

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Composição química

A composição química dos catalisadores calcinados é apresentada na tabela 6. Os valores teóricos foram calculados a partir das massas de nitratos pesadas inicialmente para fazer as sínteses. A razão molar planejada para os catalisadores binários Cu/Zn foi 40/60. Já, para os catalisadores ternários Cu/Zn/M, sendo M zircônio ou ítrio, foram preparados catalisadores com razões molares de 45/55/5 (**CP-CZZ-A-a**) e 32/40/28 (**CP-CZZ-B-A** e **CP-CZZ-B-b**) para os catalisadores contendo Zr, e 38/48/14 (**CP-CZY-1-A**) e 32/40/28 (**CP-CZY-1-B** e **CP-CZY-24-B**) para os catalisadores contendo Y.

Tabela 6 – Análise química dos catalisadores calcinados em percentagem mássica

Catalisador	Composição teórica (%)				Composição experimental				
					EAA (%)				Razão molar
	Cu	Zn	Zr	Y	Cu	Zn	Zr	Y	Cu/Zn
CP-CZ-a	31,5	48,6	-	-	29,0	42,0	-	-	41/59
CP-CZ-b	31,6	48,5	-	-	28,0	45,0	-	-	39/61
PS-CZ-a	31,5	48,6	-	-	30,0	47,0	-	-	40/60
PS-CZ-b	31,6	48,6	-	-	27,0	42,0	-	-	40/60
PH-CZ-1	31,5	48,6	-	-	33,0	38,0	-	-	47/53
PH-CZ-3	31,5	48,7	-	-	29,0	47,0	-	-	39/60
PH-CZ-12	31,5	48,6	-	-	28,0	44,0	-	-	40/60
PH-CZ-24	31,6	48,6	-	-	27,0	45,0	-	-	38/62
					ICP-OES (%)				Cu/Zn/M ^a
CP-CZZ-A-a	33,0	41,7	4,9	-	38,8	46,8	2,1	-	45/53/2
CP-CZZ-B-a	22,0	28,2	27,6	-	28,6	38,2	18,5	-	36/47/17
CP-CZZ-B-b	22,0	28,3	27,6	-	30,0	37,4	13,3	-	40/48/12
PH-CZZ-3	22,5	28,3	27,0	-	21,4	24,9	26,2	-	33/38/29
CP-CZY-1-A	23,9	31,1	-	12,3	27,5	31,5	-	2,2	46/51/3
CP-CZY-1-B	16,8	21,6	-	20,5	20,8	23,6	-	2,0	46/51/3
CP-CZY-24-B	16,8	21,6	-	20,5	23,6	26,7	-	1,8	46/51/3

^a M = Zr ou Y

De acordo com a tabela 6, os catalisadores binários preparados por coprecipitação e precipitação sequencial apresentaram composições semelhantes entre si e menores que as teóricas. Isso mostra que nem todo

metal Cu e Zn precipitaram formando o sólido, mas as razões molares se encontram próximas da planejada.

A composição das amostras preparadas por precipitação homogênea mostra que com o aumento do tempo de envelhecimento os catalisadores apresentaram uma pequena diminuição da quantidade de Cu. A percentagem de Cu para o catalisador **PH-CZ-1** foi maior que a teórica porque o zinco precipitou em menor quantidade quando comparada com o teórico e, portanto, fez com que o valor do teor do cobre aumentasse. Em decorrência deste fato, a razão molar para esta amostra foi a que mais se afastou da planejada, enquanto as outras apresentaram razões molares semelhantes entre si e próximas às teóricas.

Os catalisadores ternários preparados por coprecipitação e precipitação homogênea contendo o promotor zircônio apresentaram composições diferentes das teóricas e a quantidade de Zr precipitada foi menor para os catalisadores preparados por coprecipitação que por precipitação homogênea. Com isso, os teores de Cu e Zn aumentaram, mostrando-se maiores que os teóricos. Conseqüentemente, as razões molares experimentais para os catalisadores Cu/Zn/Zr preparados por coprecipitação foram diferentes das planejadas. No catalisador **PH-CZZ-3** encontrou-se teores de Cu, Zn e Zr próximos aos planejados.

Nos catalisadores contendo ítrio como promotor, a composição foi diferente da teórica porque menores teores de ítrio experimentais foram encontrados em todos os catalisadores. Conseqüentemente, as razões molares também foram diferentes das planejadas, porém a quantidade de ítrio precipitado foi semelhante para as três amostras obtidas, independente do tempo de envelhecimento e da percentagem teórica.

As dificuldades encontradas para precipitar as quantidades planejadas do Zr e, principalmente, do Y nos catalisadores ternários devem ser atribuídas, provavelmente, as condições de preparação empregadas (pH e temperatura) para os catalisadores, não favorecendo a sua precipitação.

4.2 DRX

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para os catalisadores sem calcinar e calcinados. Para os precursores catalíticos foram identificados as fases: auricalcita ((Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₁₆), malaquita (Cu₂(CO₃)(OH)₂), hidrozincita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) e rosacita ((Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂), na maioria dos catalisadores.

A figura 17 apresenta os difratogramas para as amostras recém-preparadas. Os difratogramas para os catalisadores binários Cu/Zn preparados por coprecipitação e precipitação sequencial mostram que a fase principal foi a auricalcita para todas as amostras, figura 17a. No entanto, a fase malaquita foi identificada para as amostras preparadas somente por precipitação sequencial. Também foram identificados picos de hidrozincita e rosacita para todas as amostras.

Os catalisadores preparados por precipitação homogênea também apresentaram a auricalcita como fase principal, e com a diminuição do tempo de envelhecimento, os picos também foram menos intensos e mais largos com exceção da amostra **PH-CZ-1**. Este último apresentou uma outra fase, considerada como impureza, tornando alguns picos mais intensos, figura 17b. Alguns picos das fases malaquita, hidrozincita e rosacita também foram identificados para estas amostras.

