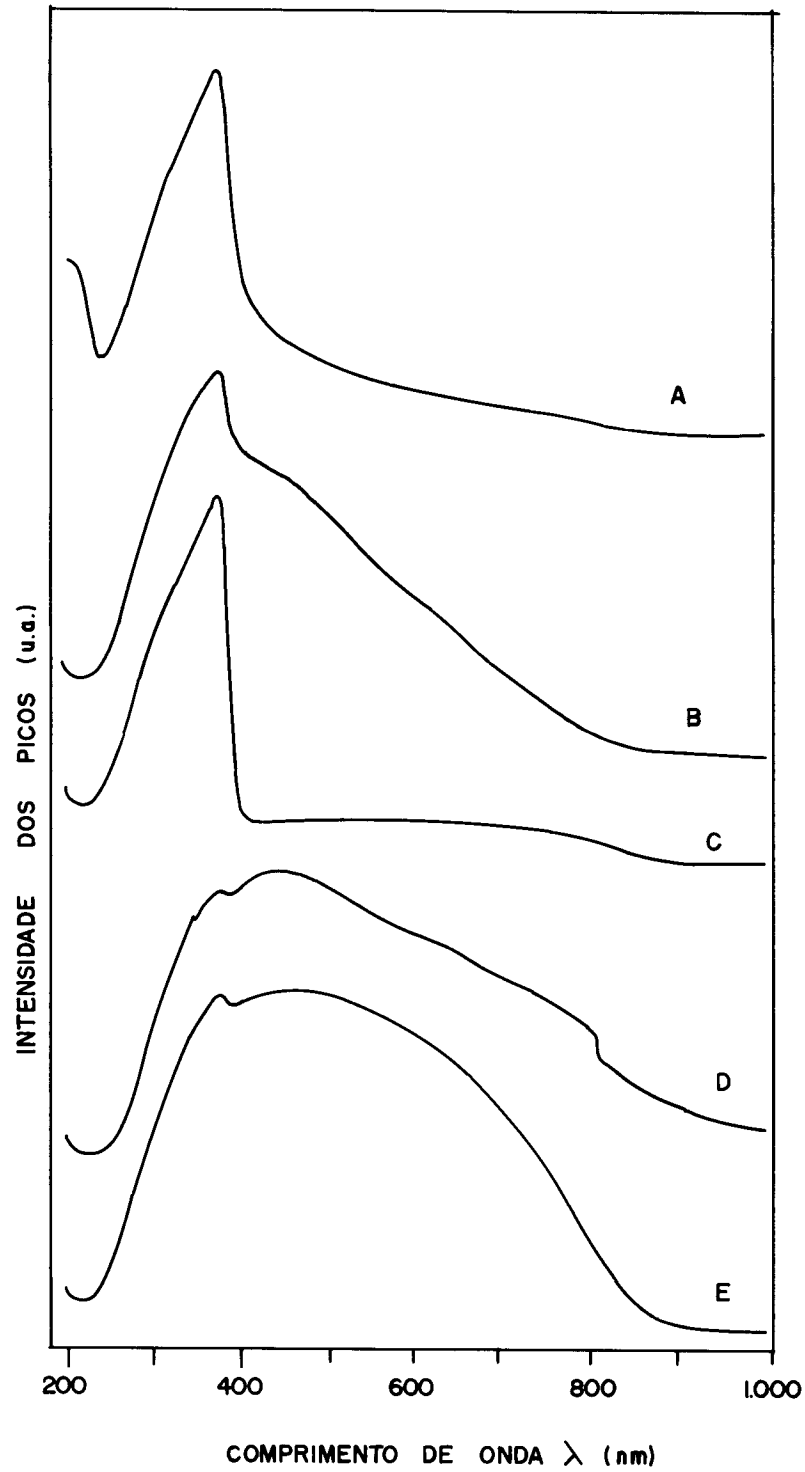


Figura (IV.12) - Espectros de refletância difusa da série CuO/ZnO preparada com relação diluente / amostra, 10/1. (A) 5/95. (B) 30/70 coprecipitado. (C) 30/70 mistura física. (D) Comercial CuO/ZnO/Al₂O₃(35/33/32). (E) 50/50 % em peso.

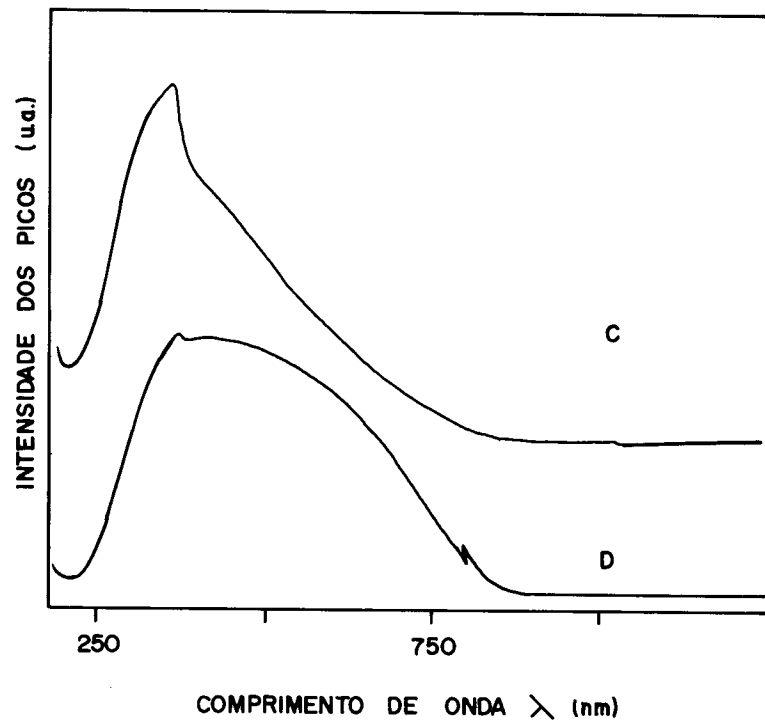
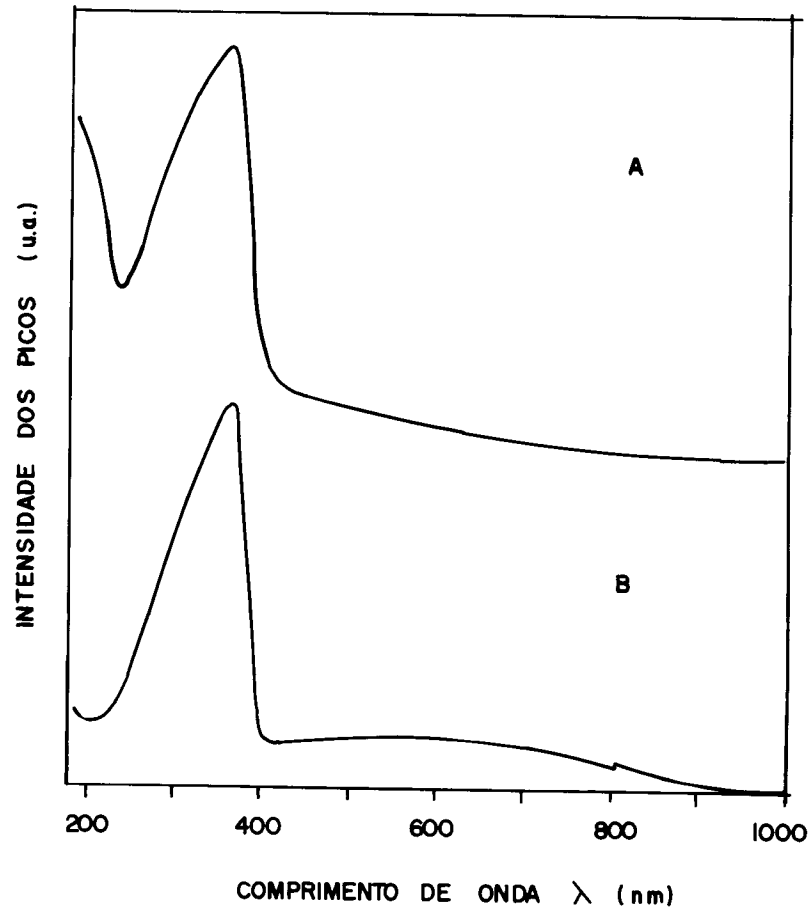


