

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a influência do método de preparação, catalisadores baseados em Cu e Zn foram preparados por três diferentes métodos, chamados de: coprecipitação (CP), precipitação homogênea (PH) e precipitação sequencial (PS). No método de coprecipitação, foi estudada a influência da forma de adição dos reagentes e dois catalisadores foram preparados, um com adição simultânea dos reagentes e outro com a adição de um dos reagentes sobre o segundo. No método de precipitação homogênea, foi estudada a influência do tempo de envelhecimento e foram preparados quatro catalisadores diferentes com 1, 3, 12 e 24 horas de envelhecimento. Duas formas de preparar o catalisador de reforma a vapor do metanol na precipitação sequencial foram estudadas: na primeira, após precipitar o zinco e deixar envelhecer por 30 minutos foi adicionado o cobre para coprecipitar e, na segunda, após precipitar o zinco foi imediatamente adicionado o cobre.

Para avaliar a influência da adição de promotores, foram também preparados catalisadores baseados em Cu e Zn com a adição de dois promotores diferentes, o zircônio e o ítrio. Duas razões molares destes metais foram estudadas (para o Cu/Zn/Zr razões de 45/55/5 e 32/40/28 e para o Cu/Zn/Y razões de 38/48/14 e 32/40/28). No caso do zircônio com razão molar maior, foi estudada a influência do método de preparação também, sendo o catalisador preparado pelas duas formas de coprecipitação e um preparado por precipitação homogênea. No catalisador de ítrio com razão molar Cu/Zn/Y de 32/40/28, foram preparados dois catalisadores, um com 1 e outro com 24 horas de envelhecimento.

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. Método de coprecipitação

Os catalisadores binários baseados em Cu e Zn com razão molar Cu/Zn de 40/60 foram preparados por duas diferentes formas de coprecipitação. Na primeira, de acordo com Li *et al.* (1996), foi preparada uma solução 0,66 mol/L de nitratos de Cu e Zn (VETEC) e uma solução 0,82 mol/L de Na₂CO₃ (VETEC)

foi usada como agente precipitante. O precipitado foi formado pelo gotejamento simultâneo das soluções de nitratos e agente precipitante num béquer contendo água deionizada, sob agitação vigorosa, à temperatura de 70 °C e pH 7,0. O precipitado formado foi envelhecido a 70 °C durante 1 h. O precipitado foi lavado com 1 L de água deionizada e secado em estufa por 12 h a 110 °C. O precipitado seco foi calcinado em reator de vidro a 400 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (99,999 %) a 50 mL/min, figura 14 A. O catalisador foi denominado por **CP-CZ-a**.

A segunda forma de coprecipitação foi baseada no trabalho de Agrell *et al.* (2003), onde foram preparados uma solução 1,25 mol/L de nitratos de Cu e Zn (VETEC) e uma solução 0,25 mol/L de Na₂CO₃ (VETEC) que foi usada como agente precipitante. O precipitado foi formado pelo gotejamento da solução de nitratos sobre a solução de Na₂CO₃, sob agitação vigorosa, à temperatura de 70 °C e pH 8,5. O precipitado foi envelhecido por 2,5 h à mesma temperatura, depois foi lavado com 1 L de água deionizada para remoção do Na. A secagem foi feita a temperatura de 110 °C por 12 h. O precipitado foi calcinado a 400 °C por 4 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min, figura 14 B. O catalisador preparado por este método foi chamado de **CP-CZ-b**.

Catalisadores ternários baseados em Cu, Zn e Zr com razões molares Cu/Zn/Zr de 45/55/5 e 32/40/28 foram preparados por coprecipitação onde uma solução de nitratos de Cu, Zn e Zr e uma outra de Na₂CO₃ foram adicionadas simultaneamente à água deionizada, nas mesmas condições mencionadas acima para a primeira forma de coprecipitação. Os catalisadores foram chamados de **CP-CZZ-A-a** e **CP-CZZ-B-a**, para baixo (5 %) e alto teor de Zr (28 %), respectivamente. Um terceiro catalisador com alto teor de Zr foi preparado pela segunda forma de coprecipitação e foi chamado de **CP-CZZ-B-b**.