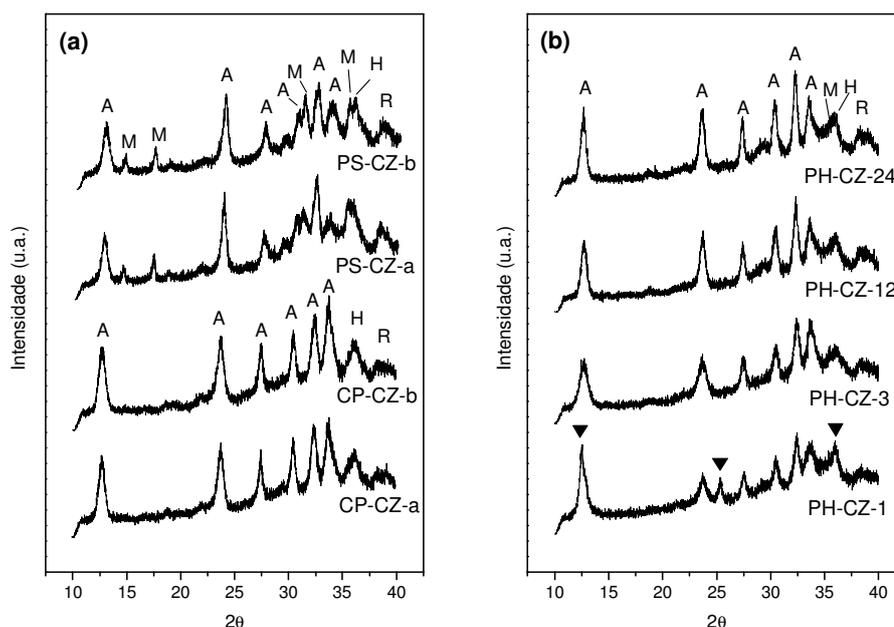


Figura 17 – Difratogramas dos catalisadores recém-preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea. A, auricalcita; M, malaquita; H, hidrozincita; R, Rosacita; (▼) não identificado.

A figura 18 mostra a ampliação dos difratogramas correspondentes aos catalisadores preparados por precipitação homogênea para diferentes ângulos 2θ . Essa figura ressalta o aparecimento de 3 picos, simbolizados por um triângulo invertido (▼), para a amostra **PH-CZ-1**. Esses picos representariam a presença de uma fase não desejada, identificada como hidroxinitrato de cobre.

Foi identificado um pico muito próximo ao primeiro pico da fase auricalcita na faixa angular de $11,5 \leq 2\theta \leq 13,5$. Na faixa angular entre $25 \leq 2\theta \leq 26$, observou-se claramente um outro pico da fase hidroxinitrato de cobre. Finalmente um pico desta fase também foi identificado próximo ao pico das fases malaquita e hidrozincita na faixa angular de $35 \leq 2\theta \leq 37$. Acredita-se que o aparecimento desta fase hidroxinitrato de cobre tenha sido favorecida durante a hidrólise da ureia devido ao baixo pH. Provavelmente o envelhecimento de 1 hora não foi suficiente para eliminar essa fase.

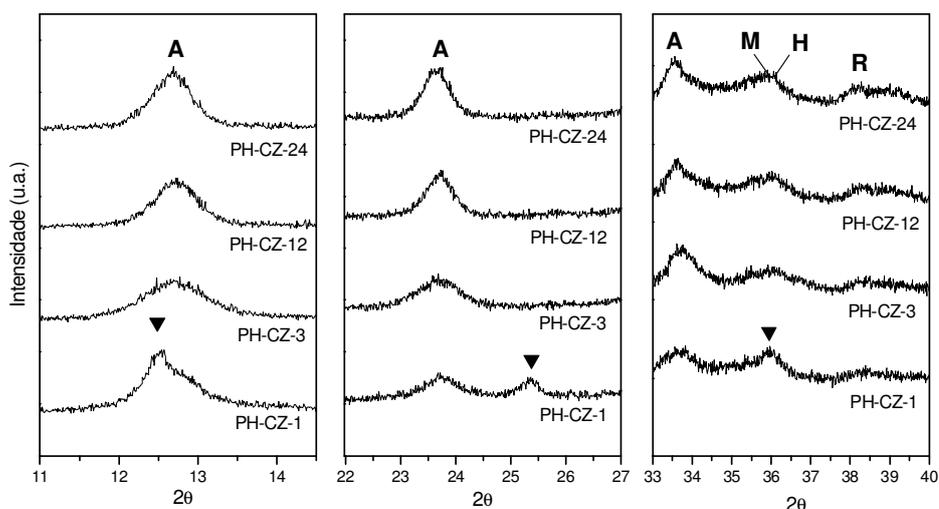


Figura 18 – Difratoograma ampliado dos catalisadores recém-preparados por precipitação homogênea para faixa angular 2θ diferentes. A, auricalcita; M, malaquita; H, hidrozincita; R, Rosacita; (▼) Hidroxinitrato de cobre.

A auricalcita foi a fase precursora favorecida devido, provavelmente, à razão Cu/Zn de 40/60. Este resultado se aproxima dos resultados obtidos no trabalho de Himelfarb *et al.* (1985), que encontraram que em razões atômicas Cu/Zn na faixa de 11/89 a 42/58 a formação da fase auricalcita é favorecida. Segundo Fujita *et al.* (1998), a formação da fase auricalcita seria favorecida nas condições de preparação e razão molar usadas neste trabalho. Segundo estes autores, a substituição do Cu pelo Zn ocorre numa ampla faixa de composições, e a estrutura complexa tipo folha da auricalcita contém 60 % de sítios octaédricos e 40 % de sítios tetraédricos para o cátion divalente. Sabe-se também, que os íons de zinco preferem a coordenação tetraédrica, e que a coloração azul da espécie auricalcita indica que os íons de óxidos de cobre ocupam, preferencialmente, os vazios octaédricos. Aparentemente, a substituição do Cu pelo Zn nos vazios octaédricos pode ocorrer numa ampla

faixa de razões atômicas, enquanto os vazios tetraédricos permanecem ocupados somente pelo Zn. Na etapa de calcinação a auricalcita é decomposta para formar óxido de cobre e óxido de zinco, e durante a termod decomposição pode ser prevista a nucleação a partir das posições tetraédricas para o óxido de zinco, enquanto o óxido de cobre localizado num ambiente quadrado-planar formará núcleos a partir das camadas octaédricas. As camadas alternadas octaédricas e tetraédricas na direção (100) e a íntima mistura dos sítios precursores dos óxidos de cobre e zinco resultam na fina inter-dispersão de CuO e ZnO nos catalisadores calcinados, fazendo da auricalcita o precursor desejado.

Os picos da fase malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), encontradas na faixa angular $12 \leq 2\theta \leq 20$, que apareceram somente para o catalisador preparado por precipitação sequencial, provavelmente seriam decorrentes do modo de preparação. A precipitação do cobre após o zinco ser precipitado favoreceria a formação de uma fase rica em cobre, segundo Fujita *et al.* (1992b).