Figura (IV.13) - Espectros de refletância difusa da série CuO/ZnO que contém um teor fixo de 1,67% de CuO. (A) 5/95, (B) 30/70 mistura física, (C) 30/70, (D) 50/50

Os espectros de refletância apresentados nas figuras (IV.12) e (IV.13) dos catalisadores 30/70, 50/50 (pH=5,3)% em peso de CuO/ZnO e comercial 35/33/32 % em peso de CuO/ZnO/Al₂O₃ mostraram um espectro largo na região de 400-1000 nm, característico de compostos que contêm cobre. O máximo de absorção a 373 nm presentes em todas as amostras binárias está relacionado ao ZnO e é única fase de absorção que aparece no catalisador 5/95 % em peso de CuO/ZnO. No catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO aparece um ombro a 419-424 nm que não é observado nas demais amostras binárias. No catalisador comercial de 35% em peso de CuO, se observa que a posição do máximo de absorção estava deslocado para 437 nm. Os resultados são resumidos na tabela (IV.7), onde também se mostram os valores da função de refletância, F(R), para as amostras preparadas com um valor fixo de CuO de 1.67 % em peso. O valor de F(R) nos permite avaliar semi-quantitativamente as espécies presentes nas posições de absorção. Assim observou-se em comprimentos de onda característicos de cobre (420-1000 nm) que as amostras coprecipitadas nas composições 30/70, 50/50% em peso de CuO/ZnO mostravam um valor de F(R) muito superior ao apresentado na mistura física de 30/70 % em peso de CuO/ZnO indicando uma maior quantidade dessas espécies nos catalisadores coprecipitados. Entretanto um valor de F(R) maior correspondente a ZnO é observado na amostra 5/95 % em peso de CuO/ZnO em relação às outras amostras coprecipitadas, para as amostras diluídas de forma a se obter a mesma massa de CuO. Os valores de F(R) apresentados na tabelas (IV.7) de ZnO das amostras coprecipitada e mistura física de mesma composição, novamente indicam interação e quantidade de espécies que mostram os coprecipitados.

Dos resultados pode-se sugerir que o aparecimento de uma banda a 420-450 nm nas amostras 30/70, 50/50 % em peso de CuO/ZnO e comercial de 35/33 % em peso de CuO/ZnO, diferente do CuO puro a 560 nm é indício de uma forma de interação Cu/Zn. O ombro bem definido no catalisador 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitado em comprimento de onda de 420-424 nm, que não aparece na mistura física de igual composição a qual apresenta uma pequena banda de absorção de 538 nm mais próximo a CuO puro, e indício de interação existente entre Cu-Zn nos coprecipitados, possivelmente como menciona a literatura (8), (19), (42), de fase de Cu⁺² dissolvida em ZnO. Também a interação Cu-Zn nos coprecipitados se evidencia por comparação dos valores de F(R).

Tabela (IV.7) - Máximos de absorção e função de refletância F(R) nas diferentes composições de Cu/Zn.

| Composição nominal CuO/ZnO(% em peso) | Posição máxima de absorção (nm) | | F(R) ^(a) | |
|--|------------------------------------|----------------|---------------------|------------------|
| | | | $\lambda=420$ nm | $\lambda=365$ nm |
| 0/100 | 365 | - | - | - |
| 5/95 | 363 | - | - | 6.6 |
| 30/70 | 365 | 424-419(ombro) | 1.1 | 1.5 |
| Mistura mecânica (30/70) | 363 | 538 | - | 0.5 |
| Comercial, CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (35/33/32) | 369 | 437 | - | - |
| 50/50 (b) | 371 | 453 | 1.1 | 1.1 |
| 100/0 | | 564 | - | - |

(a) - Valores correspondentes a série preparada fixando um teor de CuO de 1.67% em peso.

(b) - Amostras sintetizadas até pH final de precipitação 5,3.

Os catalisadores foram também analisados por REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR). Na figura (IV.14) estão apresentados os perfis de TPR dos óxidos precipitados, com as seguintes composições: 0/100, 5/95, 30/70, mistura mecânica 30/70, 50/50 (pH=5,3), 100/0 % em peso de CuO/ZnO e o catalisador comercial. Em todas as amostras observou-se um deslocamento dos máximos de primeiro pico de redução para temperatura menores, em relação de CuO puro com $T_{m\acute{a}x}$ de 651 K, apresentados na tabela (IV.8). O deslocamento é maior na amostra 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitada. Entretanto, a temperatura de consumo máximo de hidrogênio do segundo pico de redução nos catalisadores binários se mantêm próximo a de ZnO puro, em torno a 780 K. Dos resultados resumidos na tabela (IV.8) se pode concluir que o deslocamento do primeiro pico de redução para temperaturas menores deve-se a presença de zinco e cobre, já que o padrão de zinco puro apresentou um máximo a 576 K, mas os resultados demonstraram um

deslocamento maior nas amostras de 30% de CuO (binária) e a de 35 % de CuO (comercial) e menor na mistura física. BULKÓ et alii (31) concluíram que catalisadores muito ativos como 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitados, tem maior quantidade de cobre amorfo, verificado por difração de raios-X, e que em ensaios de espectroscopia de refletância difusa o mesmo tinha a maior porcentagem de Cu^+ solúvel na fase ZnO. Podemos então sugerir que o deslocamento apresentado em relação ao CuO puro, nos catalisadores 30/70 ($T_{\text{máx}}$ de 512 K), e comercial ($T_{\text{máx}}$ de 479 K), possivelmente se deva a presença de cobre formando uma fase com ZnO. Segundo OKAMOTO et alii (28) que com ensaios de TPR e XPS relacionaram os picos de redução com as diferentes formas de Cu^{+2} , o máximo a 463 K é cobre na rede do ZnO; a 483 K fases CuO amorfo e a 493 K como CuO cristalino. Nas condições de análise empregadas no TPR em nosso trabalho, as temperaturas detectadas no catalisador com 30% de CuO e no comercial de 512K e 479K respectivamente, talvez possam ser atribuídas às duas primeiras formas de cobre identificadas por OKAMOTO et alii (28).