Catalisadores baseados em Cu, Zn e Y também foram preparados a partir de soluções de cloretos pelo método de coprecipitação (adição simultânea dos reagentes, 'a') e com duas razões molares de Y, Cu/Zn/Y de 38/48/14 e 32/40/28, denominados de **CP-CZY-1-A** e **CP-CZY-1-B**, respectivamente. Um terceiro catalisador baseado em Cu/Zn/Y com razão molar de 32/40/28 foi preparado, com um tempo de envelhecido de 1 e 24 horas, e foi chamado de **CP-CZY-24-B**.

Coprecipitação

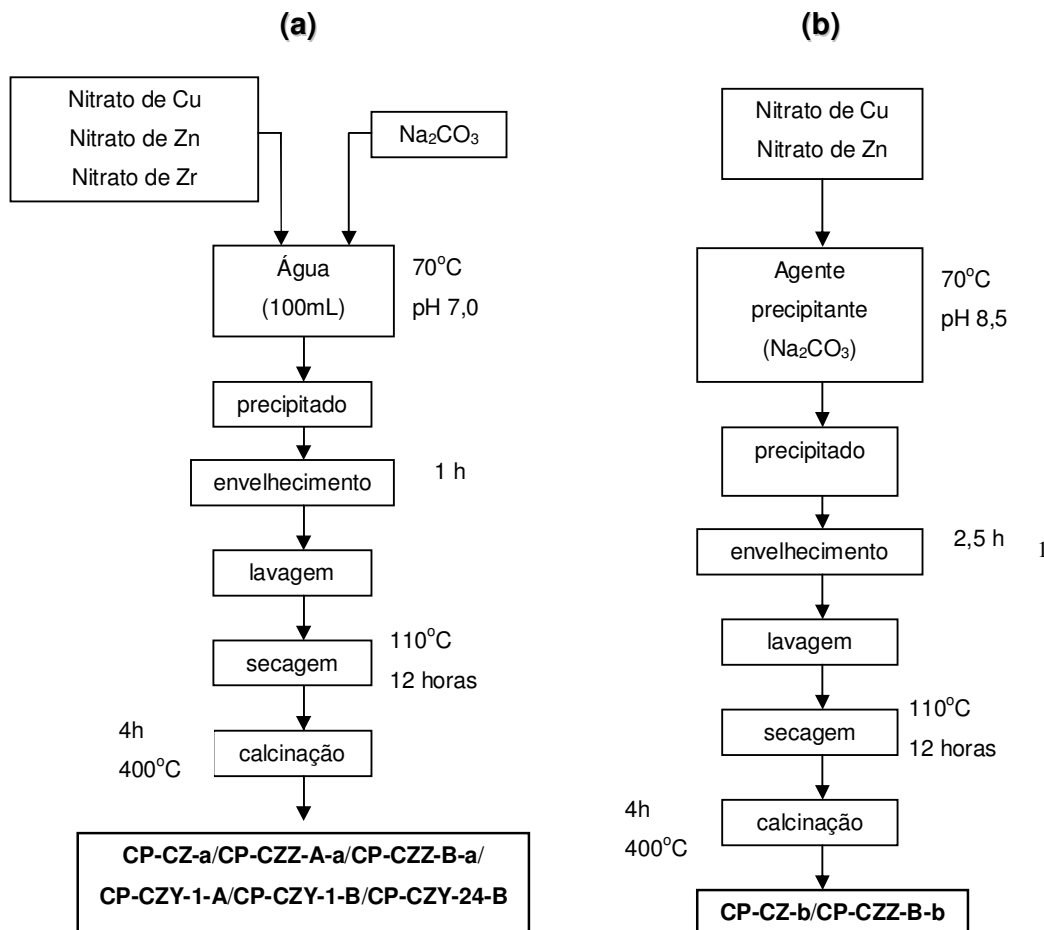


Figura 14 – Fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação por duas formas: (a) e (b).