Os difratogramas para os catalisadores ternários recém-preparados contendo Zr e Y são apresentados na figura 19. As amostras contendo o elemento zircônio como promotor, figura 19a, apresentaram as mesmas fases precursoras quando comparadas com a amostra **CP-CZ-a** sem promotor, mas os picos foram menos intensos e mais largos para todas as amostras. E esse aspecto foi acentuado com o aumento da quantidade de Zr nos catalisadores recém-preparados.

Com a inserção do ítrio como promotor nos catalisadores de reforma a vapor, preparados por coprecipitação, não foram detectadas fases precursoras cristalinas. Os difratogramas corresponderam a um material amorfo, figura 19b.

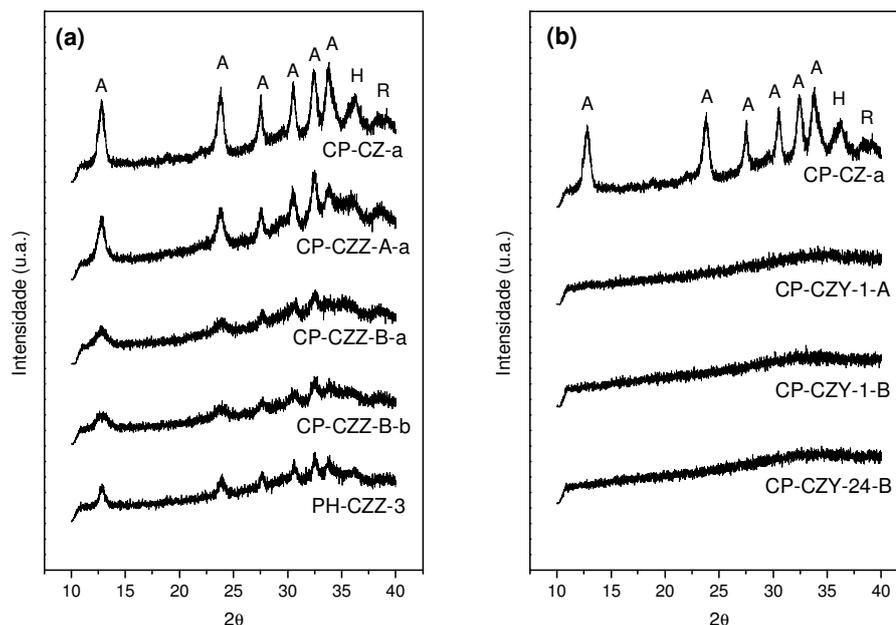


Figura 19 – Difratogramas dos catalisadores ternários recém-preparados contendo os promotores (a) Zr e (b) Y. A, auricalcita; M, malaquita; H, hidrozincita e R, Rosacita.

Nas figuras 20a e 20b são apresentados os difratogramas dos catalisadores calcinados preparados por coprecipitação, precipitação sequencial e precipitação homogênea. Todos os sistemas mostraram picos correspondentes às fases de óxidos de Cu e Zn. O catalisador **CP-CZ-b** mostrou picos destas fases oxidadas um pouco menores e com larguras maiores. No entanto, as fases de ZnO apresentaram picos mais intensos que as fases CuO, indicando um maior teor desta fase cristalina, que concorda com os teores de Cu e Zn encontrados nos resultados da composição química, (tabela 6).

Nos difratogramas dos catalisadores calcinados preparados pelo método de precipitação homogênea, figura 20b, além das fases CuO e ZnO, também foram identificados picos da fase Cu₂O para as amostras envelhecidas por 3 e 24 horas. A intensidade dos picos diminuiu levemente com a diminuição do tempo de envelhecimento, com exceção novamente para o catalisador **PH-CZ-1** que apresentou picos estreitos e intensos, mostrando que os tamanhos de cristalitos, possivelmente, serão maiores que nos demais catalisadores.

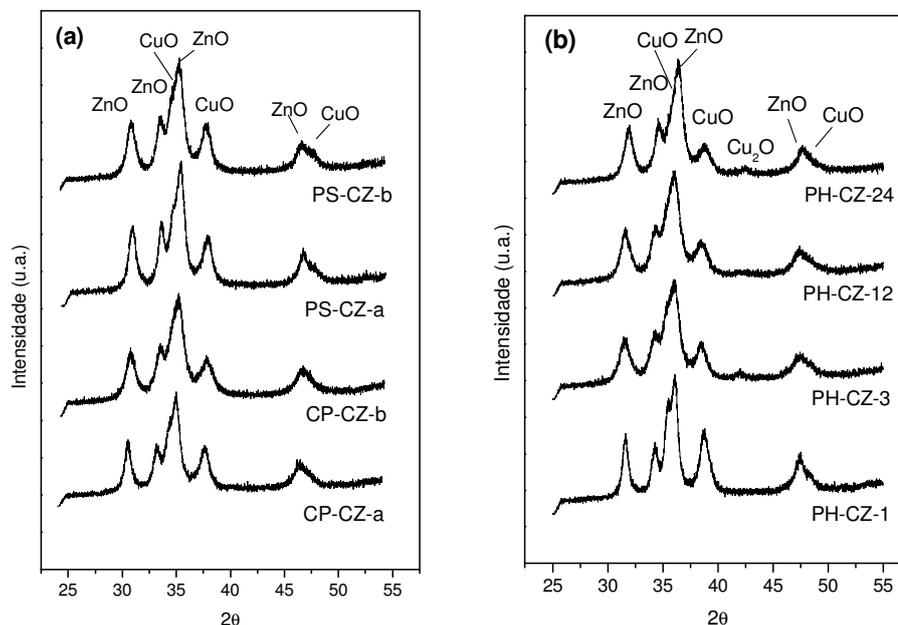


Figura 20 – Difratoogramas dos catalisadores calcinados preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.

Na figura 21a são mostrados os difratogramas dos catalisadores calcinados baseados em Zr como promotor e preparados por coprecipitação e precipitação homogênea. Em todos os catalisadores foram observados picos das fases oxidadas de Cu e Zn. Uma diminuição na intensidade dos picos foi claramente observada nos catalisadores contendo Zr. Essa diminuição foi mais evidente para o catalisador **CP-CZZ-B-a**. Para o catalisador **PH-CZZ-3**, além de CuO e ZnO, foi encontrada também, a fase de óxido cuproso, Cu₂O. Não foi detectada a fase ZrO₂ nestes sistemas, provavelmente porque suas partículas são muito pequenas e se encontram muito bem dispersadas, conforme já verificado no trabalho de Raudaskoski *et al.* (2007).