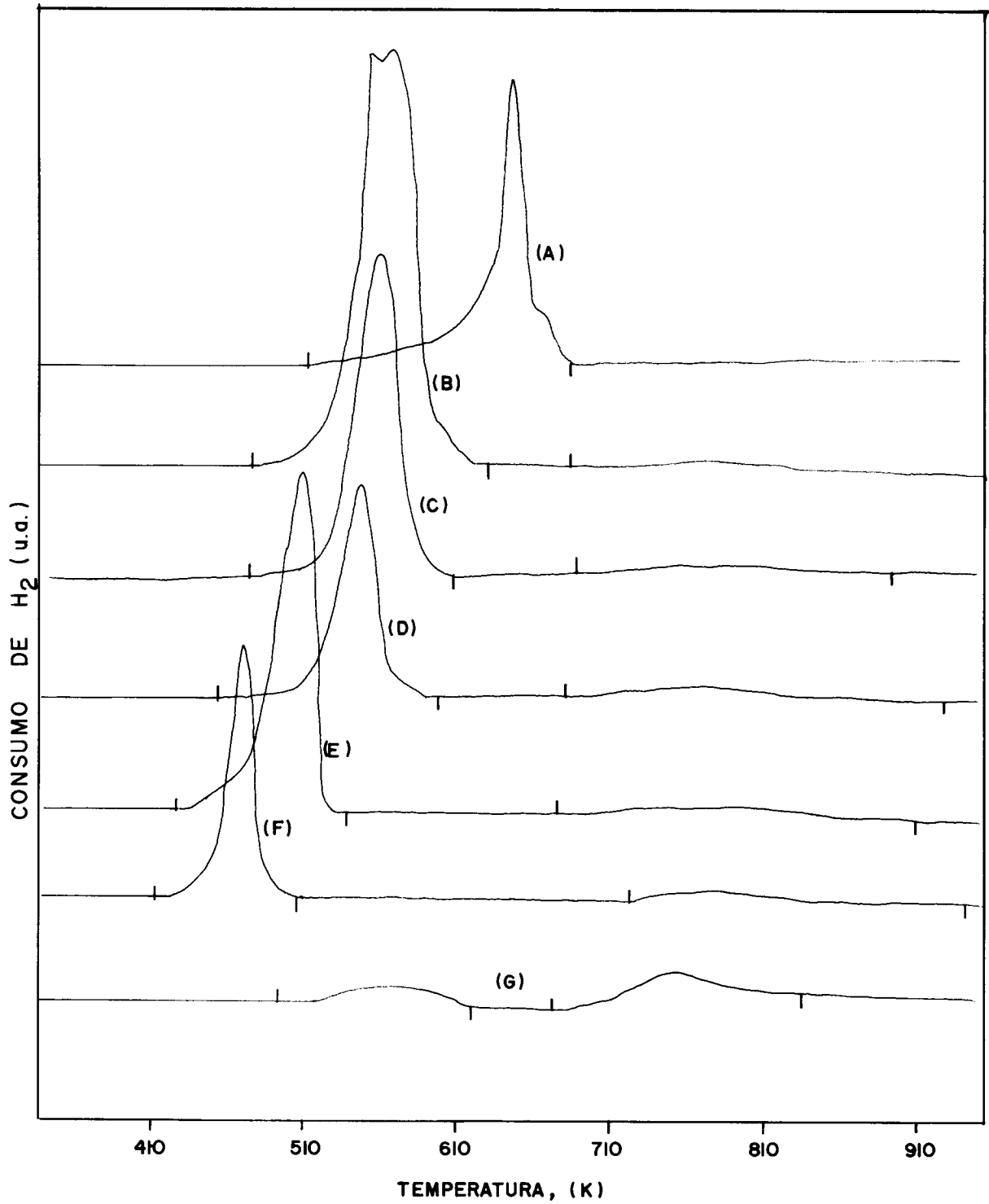


Figura (IV.14). Espectros de termorredução nas diferentes composicoes Cu/Zn. (A) CuO puro; (B) 5/95; (C) 50/50; (D) 30/70 mistura fisica; (E) 30/70 % em peso de CuO/ZnO; (F) comercial; (G) ZnO puro.

Tabela (IV.8) - Temperaturas de consumo máximo de hidrogênio nos catalisadores CuO e ZnO puros, binários e comercial.

| Composição nominal CuO/ZnO (% em peso) | Temperatura de consumo máximo de Hidrogênio (K) | |
|---|--|-----|
| | 1º | 2º |
| 0/100 | 576 | 756 |
| 5/95 | 568 | 777 |
| 30/70 | 512 | 784 |
| Mistura mecânica (30/70) | 553 | 784 |
| Comercial (Cu-Zn-Al) (35/33/32) | 479 | 785 |
| 50/50 (a) | 569 | 783 |
| 100/0 | 651 | |
| Padrão CuO | 574 | - |

(a) - Amostras sintetizadas até pH final de precipitação de 5,3

Os resultados de consumo de H₂, obtidos por comparação com amostra padrão de CuO, encontram-se na tabela (IV.9). Pode-se observar que o catalisador CuO puro apresenta consumo 40% maior que o padrão, indicando que o mesmo apresenta impurezas que foram eliminadas durante o aquecimento. SENGUPTA et alii (7) ao estudar por análise térmica diferencial a redução de catalisadores Cu-Zn com diferentes teores, observaram que a perda de peso foi superior a estequiométrica para catalisadores precipitados com bicarbonato. Tal fato não ocorreu com catalisadores precipitados com hidróxido. Durante o aumento da temperatura na redução, CO₂ que não foi eliminado na calcinação seria responsável pela diferença acima do teórico. A combinação Cu-Zn dificultaria ainda mais a eliminação de CO₂, aumentando a perda de peso durante a redução. Pelas semelhanças no preparo e calcinação dos

catalisadores pode estar ocorrendo eliminação, durante o TPR, de CO_2 modificando o real consumo de H_2 .

Observa-se na tabela (IV.9) que a medida que o teor de cobre aumenta, a quantidade de zinco reduzido também aumenta, ou seja a presença de óxido de cobre facilita a redução de óxido de zinco. Entretanto a mistura mecânica apresenta resultados não esperado de consumo de hidrogênio para o ZnO , isto pode ser devido à heterogeneidade da amostra analisada da mistura mecânica.

Não foi feita a quantificação da área para o catalisador comercial, pois este é mais complexo que os demais tendo outros componentes possíveis de redução.

Tabela (IV.9) - Consumo de hidrogênio por massa de CuO e ZnO .

| Catalisador CuO/ZnO(% peso) | $\mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$ | $\mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$ |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Padrão CuO equip. | 25.34 | - |
| 100/0 | 35.62 | - |
| 0/100 | - | 0.119 |
| 5/95(a) | 97.08 | 0.272 |
| 30/70 | 55.21 | 4.056 |
| 50/50 (b) | 57.95 | 6.163 |
| Mistura Mecânica, (30/70) | 31.55 | 3.639 |
| Comercial, (35/33/32) | - | - |

(a) Duas análises foram feitas desse catalisador e o resultado confirmado.

(b) Amostra sintetizada até pH final de precipitação de 5.3

IV.3 - AVALIAÇÃO CATALÍTICA

A reforma de metanol empregada como reação teste na medida de atividade dos diferentes catalisadores foi efetuada a 573 K e pressão atmosférica. Variações na taxa de alimentação se fizeram para obter baixos níveis de conversão e verificar condições de regime cinético. A alimentação consiste de uma mistura metanol: água na razão equimolar.