3.1.2. Precipitação homogênea ou método da ureia

Quatro catalisadores baseados em Cu e Zn foram preparados por precipitação homogênea, segundo Takehira *et al.* (2007), a partir de uma solução aquosa contendo 0,0160 mol de nitratos de Cu e Zn (VETEC) e 0,711 mol de ureia sólida (Isofar) em excesso, em 500 mL de água deionizada. A solução foi aquecida a 90 °C num balão com sistema com refluxo para evitar a evaporação da água e com intensa agitação. Após a hidrólise da ureia, um precipitado foi formado e o sólido foi envelhecido durante 1, 3, 12 e 24 horas. Em seguida, a solução foi lavada com 1 L de água deionizada e seca por 12 horas a 110 °C. As amostras foram calcinadas a 400 °C por 4 h, com taxa de

aquecimento de 5°C/min, em atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min, figura 15. Os catalisadores foram nomeados por: **PH-CZ-1**, **PH-CZ-3**, **PH-CZ-12** e **PH-CZ-24**. Um quinto catalisador baseado em Cu, Zn e Zr foi preparado também por este método e envelhecido por 3 horas, chamado de **PH-CZZ-3**, para avaliar a influência da presença do promotor Zr neste método.

Precipitação homogênea

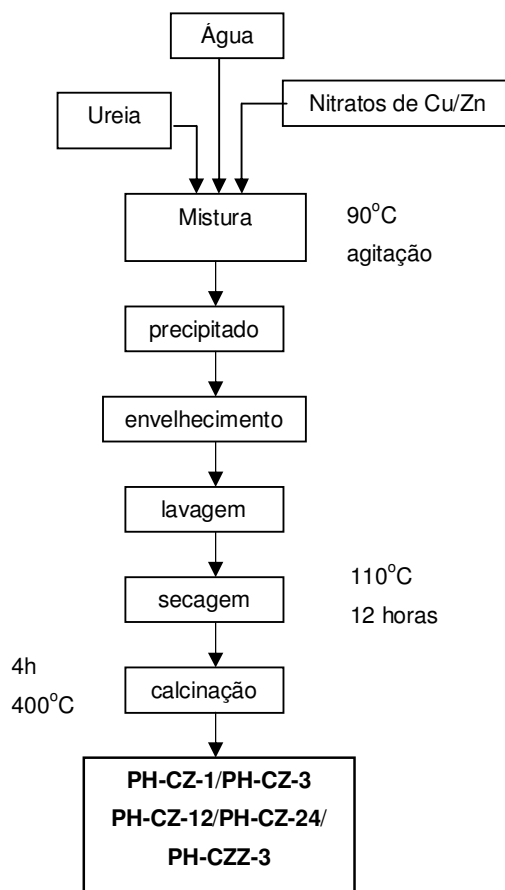


Figura 15 – Fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de precipitação homogênea.

3.1.3. Método de precipitação sequencial

O método de precipitação sequencial também foi realizado de duas formas. Inicialmente, três soluções, uma de nitrato de Cu com concentração 0,66 mol/L, outra de nitrato de Zn com a mesma concentração e uma terceira de Na_2CO_3 (0,82 mol/L), foram preparadas. Na primeira forma, a solução de nitrato de Zn e a de Na_2CO_3 foram adicionadas simultaneamente sob intensa agitação sobre um béquero de água deionizada, a 70 °C, mantendo o pH em 7,5. Após o

consumo do reagente, o precipitado formado foi envelhecido por 30 minutos. Após esse tempo foi feita a adição do nitrato de Cu e do agente precipitante Na_2CO_3 sobre o precipitado de Zn anterior. Consumido o reagente, o sólido formado foi envelhecido por mais 30 minutos, figura 16 A. Este catalisador foi denominado de **PS-CZ-a**.

Na segunda forma, o nitrato de Zn foi adicionado simultaneamente com o agente precipitante e imediatamente após ser consumido, os reagentes nitrato de Cu e carbonato de sódio (Na_2CO_3), foram adicionados e finalmente o sólido foi envelhecido por uma hora. Após o envelhecimento, para ambos os casos, o precipitado foi lavado com água deionizada e seco durante a noite a temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$. A calcinação foi feita nas mesmas condições que no método de coprecipitação, figura 16 B. Este catalisador foi chamado de **PS-CZ-b**.