Os catalisadores ternários com ítrio como promotor preparados por coprecipitação, figura 21b, também apresentaram os picos das fases CuO e ZnO, como o catalisador binário. No entanto, foi identificado para a amostra **CP-CZY-1-A** um pico pertencente à fase de óxido de ítrio, Y₂O₃, em aproximadamente 2θ igual a 29°, de acordo com Sun *et al.* (2008).

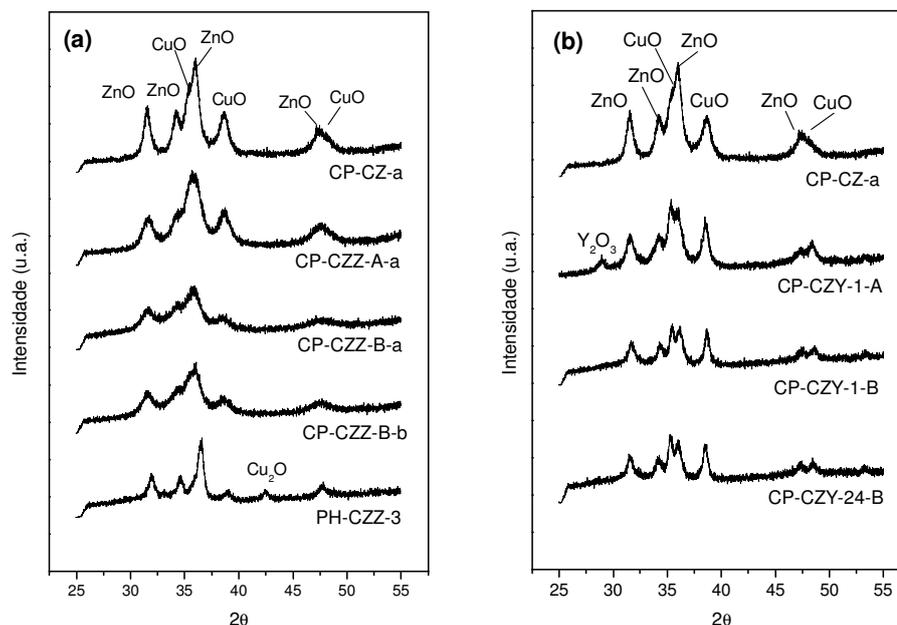


Figura 21 1— Difratogramas dos catalisadores ternários calcinados contendo os promotores (a) Zr e (b) Y.

As composições percentuais das fases oxidadas, obtidas por um refinamento matemático usando o método de Rietveld, e a qualidade do ajuste (GOF) do modelo são mostradas na tabela 7. Os catalisadores binários preparados por coprecipitação e precipitação sequencial apresentaram maiores teores de CuO cristalino que a fase ZnO. No catalisador **CP-CZ-a**, além da fase zincita com grupo espacial P63mc, foi encontrado também uma pequena percentagem de outra fase zincita com grupo espacial Fm-3m. Os sistemas preparados por precipitação homogênea também apresentaram maiores percentuais dos teores da fase CuO que a fase ZnO. Para catalisadores envelhecidos por 3 e 24 horas um percentual da fase de óxido cuproso cristalina também foi encontrada. A amostra **PH-CZ-1** apresentou maior teor de CuO cristalino e, conseqüentemente, menor teor de ZnO.

O catalisador ternário com menor teor de Zr, **CP-CZZ-A-a**, apresentou a fase de CuO bem maior que a fase ZnO. Nos outros sistemas com Zr, a quantidade de fase CuO cristalina foi menor que da fase ZnO para o catalisador preparado por coprecipitação CP-CZZ-B da forma “a” e um pouco maior para o catalisador formado pela forma “b”. Já o catalisador preparado por precipitação homogênea, **PH-CZZ-3** apresentou um importante teor da fase de óxido cuproso. Catalisadores ternários baseados em Y também apresentaram teores da fase CuO maiores que a fase ZnO. No catalisador **CP-CZY-1-A** foi encontrado um

teor razoável da fase de óxido de ítrio. A qualidade de ajuste, GOF, foi considerada aceitável para a maioria das amostras, já que se encontra abaixo de 2,0. Um exemplo do difratograma obtido pelo método de Rietveld pode ser encontrado no apêndice II.

Tabela 7 – Composição das fases oxidadas determinadas pelo método de Rietveld.

Catalisador	Composição das fases oxidadas (%)				
	CuO	Cu ₂ O	ZnO ⁽¹⁾	Y ₂ O ₃	GOF ⁽²⁾
CP-CZ-a	68,6	-	29,3	-	1,95
CP-CZ-b	62,8	-	37,2	-	1,90
PS-CZ-a	70,5	-	29,5	-	1,96
PS-CZ-b	66,2	-	33,8	-	1,94
PH-CZ-1	78,5	-	21,5	-	2,01
PH-CZ-3	54,2	6,5	39,3	-	1,93
PH-CZ-12	57,2	-	42,8	-	2,02
PH-CZ-24	50,5	7,4	42,1	-	1,97
CP-CZZ-A-a	64,7	-	35,3	-	1,90
CP-CZZ-B-a	46,1	-	53,9	-	1,84
CP-CZZ-B-b	51,3	-	48,7	-	1,87
PH-CZZ-3	25,2	28,2	46,6	-	1,92
CP-CZY-1-A	62,6	-	29,4	8,1	1,95
CP-CZY-1-B	70,0	-	30,0	-	1,89
CP-CZY-24-B	69,2	-	30,8	-	1,87

(1) Os valores ZnO correspondem a Zincita P63mc, com exceção da amostra CP-CZ-a, onde Zincita P63mc = 28,7 % e Zincita Fm-3m = 0,6 % (2) qualidade do ajuste

A tabela 8 mostra os parâmetros de rede das fases oxidadas dos sistemas estudados, calculados também pelo método de Rietveld. Os valores obtidos para as fases CuO e ZnO cristalinas são os mesmos para todos os sistemas e são idênticos aos valores reportados no banco de dados (ICSD¹). Assim como os valores calculados para a fase Cu₂O para os catalisadores **PH-CZ-3**, **PH-CZ-24** e **PH-CZZ-3** e a fase Y₂O₃ para o catalisador **CP-CZY-1-A**. Estes resultados indicam que nem o método de preparação, nem a inclusão de um terceiro metal, neste caso o promotor Zr ou Y, produziram alterações na estrutura cristalina das fases oxidadas de Cu e Zn. Provavelmente a maior influência destas variáveis estaria na morfologia das partículas.