Na figura (IV.15) estão apresentados os resultados de conversão do metanol em função do teor de cobre. Na tabela (IV.10) são apresentados os valores de taxa específica de reação para os catalisadores estudados. Os resultados mostraram que a atividade máxima ocorreu no catalisador 30/70 coprecipitado. Os óxidos puros tiveram conversões menores das amostras binárias e valores bastantes próximos. A mistura física da mesma composição do 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitado mostrou, segundo o esperado, uma conversão menor, confirmando a existência de um efeito químico entre Cu-Zn nos coprecipitados que produz uma fase ativa responsável por maior atividade catalítica. Ao comparar a conversão de 30/70 % em peso de CuO/ZnO coprecipitado em relação as demais amostras binárias coprecipitadas possivelmente esta composição apresenta uma melhor distribuição de cobre superficial e maior porcentagem de fase ativa, coincidindo com o que a literatura menciona através de BULKO et alii (31) de que o catalisador 30/70 apresenta a maior porcentagem, próximo a 17 % de Cu⁺ solúvel em ZnO. Os valores menores de conversão nos coprecipitados puros indicam a existência de uma fase ativa Cu-Zn responsável pela maior atividade catalítica

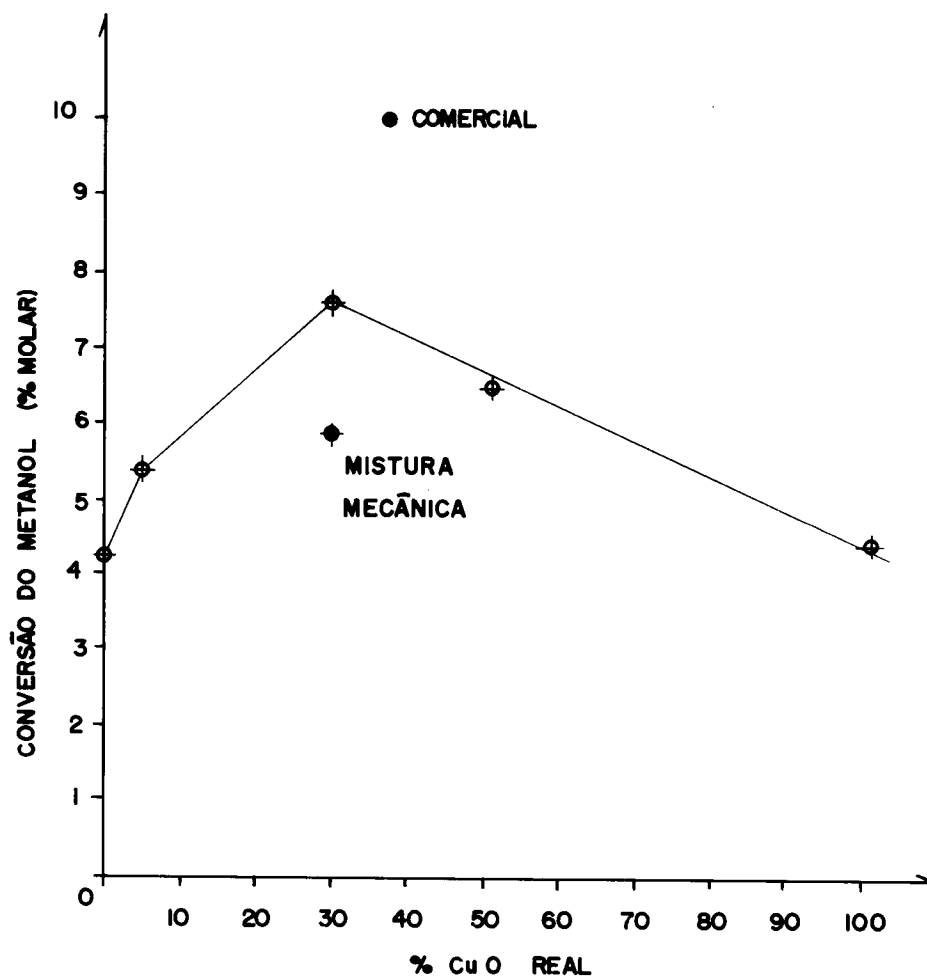


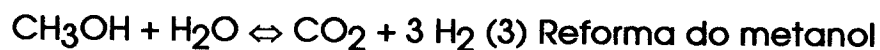
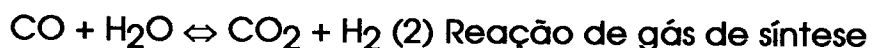
Figura (IV.15) - Conversão do metanol (% molar) vs teor real de CuO dos catalisadores.

Tabela (IV.10) - Taxa específica de metanol para diferentes composições Cu/Zn.

| Composição nominal CuO/ZnO (% peso) | T(K) | Vazão vol. de alim. (cm ³ /min) | Taxa específica do MeOH(mol/min g cat) |
|--|------|---|---|
| CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (35/33/32) | 570 | 0,78 | 1.17 |
| 0/100 | 570 | 0.78 | 0.44 |
| 5/95 | 574 | 0.75 | 0.58 |
| 30/70 | 574 | 0.75 | 0.71 |
| Mistura física,(30/70) | 571 | 0.74 | 0.56 |
| 50/50 (a) | 573 | 0.76 | 0.67 |
| 100/0 | 574 | 0.75 | 0.40 |

(a) Amostra sintetizada até pH final de precipitação de 5.3

Em relação a distribuição de produtos, a literatura (45), (46) e (48) menciona que modelos cinéticos baseados na termodinâmica e resultados experimentais comprovaram que subprodutos como CH₄ e C não são esperados quando se usa catalisadores de Cu/ZnO e que os produtos principais da reforma são: H₂, CO₂ e um pouco de CO que não converte. A presença de CO em menor grau é um indício que a reação de gás de síntese ocorre de forma completa ou não. VINCENTINI et alii (51) estudando a reação de reforma em catalisadores Cu/ZnO propõem um mecanismo de desidrogenação que conduz as seguintes equações:



A distribuição de produtos calculada com as equações acima descritas em geral está de acordo com os resultados experimentais. Analisando por cromatografia os produtos líquidos no tempo, se determina por balanço de moles de metanol e água consumidos as faixas de conversões nas diferentes composições Cu/Zn. Seguindo a estequiometria das reações (1), (2), (3) se calcula das faixas de conversões encontradas experimentalmente que o metanol se converte essencialmente a H_2 e CO_2 em todos os catalisadores a exceção dos óxidos puros onde uma porcentagem maior (4-5 %) de CO não converte. Mantêm assim uma distribuição de produtos, relações percentuais de H_2/CO_2 próximas a 75/25. Ensaio em branco (somente SiO_2) e com reator vazio foram realizados, não apresentando nenhuma conversão.

A tabela (IV.11) apresenta resultados dos testes de estabilização dos catalisadores; comercial (referência) e 30/70% em peso de CuO/ZnO coprecipitado, onde se observou que o catalisador binário preparado com 3h apresenta início de queda na conversão.