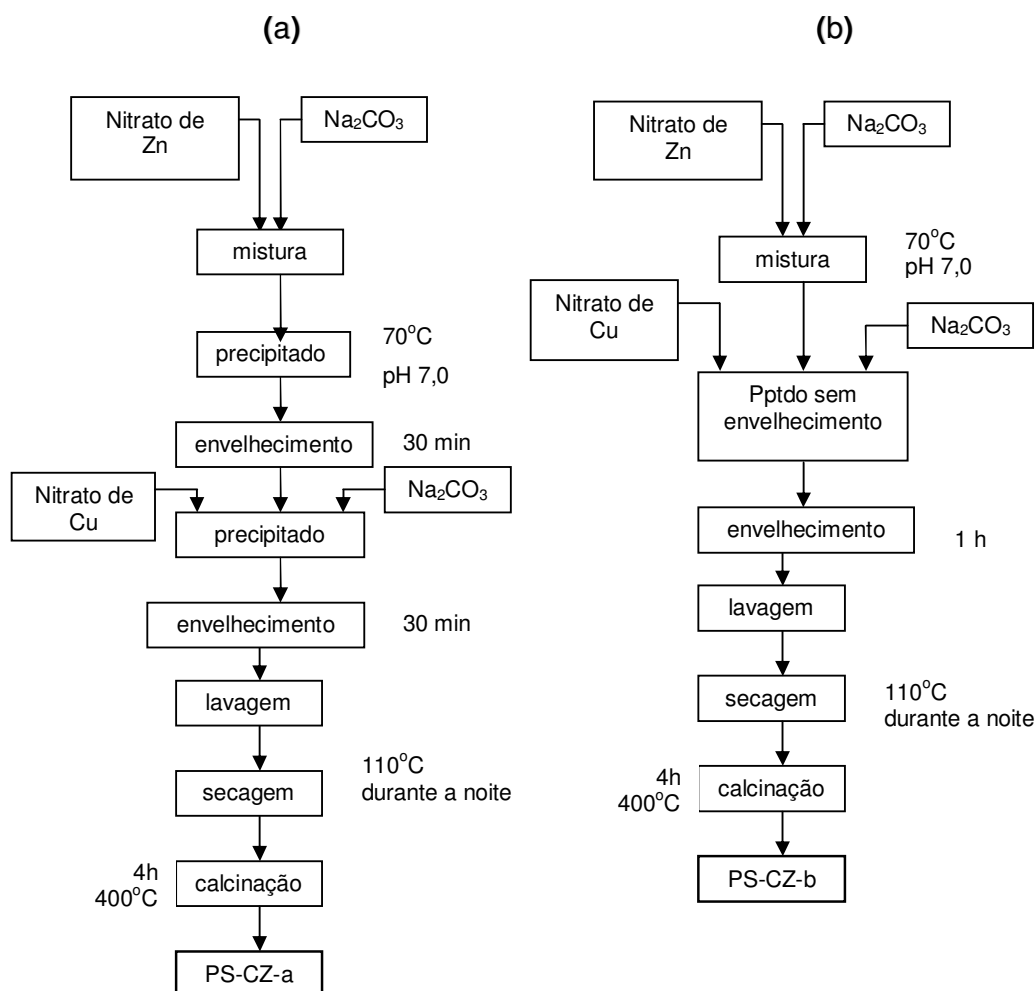


Figura 16 – Fluxograma dos catalisadores preparados pelo método de precipitação sequencial por duas formas (a) e (b).

Um resumo da nomenclatura dos catalisadores é apresentado na tabela 5. O método de preparação, os metais empregados e a razão molar dos catalisadores ternários são mostradas com letras maiúsculas. Letras minúsculas representam a forma de adição dos reagentes do método empregado e os números correspondem ao tempo de envelhecimento. Na parte inferior da tabela pode-se observar o significado da codificação empregada. A razão molar para todos os catalisadores binários foi de Cu/Zn=40/60. Nos sistemas em que não se colocou o tempo de envelhecimento na sigla foi empregado 1 hora para esse fim.

Tabela 5 – Resumo da nomenclatura dos catalisadores.