¹ Inorganic crystal structure database (ICSD).

Tabela 8 – Parâmetros de rede obtidos pelo método de Rietveld.

Catalisador	Parâmetros de rede(Å)						
	CuO			ZnO		Cu ₂ O	Y ₂ O ₃
	a	b	c	a	c	a	a
CP-CZ-a	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
CP-CZ-b	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
PS-CZ-a	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
PS-CZ-b	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
PH-CZ-1	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
PH-CZ-3	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	4,3	-
PH-CZ-12	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
PH-CZ-24	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	4,3	-
CP-CZZ-A-a	4,7	3,4	5,1	3,3	5,2	-	-
CP-CZZ-B-a	4,7	3,4	5,1	3,3	5,2	-	-
CP-CZZ-B-b	4,7	3,4	5,1	3,3	5,2	-	-
PH-CZZ-3	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	4,3	-
CP-CZY-1-A	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	10,6
CP-CZY-1-B	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-
CP-CZY-24-B	4,7	3,4	5,1	3,2	5,2	-	-

A tabela 9 mostra os resultados do tamanho de cristalito das fases oxidadas obtidos a partir do método de Rietveld para os catalisadores calcinados. O tamanho de cristalito da fase CuO para os catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial apresentou valores idênticos e para o ZnO estes variaram aproximadamente entre 10 e 15 nm, sendo o menor tamanho para o catalisador **CP-CZ-b** e o maior para o catalisador **PS-CZ-a**. Esta mesma amostra apresentou maior tamanho de cristalito da fase ZnO, enquanto os outros tamanhos ficaram em torno de 9,0 e 12,0 nm, confirmando a observação visível dos difratogramas que indicavam a presença de cristalitos maiores. Nas amostras **PH-CZ-3** e **PH-CZ-24**, a fase de óxido cuproso apresentou tamanhos grandes de cristalitos. Os catalisadores ternários baseados em Zr preparados por coprecipitação apresentaram tamanhos iguais de cristalitos da fase CuO e semelhantes da fase ZnO. O catalisador **PH-CZZ-3**, preparado por precipitação homogênea, apresentou tamanhos de cristalitos grandes para os óxidos de cobre e zinco e, também, para a fase Cu₂O não identificada para os outros catalisadores do mesmo grupo. Os catalisadores baseados no promotor ítrio apresentaram tamanhos de cristalitos de CuO e ZnO de mesma ordem de grandeza para os catalisadores com a mesma razão molar (**CP-CZY-1-B** e **CP-CZY-24-B**). Para o catalisador **CP-CZY-1-A** o tamanho dos

crystalitos de CuO e ZnO foram menores, e a fase óxido de ítrio encontrada apresentou tamanho de cristalito intermediário entre os dois óxidos de Cu e Zn.

Tabela 9 – Tamanhos de cristalitos obtidos pelo método de Rietveld

Catalisador	Tamanho de cristalito (nm) ¹			
	CuO	ZnO	Cu ₂ O	Y ₂ O ₃
CP-CZ-a	10,0	12,2	-	-
CP-CZ-b	10,0	9,9	-	-
PS-CZ-a	10,0	14,7	-	-
PS-CZ-b	10,0	11,8	-	-
PH-CZ-1	11,3	19,9	-	-
PH-CZ-3	10,0	9,0	25	-
PH-CZ-12	10,0	9,9	-	-
PH-CZ-24	10,0	11,2	25	-
CP-CZZ-A-a	10,0	7,7	-	-
CP-CZZ-B-a	10,0	6,1	-	-
CP-CZZ-B-b	10,0	6,9	-	-
PH-CZZ-3	23,1	15,3	32,2	-
CP-CZY-1-A	15,4	9,7	-	12,6
CP-CZY-1-B	22,0	13,6	-	-
CP-CZY-24-B	27,7	13,3	-	-

⁽¹⁾Tamanho obtido pelo ajuste Lorentziano

O método de preparação parece não ter influência no tamanho de cristalito da fase CuO, mas o ZnO parece ser mais suscetível a esta variável. Um tempo de envelhecimento curto na precipitação homogênea tem uma influência negativa no tamanho de cristalito do ZnO, neste caso devido provavelmente à impureza encontrada no precursor deste catalisador (hidroxinitrato de cobre). Comparando o efeito dos promotores Zr e Y nos catalisadores preparados por coprecipitação observa-se que a presença do Zr não alterou o tamanho dos cristalitos da fase CuO, mas produziu uma diminuição no tamanho de cristalito da fase ZnO. Já a presença do Y proporcionou catalisadores com tamanhos maiores de Cu e Zn do que os catalisadores binários. Cristalitos da fase Cu₂O foram os maiores e parecem ser favorecidos pelo método de preparação, devido a que só foram encontrados nos catalisadores preparados por precipitação homogênea. Deve-se ressaltar que no único sistema onde se encontrou fase cristalina de Y₂O₃ também foi observado o menor tamanho de cristalito das fases oxidadas de cobre e zinco quando comparadas com os outros catalisadores baseados em ítrio. Sugere-se que a presença do Y₂O₃ em estado amorfo favoreceria o crescimento do cristal das fases oxidadas de Cu e Zn.

4.3 Análise textural

A tabela 10 apresenta os resultados das áreas específicas BET, o volume total de poros e o diâmetro médio de poros calculados por BJH, para os catalisadores calcinados. Entre os catalisadores preparados por coprecipitação, o catalisador **CP-CZ-b** apresentou uma área maior do que o **CP-CZ-a**. Apesar dos catalisadores **PS-CZ-a** e **PS-CZ-b** terem sido preparados por diferentes formas de um mesmo método, as suas áreas específicas foram semelhantes entre si. As áreas específicas dos catalisadores preparados por precipitação homogênea foram diferentes entre si devido à influência do tempo de envelhecimento e a amostra **PH-CZ-3** apresentou a maior área em relação às demais amostras feitas por este método. O catalisador **PH-CZ-1** não mostrou área específica BET maior devido à impureza da fase hidroxinitrato de cobre, que fez com que as fases oxidadas de Cu e Zn apresentassem pico mais finos, característicos de tamanhos de cristalitos maiores.