Tabela (IV.11) - Conversão molar de metanol durante 3h de reação

| catalisador | T(K) | Vazão vol. alim. | Conversão molar (%) | | |
|----------------------|------|------------------|---------------------|-----|-----|
| | | | 1h | 2h | 3h |
| Comercial,(35/33/32) | 573 | 0.78 | 10 | 10 | 10 |
| Cu/ZnO,(30/70) | 573 | 0.75 | 7.6 | 7.6 | 5.5 |

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Como o objetivo principal da tese foi o estudo e aplicação de catalisadores binários sintetizados com diferentes composições de Cu/Zn, ensaios de caracterização do óxido foram efetuados para se obter informações sobre composição química, textura, estrutura e possíveis interações entre os componentes. Medidas de atividades destes catalisadores foram realizadas com a reação de reforma do metanol, a qual tem a vantagem de operar a pressão atmosférica e temperaturas não muito altas, além de uma distribuição simples de produtos de reação. Dos resultados observados as seguintes conclusões podem ser mencionadas:

- I) Na determinação da composição química, valores de titulação semelhantes aos obtidos por absorção atômica confirmaram um teor metálico nominal de cobre bem próximo do valor real.
- II) Para a relação 50/50 % em peso de CuO/ZnO, (pH=7), se encontrou diferenças estruturais, texturais e de composição que não correspondiam ao esperado.
- III) Medidas de área específica confirmam que não existe uma variação linear com a composição Cu/Zn. Atinge um máximo de área na razão 30/70 de CuO/ZnO diminuindo para razões maiores de cobre aproximando-se da área de CuO puro, enquanto que para razões menores se aproxima da área do ZnO puro.
- IV) Ensaio de raios-X confirmaram a cristalinidade dos óxidos preparados. A cristalinidade do ZnO se mantém praticamente constante em todas as amostras, enquanto que a de CuO variou. Os desvios da linearidade encontrados na figura (IV.10) demonstraram que as amostras binárias coprecipitadas não estão formadas por ligações simples, mas que existe interações mais fortes entre os dois componentes.
- V) O ombro melhor definido a 420-424 nm no catalisador coprecipitado 30/70 % em peso de CuO/ZnO que não apareceu na mistura física da mesma composição nem nos demais coprecipitados, é indicação de cobre interagindo com zinco, talvez da forma como

menciona a literatura. (8), (19), (42), de uma fase de Cu^{+2} dissolvida em ZnO .

- VI) O ensaio da redução a temperatura programada mostrou nas diferentes composições Cu/Zn um deslocamento do máximo de redução para temperaturas menores em relação ao CuO puro. Maiores deslocamentos apresentados no catalisador coprecipitado de 30% em peso de CuO e no comercial de 35% em peso de CuO , provavelmente ocorrem devido a maior interação de Cu com ZnO . O óxido de cobre facilita a redução do óxido de zinco.
- VII) A reação de reforma do metanol comprovou a maior atividade catalítica do catalisador coprecipitado 30/70% em peso de CuO/ZnO e verificou que os catalisadores mantêm um grau decrescente de atividade segundo as composições:
- Referência(comercial): 30/70 > 50/50 > 5/95 > 100/0 \cong 0/100.
- VIII) A queda na conversão no catalisador binário 30/70 % em peso de CuO/ZnO para 3h de reação, comprovou a menor estabilidade em relação ao ternário (comercial).

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES

- Medidas de área metálica para correlacionar a atividade catalítica na reação de reforma em função da área específica de Cu.
- Caracterização por raios-X da forma reduzida para obter informação através de picos característicos correlacionando com o precursor calcinado, na determinação de possível fase de Cu solúvel em ZnO.
- Quimissorção de CO e análise por I.V nas amostras calcinadas para confirmar com os ensaios de refletância difusa, sobre a presença da fase Cu/ZnO na amostra 30/70% em peso de CuO/ZnO a qual revelou a maior evidência deste tipo de interação.
- Análise fotoeletrônica de raios-X, nos precursores calcinados na procura de informações das diferentes espécies de Cu^{+2} superficiais, que se avaliariam semiquantitativamente nas diferentes composições de Cu/Zn dos catalisadores.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - CAMPBELL, J. "Influences of Catalysts Formulation and Poisoning on the Activity and Die-off of Low temperature Shift Catalysts". Ind. Eng. Chem Process Des. Develop. 9, (4), (1970).
- 2 - GRAY, B. H.; HAIGHT, P. G. "Principios Básicos de Química", W.A. Benjamin, Inc. New York (editors), versión española de SALIETTI VINUE J. M., capítulo 18, . 20 (1969).
- 3 - PAN, W. X.; CAO, R.; ROBERTS, D. L.; GRIFFIN, G. L. "Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts", Journal of catalysis. 114, 440-446, (1988).
- 4 - FROLICH Per K.; FENSKE, M. R.; QUIGGLE, D. "Catalysts for the formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen". Industrial and Engineering Chemistry, 20, (7), 694-698, 1928.
- 5 - PETRINI, G.; MONTINO, F.; BOSSI, A.; GARBASSI, F. "Preparation and characterization of very active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃. LTS. Catalysts using a single phase Cu-Zn precursor compound.", In: Preparation of catalyst III. PONCELET, G. P.; Range and P.A Jacobs (EDITORS). 1983.
- 6 - RASMUSSEN, B.S, HOJLUND NIELSON, P. E.; VILLADSEN, J.; HANSEN, J. B.; "The activity of coprecipitated Cu, Zn catalysts for the methanol synthesis", In: Preparation of catalysts IV. (DELMON, B.; GRANCE, P. A.; JACOBS and PONCELET, G., Editors), Elsevier, Amsterdam, 31, 785-793, (1987).
- 7 - SENGUPTA, G.; DAS, D. P.; KUNDU, M. L.; DUTTA, S.; ROY, S.K.; SAHAY, R. N.; MICHRA, K. K and MISHIRA, K. K. "Study of copper-zinc oxide catalysts, characterization of the coprecipitated and mixed oxide." Applied catalysis, 55, 165-180 (1989).
- 8 - HERMAN, R.G.; KLIER, K.; SIMMONS, G. W.; FINN, B. P AND BULKO, J. B. and KOBYLINSKI, T. P. "Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂. I. Phase Composition, Electronic Properties and Activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts". Journal of catalysis. 56, 407-429 (1979).

- 9 - DUPREZ, D.; BARBIER, J.; HAMIDA, Z. F and BETTAHAR, M. "Characterization of Copper-zinc Catalysts by Hydrogen Thermodesorption, Correlation with Activity in Methanol Synthesis." Applied catalysis, 12. 219-225(1984).
- 10 - PARRIS, G. E.; KLIER, K. "The Specific Copper Surface Areas in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts by Oxygen and Carbon Monoxide Chemisorption: Evidence for irreversible CO Chemisorption induced by the Interaction of the Catalyst Components." Journal of catalysis 97, 374-384 (1986).
- 11 - BART, J. C. J.; SNEEDEN, R. P. A. Copper-Zinc Oxide - Alumina Methanol Catalysts Revisited." Catalysis Today, 2, 1-124(1987) .
- 12 - HIMELFARB, P. B.; SIMMONS, G. W.; KLIER, K. and HERMAN, R. G. "Precursors of the Copper-Zinc Oxide Methanol Synthesis Catalysts." Journal of Catalysis, 442-450 (1985).
- 13 - DOESBURG, E. B. M.; HOPPENER, R. H.; KONING. B.; XIAODING, X and SCHOLTEN, J. J. F. "Preparation and Characterization of Copper/Zinc Oxide/ Alumina Catalysts for Methanol Synthesis." In: Preparation of Catalysts IV (DELMON, B.; GRANDE, P.A.; JACOBS and PONCELET, G, Editors), Elsevier, Amsterdam, 31, 767-783.
- 14 - SHIMOMURA, K.; OGAWA, K.; OBA, M. and KOTERA, Y. Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst: "The Structure of a Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst for the Methanol Synthesis." Journal of catalysis 52, 191-205 (1978).
- 15 - OKAMOTO, Y.; FUKINO, K.; IMANAKA, T and TERANISHI, S. "Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts by X-ray Photoelectronic Spectroscopy. 1- Precursor and Calcined Catalysts", J. Phys Chem., 87, 3740-3747,(1983).
- 16 - OKAMOTO, Y.;FUKINO, K.;IMANAKA, T.;TERANISHI, S. "Surface characterization of CuO-ZnO methanol synthesis catalysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2-Reduced Catalyst. J.Phys Chemical, 87. 3747-3754, (1983).
- 17 - PORTA, P.; FIERRO, G.; Lo JACONO, M.; MORETTI, M. "Structural Characterization of Malachite-Like Coprecipitated Precursors of the Binary CuO-ZnO Catalysts: Bulk and Surface Properties." Catalysis today, 2 675-683 (1988).