Catalisador	Método de preparação	metais	modalidade	Razão molar	Tempo de envelhecimento
CP-CZ-a	CP	CZ	a	-	-
CP-CZ-b	CP	CZ	b	-	-
PS-CZ-a	PS	CZ	a	-	-
PS-CZ-b	PS	CZ	b	-	-
PH-CZ-1	PH	CZ	-	-	1
PH-CZ-3	PH	CZ	-	-	3
PH-CZ-12	PH	CZ	-	-	12
PH-CZ-24	PH	CZ	-	-	24
CP-CZZ-A-a	CP	CZZ	a	A	-
CP-CZZ-B-a	CP	CZZ	a	B	-
CP-CZZ-B-b	CP	CZZ	b	B	-
PH-CZZ-3	PH	CZZ	-	-	3
CP-CZY-1-A	CP	CZY	a	A	1
CP-CZY-1-B	CP	CZY	a	B	1
CP-CZY-24-B	CP	CZY	a	B	24
CP- coprecipitação, PS – precipitação sequencial, PH – precipitação homogênea CZ –cobre e zinco, CZZ – cobre, zinco e zircônio, CZY – cobre, zinco e ítrio a – adição simultânea dos reagentes-(CP) e envelhecimento de 30 min (Zn) + 30 min (Cu)-(PS) b – adição dos nitratos-(CP) e envelhecimento de 1 h (Zn+Cu)-(PS) A – 45/55/5 (CZZ) e 38/48/14 (CZY) B – 32/40/28					

3.2. Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Composição química

A análise da composição química é utilizada para quantificar os teores metálicos de Cu, Zn, Zr e Y usados nas amostras. Inicialmente, as amostras

foram solubilizadas por ataque ácido, onde 0,1 gramas de catalisador foram pesados num tubo de plástico graduado onde foram adicionados 1,5 mL de ácido fluorídrico (Isofar) e 1 mL de água régia (mistura de 3mL de ácido nítrico (Isofar) com 1 mL de ácido clorídrico (VETEC)). Posteriormente, a mistura foi deixada em banho-maria por 1 h a 80 °C. Em seguida, após o resfriamento até temperatura ambiente, a solução foi avolumada para 50 mL. As amostras baseadas apenas em cobre e zinco foram analisadas num espectrômetro de absorção atômica de chama (EAA), Spectra A-200 da Varian com lâmpadas de Cu (324,8 nm) e Zn (213,9 nm). As amostras ternárias baseadas em cobre, zinco e zircônio ou ítrio foram analisadas num espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) modelo Optima 4300 DV da PerkinElmer.

3.2.2. Análise textural

A área específica total, o volume e a distribuição de poros foram determinados num aparelho ASAP 2010 da Micromeritics, a partir da adsorção e dessorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C. A área específica e o diâmetro médio dos poros foram calculados pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e o volume de poros usando a isoterma de adsorção pela técnica BJH. As amostras calcinadas foram pré-tratadas a temperatura de 300 °C, sob vácuo.

3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O estudo morfológico de alguns catalisadores foi feito num Microscópio Eletrônico de Transmissão, JEOL, modelo JEM-2010 com 200 kV e câmera CCD acoplada. Aproximadamente 10 mg de catalisador calcinado foram adicionados num béquer contendo 80 mL de álcool isopropílico e submetido num banho de ultrassom por três minutos. Após esse tempo, com um conta-gotas de vidro foi recolhida uma alíquota da suspensão da parte mais próxima à superfície, onde se encontram as partículas mais finas, e gotejada sobre o porta-amostras colocado, previamente, sobre um papel de filtro. Espera-se a evaporação do álcool para analisar a amostra no microscópio. Foram tiradas micrografias das amostras de diversas partículas e regiões com vários aumentos, identificando a forma e o tamanho destas partículas. Finalmente, foram obtidos os padrões de difração da área selecionada de determinadas regiões das amostras estudadas.

3.2.4. Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X podem fornecer informações sobre a estrutura e a composição de materiais cristalinos. As amostras recém-preparadas e calcinadas foram feitas num difratômetro MiniFlex da Rigaku com radiação de Cu K α com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A faixa angular para as amostras recém-preparadas foi de $10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ e para as amostras calcinadas foi de $25^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, ambas com passo angular de $2^\circ/\text{min}$. As composições de materiais cristalinos e tamanhos de partículas das amostras calcinadas foram feitas pelo método de refinamento de Rietveld, usando o programa TOPAS.