Os catalisadores ternários com zircônio como promotor e preparados por coprecipitação com adição simultânea dos reagentes, com menor e maior razão molar, apresentaram áreas maiores que as amostras binárias. Quando o catalisador foi preparado pela adição de nitratos sobre o carbonato, forma b, não foi observado nenhuma melhora com respeito ao catalisador binário. Quando o ítrio foi usado como promotor, o catalisador que apresentou maior área específica foi o **CP-CZY-1-A** e acredita-se que seja devido ao menor tamanho de cristalito das fases oxidadas de Cu e Zn encontrada nesta amostra.

Em relação ao volume total de poros, foi observado que o catalisador **CP-CZ-b** mostrou o maior volume de poros entre os catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial. Apesar da pouca variação, os catalisadores preparados por precipitação homogênea com tempos de envelhecimentos diferentes, também apresentaram volumes totais de poros com a mesma tendência encontrada para a área específica BET, com exceção do **PH-CZ-1**, que também apresentou menor volume total de poros como na área BET.

A influência do Zr nos catalisadores preparados por coprecipitação produziu pouca variação no volume total de poros. No entanto, a área específica BET mostrou um grande aumento, como pode ser observado nos catalisadores preparados pelo procedimento "a". A mudança mais significativa foi no catalisador **PH-CZZ-3**, que além do promotor também sofreu influência do

método de preparação, pois teve a maior área BET e o menor volume de poros, característico da faixa de microporos. Os catalisadores contendo ítrio apresentaram volumes de poros pequenos e com pouca variação entre eles, assim como foi observado para as áreas específicas BET.

O diâmetro médio de poros para os catalisadores binários, preparados por métodos diferentes, variaram na faixa de 195 a 315 Å. A amostra **CP-CZ-a** apresentou o maior valor de diâmetro e a **PH-CZ-3** o menor valor de diâmetro. Os catalisadores ternários, contendo Zr e Y, apresentaram uma diminuição do diâmetro médio de poros. A variação foi na faixa de 129 a 174 Å, com exceção da amostra **PH-CZZ-3** que teve o menor valor de diâmetro médio de poros, 71,7Å, indicando a obtenção de partículas com microporos, concordando com os resultados de DRX.

Tabela 10 – Resultados da área específica, volume total de poros e diâmetro médio de poros.

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
CP-CZ-a	37	0,28	314,6
CP-CZ-b	61	0,35	225,7
PS-CZ-a	43	0,24	216,3
PS-CZ-b	45	0,24	205,3
PH-CZ-1	36	0,24	281,4
PH-CZ-3	60	0,30	196,5
PH-CZ-12	51	0,29	222,2
PH-CZ-24	48	0,26	211,2
CP-CZZ-A-a	63	0,23	129,7
CP-CZZ-B-a	67	0,24	130,3
CP-CZZ-B-b	60	0,23	135,4
PH-CZZ-3	88	0,11	71,7
CP-CZY-1-A	31	0,13	173,6
CP-CZY-1-B	26	0,10	150,9
CP-CZY-24-B	27	0,10	139,0

Área específica por BET; Volume total de poros e diâmetro médio de poros por BJH.

A distribuição do tamanho de poros para os catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial formas “a” e “b” são apresentados na figura 22. Como pode ser observado, as amostras **CP-CZ-a**, **PS-CZ-a** e **PS-CZ-b** apresentaram distribuição aparentemente bimodal, com uma maior fração de poros de tamanho de 30 Å em todos os catalisadores. A amostra **CP-CZ-b** mostrou a maior fração de poros na faixa de 30 Å entre os catalisadores

mencionados. Este resultado explicaria o maior volume de poros encontrados neste sistema. Uma maior fração de poros com tamanho de aproximadamente 800 Å pode ser observado no catalisador **CP-CZ-a**. Já no caso da amostra **CP-CZ-b** foi observado um percentual de poros em torno de 150 Å. Nas amostras preparadas por precipitação sequencial foi observado uma fração de poros com tamanhos de aproximadamente 400 Å.

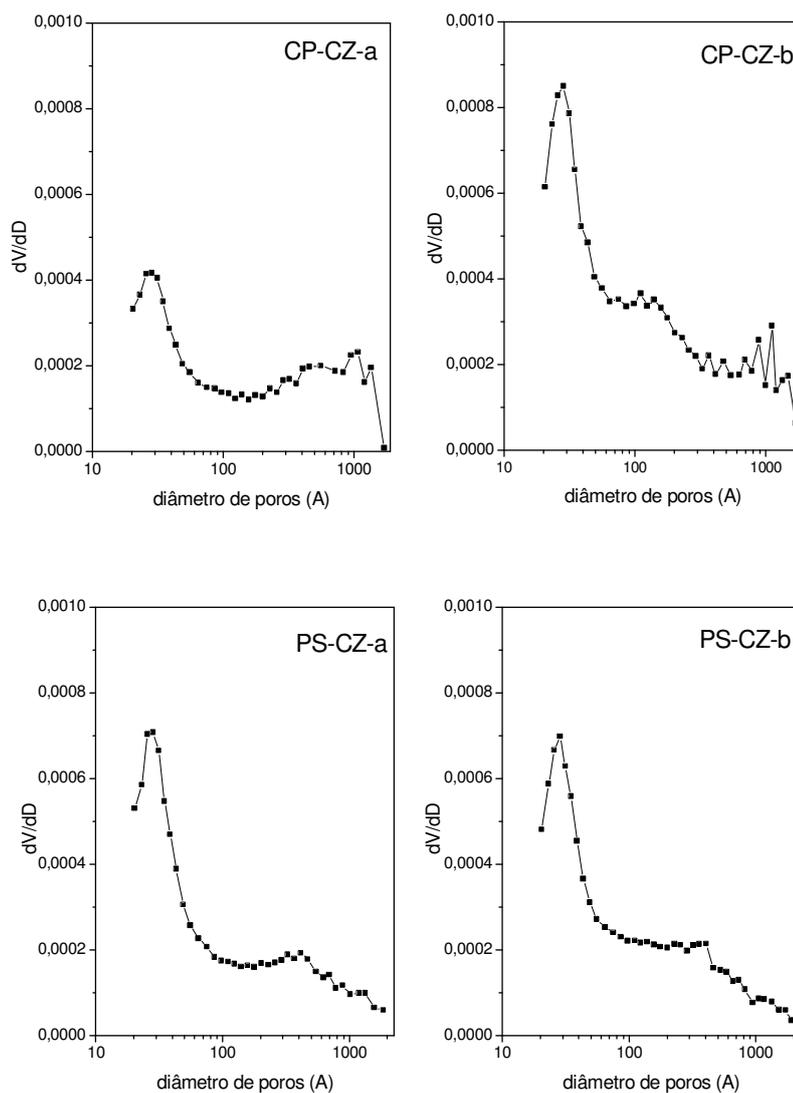


Figura 22 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial. $[dV/dD] = \text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{Å}^{-1}$.