- 18 - BUSETTO, C.; DEL PIERO, G.; MANARA, G.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. "Catalysts for Low-Temperature Methanol Synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al Mixed Oxides via Hidrotalcite-Like Precursors". Journal of catalysis 85, 260-266 (1984).
- 19 - FERRARIS, G.; and DE ROSSI, S. "Influence of the Activation Temperature on the Activity of Copper-Zinc Oxide Catalysts in the Hydrogenation of the Propene". Applied Catalysis, 71, 333-349 (1991).
- 20 - GHERARDI, P.; RUGGERI, O.; TRIFIRO, F.; and VACCARI, A.; "Preparation of Cu-Zn-Al Mixed Hydroxycarbonates Precursors of Catalysts for the Catalysts for the Synthesis of Methanol at Low Pressure." In: Preparation of Catalysts III, (PONCELET, G, P, GRANDE and P. A. JACOBS, Editors) Elsevier, Amsterdam, 16, 723-733, (1983).
- 21 - METHA, S.; SIMMONS, G, W.; KLIER, K and HERMAN, R, G. Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂. II Electron Microscopy (TEM, STEM, Microdiffraction, and Energy Dispersive Analysis) of the Cu/ZnO and Cu/ZnO/Cr₂O₃ Catalysts. Journal of catalysis, 57, 339-360 (1979).
- 22 - GARBASSI, F.; PETRINI, G. "XPS study on Low-Temperature CO Shift Reaction Catalyst". I The Unreduced Copper-Zinc System. Journal of catalysis, 90, 106-112 (1984).
- 23 KLIER, K. "Methanol Synthesis". Advanced in catalysis, 31, (1982).
- 24 - GIAMELLO, E.; FUBINI, B.; LAURO, P. and BOSSI, A. "A microcalorimetric method for the Evaluation of copper Surface Area in Cu-ZnO catalyst.", Journal of catalysis, 87, 443-451 (1984).
- 25 GIAMELLO, E.; FUBINI, B.; LAURO, P. "Investigation on the state of copper-zinc oxide biphasic catalyst by EPR and adsorption microcalorimetric". Applied Catalysis, 21, 133-147, (1986).
- 26 - CLAUSEN, B, S.; LENGELER, B.; RASMUSSEN, B. S "X-Ray absorption Spectroscopy study of Cu-Based methanol catalysts. 1- Calcined state". Journal of the physical Chemistry, , 89, 2319-2324 (1985).
- 27 - GHIOTTI, G.; BOCUZZI, F, "Chemical and Physical properties of copper based catalysts for CO shift reaction and methanol synthesis." Cat. Rev. Science Eng. 29(2 3) ,151-182. (1987).

- 28 - OKAMOTO et alii. "Metal-Metal Oxide Interactions in Cu-ZnO Catalysts for the synthesis-Gas Reaction Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy". In: 8 Th Intern. Congr. on Catalysts, BERLIN, 1984 p. v-159.
- 29 - LEE, S. J.; LEE, K H.; LEE, S. Y.; KIM, Y. G. "A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ e CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst". Journal of catalysis 144, , 414-424., (1993).
- 30 - FLEISCH, H. T.; MIEVELLE, R. L. "Studies on the Chemical State of Cu During Methanol Synthesis". Journal of catalysis, 90, 165-172 (1984).
- 31 - BULKO, J. B.; HERMAN, R. G.; KLIER, K.; SIMMONS, G. W. "Optical Properties and Electronic Interactions of Microcrystalline Cu/ZnO Catalyst". The Journal of Physical Chemistry, 83. (24), 3118-3122, (1979).
- 32 - SENGUPTA, G.; GUPTA, D. K.; KUNDU, M. L.; SEN, S.P. "Effect of Reduction Condition upon Metal Area in CuO-ZnO Catalyst". Journal of Catalysis 67, 223-225 (1981).
- 33 - VAN HERWIJNEN, T. and DE JONG, W. A. "Brass Formation in a Copper/Zinc Oxide CO Shift Catalyst", Journal of Catalysis, 34, 209-214(1974).
- 34 - KLIER, K. "Structure and Functions of Real Catalysts", Aplications of surface Science, 19 p 267-297(1984).
- 35 - VLAIC, G.; BART, J. C. CAVIGIOLO, W.; PIANZOLA, B.; MOBILIO, S., "EXAFS study Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts for the Low-Temperature CO Shift Reaction". Journal of Catalysis 96, 314-325 (1985).
- 36 - HIMELFARB, P. B.; WAWNER, F. E.; BIESER, A. Jr.; VINES, S.N. "Oxidation States of Copper During Reduction of Cupric Oxide in Methanol Cataly" Journal of catalysis 83, p 469-471 (1983).
- 37 - TOHJI, K. UDAGAWA, Y.; MIZUSHIMA, T.; UENO A. "The Structure of the Cu/ZnO Catalyst by in Situ EXAFS Stydy". J. Phys. Chemistry. 1985, 89 p 5671-5676., (1985).
- 38 - WELLS, A. F. "Malachite: Reexamination of Crystal Structure". Acta crys. 4,200-204, (1951).
- 39 - GHOSI, S. "The Crystal Structure of Hidrozincite", Zn₅(OH)₆(CO₃)₂. Acta crys. , 17, 1051-1057, (1964).

- 40 - SCHOONHEYDT, R. A. "Diffuse Reflectance Spectroscopy. In: Characterization of Heterogeneous Catalysts. (DELANNAY, F.; DEKKER, M., Editors), New York, cap. 4, 125-160 (1984).
- 41 - ANDERSON and PRATT, K. C. "UV - visible Difuse reflectance Spectroscopic". Physical Instrumental Methods, cap.7, In: Introduction to Characterization and Testing os Catalysts. . 416-417 (1985).
- 42 - CHIORINO, A.; BOCUZZI, F.; GHIOTI, G. "Optical Studies of Phases interaction in Cu/ZnO Catalysts". Surface Science 189/190, 894-902 (1987).
- 43 - SABATIER, P.; and SENDERSON, J. B.; Ann Chim. Phys. 4,418(1905).
- 44 - FROLICH Per K.; DAVIDSON, R. L. and FENSKE, M. R. "Catalysts for the Formation of Alcohols from Carbon Monoxide and Hydrogen, III-X-Ray Examination of Methanol Catalysts Composed of Copper and Zinc", Industrial and Engineering Chemistry, 21(2), 109-111 (1929)
- 45 - AMPHLETT, J.C.; EVANS, M. J.; MANN, R. F and WEIR, R. D. "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol". Part I: The Thermodynamics. The Canadian Journal of Chemical Eng. 59. 720-727 (1981).
- 46 - AMPHLETT, J. C.; EVANS, M. J.; MANN, R. F. and WEIR, R. D. "Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of the Methanol". Part 2: Kinetics of methanol decomposition using Girdler G66B catalyst. The Canadian Journal of Chemical Eng. 63. 605-611, (1985).
- 47 - LEVENSPIEL. O.; "Chemical Reaction Engineering." John Wiley and Sons., New York, 2nd Edition (1992).
- 48 - AMPHLETT, J. C.; EVANS, M. J.; MANN, R. F. and WEIR, R. D. Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 3: Kinetics of methanol decomposition using C18HC catalyst. The Canadian Journal of Chemical Eng. 66.950-955, (1988).
- 49 - KOBAYASHI, H.; TAKEZAWA, N and MINOCHI, C. "Methanol Reforming Reaction Over Copper-Containing Mixed Oxidos". Chemistry Letters, 1347-1350, (1976).
- 50 - CHINCHEN, G. C.; DENNY, P.J.; JENNINGS, J.R.; SPENCER, M.S.; WAUGH, K.C." Synthesis of methanol. Part 1. Catalysis and Kinetics" Applied catalysis, 36 (1988). 1-65.