3.2.5. Dessorção termoprogramada de H₂ (DTP-H₂)

A determinação da área de cobre foi feita pela técnica da dessorção termoprogramada de hidrogênio num aparelho convencional TPR/TPD (Unidade Multipropósito) com espectrômetro de massas acoplado (Balzers Modelo Quadstar™ 422 QMS 200). A massa de amostra utilizada no reator de quartzo previamente preparado com lâ de quartzo foi de 250 mg. A técnica adaptada de Mühler *et al.* (1992) consistiu de uma secagem a temperatura de 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e usando gás He (99,995 %) com vazão de 60 mL/min durante 30 minutos. Depois disso, foi feita uma redução na temperatura de 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, com gás H₂ puro, numa vazão de 60 mL/min, durante 1 h. Em seguida, o forno e o termopar foram retirados. Um banho de gelo foi preparado para resfriar o sistema até 0°C, mantendo as condições anteriores de vazão (60 mL/min) e tempo de exposição (1 h). Após esse tempo, a amostra foi esfriada ainda mais num banho de nitrogênio líquido (-196°C) e o sistema ficou nessa condição por mais 1 hora com gás H₂ puro numa vazão de 60 mL/min. Após esse tempo, o gás H₂ foi trocado por He, deixando o sistema nessa nova condição por mais 45 minutos. Re-colocando o forno e o termopar nos devidos lugares, o sistema foi aquecido a temperatura de 300 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min com gás He numa vazão de 60 mL/min durante 30 minutos e a dessorção foi monitorada no EM acompanhando o fragmento m/z=2. A calibração foi feita por pulsos usando uma mistura de 1,59 % H₂/Ar (500 μL) usando He como gás de arraste. No apêndice I se encontra um exemplo de como foi feita a quantificação da área metálica e a calibração por esta técnica.

3.2.6. Oxidação por N₂O

A técnica de oxidação por N₂O foi usada para determinar a área de Cu metálica superficial dos catalisadores. A área foi medida através da oxidação por N₂O usando o aparelho convencional TPR/TPD (Unidade Multipropósito) com espectrômetro de massas acoplado (Balzers Modelo Quadstar™ 422 QMS 200). A massa de amostra utilizada no reator de quartzo previamente preparado com lã de quartzo foi de 150 mg. A técnica foi adaptada do trabalho de Mendes *et al.* (1997). Inicialmente, foi feito um pré-tratamento com ar sintético (20 % O₂/N₂) com vazão de 60 mL/min, à temperatura de 120 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 30 minutos. Em seguida, a redução foi feita com gás H₂ puro com vazão de 60 mL/min, à temperatura de 250 °C com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo por 1 hora nesse patamar de temperatura. Posteriormente, foi feita a oxidação com a mistura 1,03% N₂O/He numa vazão de 80 mL/min, na temperatura de 90 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por um período de 12 horas. Finalmente, foi feita uma segunda redução com a mistura 1,59 % H₂/Ar na vazão de 60 mL/min, na temperatura de 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 50 minutos. A calibração foi feita por pulsos usando uma mistura de 1,59 % H₂/Ar (500 µL) e Ar como gás de arraste. No apêndice II se encontra um exemplo de como foi feita a quantificação da área metálica por esta técnica.

3.2.7. Análise termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas das amostras recém-preparadas foram feitas num aparelho da Shimadzu modelo DTG-60, utilizando gás N₂ (99,997%) com vazão de 30 mL/min. A massa usada em cada análise foi de aproximadamente 11 mg e as amostras foram aquecidas até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Esta técnica pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica e a composição da fase precursora e também de possíveis compostos intermediários formados no decorrer do experimento.

3.2.8. Infravermelho (IV)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de metanol e água foi feita num espectrômetro FTIR da Nicolet, modelo Nexus 470. A análise foi feita em pastilhas autossuportadas do catalisador calcinado, com

ajuste para 120 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} . A pastilha foi colocada num suporte de quartzo e inserida numa célula de vidro com janelas de fluoreto de cálcio. Em seguida, as amostras foram reduzidas a uma temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 hora, com H_2 puro a uma vazão de 100 mL/min . Depois, a amostra foi evacuada e a pastilha permaneceu a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por mais 30 minutos, sob vácuo de 10^{-6} torr. Um espectro da amostra após redução foi feito após o esfriamento do sistema. Depois foi feita a adsorção de uma mistura $\text{H}_2\text{O/MeOH}$, com razão molar de 1,3, na amostra a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante uma hora. Após isso, a amostra foi evacuada por 30 minutos à temperatura ambiente e um segundo espectro foi obtido.

Inicialmente, foi usado a temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ para redução, no entanto os resultados da adsorção de $\text{H}_2\text{O/MeOH}$ não foram satisfatórios, sendo necessário aumentar a temperatura de redução para $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, que também está dentro da faixa usada para reações de reforma a vapor.