Os catalisadores preparados por precipitação homogênea e diferentes tempos de envelhecimento apresentaram distribuição claramente bimodal, figura 23. O catalisador **PH-CZ-3**, com tempo de envelhecimento de 3 horas, apresentou uma fração de poros em torno de 30 Å maior que os outros

catalisadores. A distribuição de poros encontrada para este catalisador explica o maior volume de poros deste catalisador. Por outro lado, uma fração de poros com tamanhos em torno de 150-200 Å foi observado nos sistemas com 3, 12 e 24 h de envelhecimento, sendo maior nos dois últimos catalisadores. Houve pouca diferença na quantidade de poros em torno de 150 Å para essas amostras. A amostra **PH-CZ-1** apresentou a menor fração de poros em torno de 30 Å e, em torno de 500 Å, apareceu uma outra fração de poros, contribuindo para a menor área específica total ($36 \text{ m}^2/\text{g}$) verificadas para esta amostra.

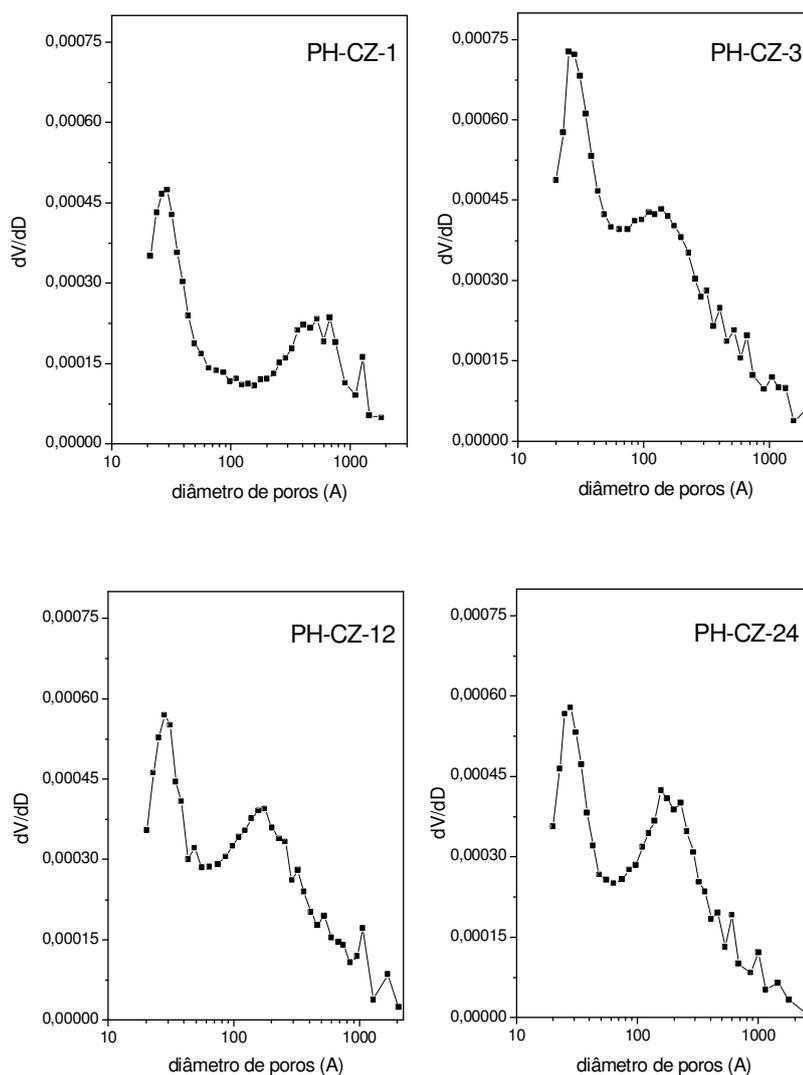


Figura 23 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores preparados por precipitação homogênea e diferentes tempos de envelhecimento.

Os catalisadores com zircônio, figura 24, apresentaram uma distribuição de tamanho de poros diferente em relação aos binários, principalmente, entre a

amostra **CP-CZ-a** (figura 22) e **CP-CZZ-A-a** (figura 24). Os catalisadores preparados por coprecipitação apresentaram uma distribuição bimodal sendo o catalisador **CP-CZZ-A-a**, com menor teor de Zr, quem apresentou uma maior quantidade de poros em torno de aproximadamente 130 Å. Por outro lado, os outros dois preparados com mesmo teor e modalidades diferentes apresentaram distribuições semelhantes com um maior número de poros em torno de 30 e 150 Å. O catalisador **PH-CZZ-3** apresentou um comportamento diferente das outras amostras, apresentando um grande percentual de poros pequenos, daí a sua maior área específica total (88 m²/g).