- 51 - VICENTINI, V.P.; TAKEMOTO, K.; SCHMAL, M. "Reforma com vapor do metanol para produção de hidrogênio: Estudo cinético e envenenamento do catalisador". 2º Seminário de Catálise.
- 52 - VOGEL, A. "Química analítica quantitativa. Teoria y Prática". Version castellana de MIGUEL CATALANO, ELSÍADES CATALANO, cap. III 475-477. 1960.
- 53 - Powder Diffraction Standards, Americans Society for Testing and materials, 1969. Cartões de raios-x
- 54 - MACHADO, N. R. C. F.; "Estudo da Interação Cu-Zn Comparativamente com Cu-Nb₂O₅ e Cu-TiO₂". Tese de Doutorado em Desenvolvimento.

APÊNDICE A

TABELAS DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X, DOS CATALISADORES
PREPARADOS NAS DIFERENTES COMPOSIÇÕES Cu/Zn.

A.1 Tabela ASTM (5-0661) do CuO puro

| d(Å)* | I/I ₀ | (hkl) | d(Å) | I/I ₀ | (hkl) |
|-------|------------------|-------------|--------|------------------|----------------------|
| 2.751 | 12 | 110 | 1.581 | 14 | 202 |
| 2.530 | 49 | 002 | 1.505 | 20 | $\bar{1}13$ |
| 2.523 | 100 | $\bar{1}11$ | 1.418 | 12 | 022 |
| 2.323 | 96 | 111 | 1.410 | 15 | $\bar{3}11,310$ |
| 2.312 | 30 | 200 | 1.375 | 19 | 220,113 |
| 1.959 | 3 | $\bar{1}12$ | 1.304 | 7 | 311, $\bar{3}12,221$ |
| 1.866 | 25 | $\bar{2}02$ | 1.265 | 6 | 004 |
| 1.778 | 2 | 112 | 1.262 | 7 | $\bar{2}22$ |
| 1.714 | 8 | 020 | 1.1697 | 5 | $\bar{3}13$ |
| | | | 1.0916 | 6 | 131 |

*Rad. CuK α_1 $\lambda = 1.5405$

Filtro de Ni

A.2 Tabela ASTM (21-1486) do ZnO puro

| d(Å) | I/I ₀ | d(Å) | I/I ₀ | d(Å) | I/I ₀ |
|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
| 3.39 | 10 | 2.15 | 30 | 1.35 | 60 |
| 3.11 | 30 | 2.03 | 10 | 1.17 | 10 |
| 2.89 | 20 | 1.91 | 50 | 1.14 | 10 |
| 2.66 | 100 | 1.68 | 50 | 1.09 | 10 |
| 2.46 | 50 | 1.57 | 90 | 1.02 | 20 |
| 2.30 | 20 | 1.48 | 60 | 0.91 | 20 |

A.3. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios-X do catalisador 30/70 de CuO/ZnO sintetizado a 353 K.

| Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ |
|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 62 | 47.5 | 1.912 | 29 |
| 33 | 2.712 | 17 | 48 | 1.894 | 20 |
| 34.5 | 2.597 | 48 | 51.5 | 1.773 | 10 |
| 35.5 | 2.526 | 63 | 53.5 | 1.711 | 12 |
| 36.5 | 2.459 | 100 | 56.5 | 1.627 | 39 |
| 38.8 | 2.319 | 59 | 58.5 | 1.576 | 15 |

A.4. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas calculados dos difratogramas de raios-X do catalisador 30/70 de CuO/ZnO sintetizado a 353K.

| Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ |
|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 64 | 47.5 | 1.912 | 27 |
| 33 | 2.712 | 17 | 48.5 | 1.875 | 15 |
| 34.5 | 2.597 | 45 | 51.5 | 1.773 | 10 |
| 35.5 | 2.526 | 80 | 53.5 | 1.711 | 14 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 56.5 | 1.627 | 39 |
| 38.8 | 2.319 | 76 | 58.5 | 1.576 | 17 |

A.5. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidade relativas, calculados do difratograma de raios-X do catalisador misturado fisicamente na proporção 30/70 de CuO/ZnO.

| Ângulo, 2 θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2 θ | d(Å) | I/I ₀ |
|--------------------|-------|------------------|--------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 63 | 58.1 | 1.586 | 5 |
| 32.5 | 2.752 | 8 | 61.8 | 1.499 | 8 |
| 34.5 | 2.597 | 55 | 63 | 1.474 | 44 |
| 35.5 | 2.526 | 39 | 66 | 1.414 | 5 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 66.5 | 1.405 | 9 |
| 38.8 | 2.319 | 32 | 68 | 1.377 | 18 |
| 47.5 | 1.912 | 20 | 69 | 1.359 | 11 |
| 48.8 | 1.864 | 9 | 72.5 | 1.303 | 5 |
| 53.8 | 1.702 | 3 | 75 | 1.265 | 3 |
| 56.8 | 1.619 | 30 | 77 | 1.237 | 3 |

A.6. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas, calculados de difratogramas de raios-X do catalisador comercial Cu/ZnO/Al₂O₃, (35/33/32).

| Ângulo, 2 θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2 θ | d(Å) | I/I ₀ |
|--------------------|-------|------------------|--------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 18 | 53.5 | 1.711 | 11 |
| 32.5 | 2.753 | 13 | 56.6 | 1.625 | 12 |
| 34.5 | 2.597 | 15 | 58.3 | 1.581 | 16 |
| 35.7 | 2.513 | 99 | 61.5 | 1.506 | 22 |
| 36.2 | 2.479 | 26 | 63 | 1.474 | 8 |
| 38.8 | 2.319 | 100 | 66 | 1.414 | 24 |
| 46 | 1.971 | 7 | 68 | 1.377 | 20 |
| 47.4 | 1.916 | 9 | 69 | 1.360 | 7 |
| 48.5 | 1.875 | 28 | 72 | 1.310 | 8 |
| | | | 75 | 1.265 | 8 |

- A.7. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas, calculados do difratograma de raios-X do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizado até pH de 5.3.

| Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ |
|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 60 | 62.7 | 1.480 | 26 |
| 32.5 | 2.794 | 10 | 66 | 1.414 | 15 |
| 34.3 | 2.612 | 45 | 68 | 1.377 | 28 |
| 35.5 | 2.526 | 61 | 69 | 1.360 | 13 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 72.2 | 1.307 | 6 |
| 38.8 | 2.319 | 55 | 75 | 1.265 | 6 |
| 47.5 | 1.912 | 24 | 77 | 1.237 | 5 |
| 48.5 | 1.875 | 13 | | | |
| 53.5 | 1.711 | 6 | | | |
| 56.5 | 1.627 | 32 | | | |
| 58 | 1.588 | 10 | | | |
| 61.5 | 1.506 | 10 | | | |

- A.8. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas, calculados do difratograma de raios-X do catalisador 50/50 de CuO/ZnO sintetizados até pH de 7.

| Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ | Ângulo, 2θ | d(Å) | I/I ₀ |
|-------------------|-------|------------------|-------------------|-------|------------------|
| 31.7 | 2.820 | 65 | 63.8 | 1.457 | 24 |
| 34.3 | 2.612 | 55 | 66.1 | 1.412 | 6 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 67.9 | 1.379 | 21 |
| 38.8 | 2.319 | 8 | 69 | 1.350 | 11 |
| 47.5 | 1.912 | 18 | 73 | 1.295 | 4 |
| 56.3 | 1.633 | 32 | 77 | 1.237 | 4 |

A.9. Tabela de ângulos de difração, espaçamentos interplanares, intensidades relativas, calculados do difratograma de raios-X do catalisador 5/95 de CuO/ZnO.

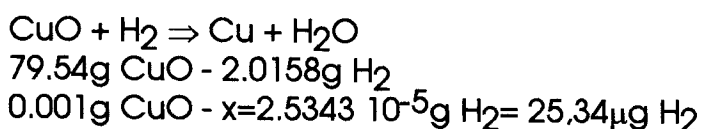
| Ângulo, 2θ | $d(\text{Å})$ | I/I_0 | Ângulo, 2θ | $d(\text{Å})$ | I/I_0 |
|-------------------|---------------|---------|-------------------|---------------|---------|
| 31.7 | 2.820 | 64 | 66 | 1.414 | 6 |
| 34 | 2.634 | 55 | 67.8 | 1.381 | 23 |
| 36.2 | 2.479 | 100 | 69 | 1.360 | 13 |
| 47.3 | 1.920 | 21 | 72.5 | 1.303 | 3 |
| 56.3 | 1.632 | 33 | 76.8 | 1.240 | 4 |
| 62.8 | 1.478 | 27 | | | |

Apêndice B

Cálculo de consumo de hidrogênio por massa de CuO e ZnO.

Para o cálculo de consumo de hidrogênio nos catalisadores utilizados, usa-se como referência o padrão de cobre puro do equipamento que apresenta 100% de redução de CuO a Cu⁰.

A área de consumo de hidrogênio obtida experimentalmente no padrão de CuO puro do equipamento foi a seguinte: $9.156 \cdot 10^6$ U.A./mg CuO. Seguindo a estequiometria da redução do CuO puro se obtém a massa de hidrogênio teórica consumida por mg de CuO puro:



Logo: $9.156 \cdot 10^6$ C.A. = $2.5343 \cdot 10^{-5}\text{g H}_2$, onde C.A. = Contagem de área.

B.1. - Catalisador CuO puro.

$$9.156 \cdot 10^6 \text{ C.C.} \text{ ---- } 2.5343 \cdot 10^{-5}\text{g H}_2$$

$$1.287 \cdot 10^7 \text{ C.A.} \text{ ---- } x = 3.5624 \cdot 10^{-5}\text{g H}_2/\text{mg CuO}$$

Consumo: $35.62 \mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$.

B.2. Catalisador ZnO puro.

$$1.512 \cdot 10^4 \text{ C.A.} = 35.11\% \text{ da área (1}^\circ \text{ pico a } T_{\text{máx}} = 576 \text{ K)}$$

$$2.794 \cdot 10^4 \text{ C.A.} = 64.89\% \text{ da área (2}^\circ \text{ pico a } T_{\text{máx}} = 783 \text{ K)}$$

Com relação $9.156 \cdot 10^6$ C.A. = $2.5343 \cdot 10^{-5}\text{g H}_2$, o consumo de hidrogênio: $0.119 \mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$.

Hipótese de cálculo para o sistema binário:

No cálculo dos catalisadores binários se desconta do pico de CuO o equivalente do ao primeiro pico de ZnO que fica junto com o de CuO. Foi considerado que a proporção nas áreas dos picos do ZnO puro se mantém constante em todos os catalisadores binários.

B.3. Catalisador 5/95 de CuO/ZnO

Porcentagem real 5.07% em peso de CuO

94.93% em peso de ZnO.

Massa de amostra = 505.4 mg, portanto, 25.62 mg CuO e 478.78 mg ZnO.

$$\text{Área de CuO } 9.153 \cdot 10^8 - 1.6573 \cdot 10^7 = 8.9873 \cdot 10^8$$

$$\text{ZnO } 3.063 \cdot 10^7 + 1.6573 \cdot 10^7 = 4.7203 \cdot 10^7.$$

Logo a C.A. fica: CuO $3.5074 \cdot 10^7$ U.A./mg CuO
 ZnO $9.8385 \cdot 10^4$ U.A./mg ZnO.

Utilizando a relação $9.156 \cdot 10^6$ C.A. = $2.5343 \cdot 10^{-5}$ g H₂, o Consumo de hidrogênio por massa de CuO e ZnO é:

CuO - $97.08 \mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$
 ZnO - $0.272 \mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$

B.4. Catalisador 30/70 de CuO/ZnO.

Porcentagem real 29.92% em peso CuO
 70.08% em peso ZnO

Massa de amostra = 83 mg 24.83 mg CuO
 58.16 mg ZnO
 Área de CuO - $5.252 \cdot 10^8 - 2.992 \cdot 10^7 = 4.9528 \cdot 10^8$
 ZnO - $5.53 \cdot 10^7 + 2.9921 \cdot 10^7 = 8.5221 \cdot 10^7$

Logo o C.A fica: CuO $1.9947 \cdot 10^7$ U.A./mg CuO
 ZnO $1.4653 \cdot 10^6$ U.A./mg ZnO

e então pela relação, fica:

Consumo: CuO $55.21 \mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$
 ZnO $4.056 \mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$

B.5. Catalisador 50/50 de CuO/ZnO.

Porcentagem real 51.16% em peso de CuO.
 48.84% em peso de ZnO.

Massa de amostra = 50 mg 25.58 mg CuO
 24.42 mg ZnO

Área de CuO $5.547 \cdot 10^8 - 1.9089 \cdot 10^7 = 5.3561 \cdot 10^8$
 ZnO $3.528 \cdot 10^7 + 1.9089 \cdot 10^7 = 5.4369 \cdot 10^7$

Logo: CuO $2.0938 \cdot 10^7$ U.A./ mg CuO
 ZnO $2.2264 \cdot 10^6$ U.A./ mg ZnO

E então a relação fica:

Consumo: CuO 57.95 $\mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$
 ZnO 6.163 $\mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$

B.6. Catalisador 30/70 misturado fisicamente.

Porcentagem real 30% em peso de CuO
 70% em peso de ZnO

Massa de amostra = 83 mg 24.9 mg CuO
 58.1 mg ZnO

Área de CuO $3.106 \cdot 10^8 - 2.6815 \cdot 10^7 = 2.8378 \cdot 10^8$
 ZnO $4.956 \cdot 10^7 + 2.6815 \cdot 10^7 = 7.6375 \cdot 10^7$

Logo: CuO $1.1397 \cdot 10^7$ U.A./mg CuO
 ZnO $1.3145 \cdot 10^6$ U.A./mg ZnO

E então a relação fica:

Consumo CuO 31.55 $\mu\text{g H}_2/\text{mg CuO}$
 ZnO 3.639 $\mu\text{g H}_2/\text{mg ZnO}$