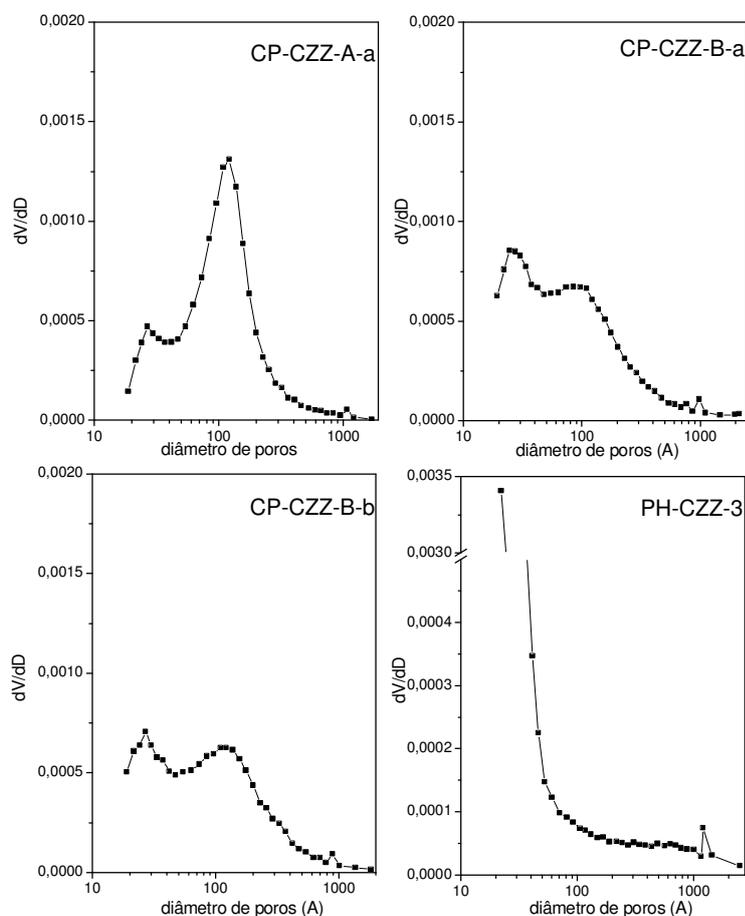


Figura 24 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores baseados em Cu, Zn e Zr, preparados por coprecipitação e precipitação homogênea.

Os catalisadores preparados por coprecipitação e ítrio como terceiro elemento, figura 25, apresentaram distribuição do tamanho de poros do tipo bimodal para o **CP-CZY-1-A** e unimodal para os catalisadores **CP-CZY-1-B** e **CP-CZY-24-B**. O **CP-CZY-1-A** apresentou uma fração de poros menores que o

catalisador **CP-CZ-a** para tamanhos próximos a 30 Å, porém com perfil semelhante. Já os catalisadores **CP-CZY-1-B** e **CP-CZY-24-B** apresentaram perfis da distribuição com tamanho de poros semelhantes, com a maioria deles na faixa de 30 Å, contribuindo para um volume total de poros menor que os demais.

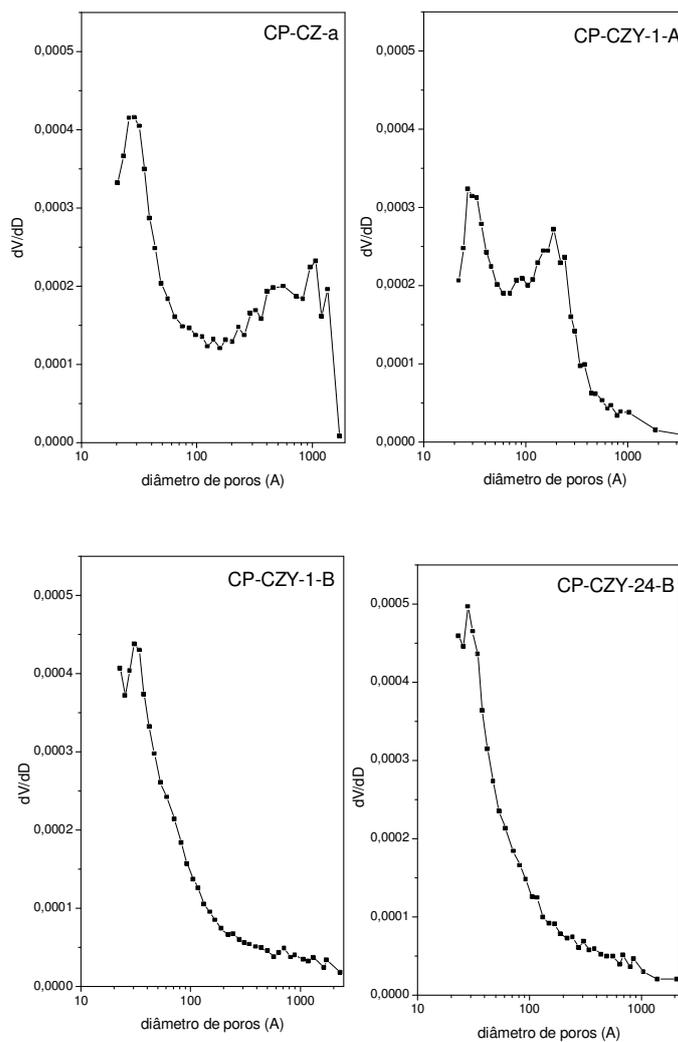


Figura 25 – Distribuição do tamanho de poros dos catalisadores baseados em Cu, Zn e Y, preparados por coprecipitação.

4.4. Análise termogravimétrica (ATG)

Os perfis das análises termogravimétricas para os catalisadores são mostrados nas figuras 26 a 29. Os eixos das ordenadas no lado esquerdo representam a perda de massa (mg) e no lado direito, a sua derivada e a abscissa representa a temperatura (°C). As temperaturas em que ocorreram as perdas de massas mais importantes estão de acordo com os resultados encontrados por Frost *et al.* (2008).

A figura 26 mostra os perfis das análises termogravimétricas para os catalisadores binários Cu/Zn preparados pelo método de coprecipitação e precipitação sequencial. O catalisador **CP-CZ-a** apresentou uma pequena perda de massa em 82 °C que corresponderia à eliminação de água e uma segunda etapa de decomposição em 310 °C, devido à desidroxilação e descarbonatação da fase precursora. Os outros três catalisadores apresentaram duas etapas de decomposição. O catalisador **CP-CZ-b** apresentou uma primeira etapa na faixa de temperatura de 255 a 375 °C, com pico em 330 °C, referente à desidroxilação e descarbonatação, e uma perda menor na faixa de 375 a 500 °C, com pico em 440 °C, correspondente à descarbonatação devido à queima residual da etapa anterior. A descarbonatação em duas etapas poderia ser explicada pelas diferentes estruturas porosas desses dois catalisadores. O catalisador **CP-CZ-a** com menor área específica tem uma fração de poros maior que o catalisador **CP-CZ-b** com área maior, e pela distribuição do tamanho de poros observa-se uma fração desses poros menores que o apresentado para o catalisador **CP-CZ-a** que explicaria essas duas fases de decomposição.

Os catalisadores **PS-CZ-a** e **PS-CZ-b** apresentaram perfis semelhantes, uma primeira perda de peso na faixa de 200 a 300 °C, com pico em 260 e 250 °C, respectivamente, possivelmente devido à desidroxilação. A maior perda de peso para estes catalisadores ocorreu na faixa de temperatura de 300 a 450 °C, com pico em 330 °C, que corresponderia à desidroxilação e descarbonatação simultaneamente. Nestes dois últimos catalisadores, os perfis de decomposição parecem estar somente relacionados com as fases precursoras, que foram muito semelhantes para ambos.

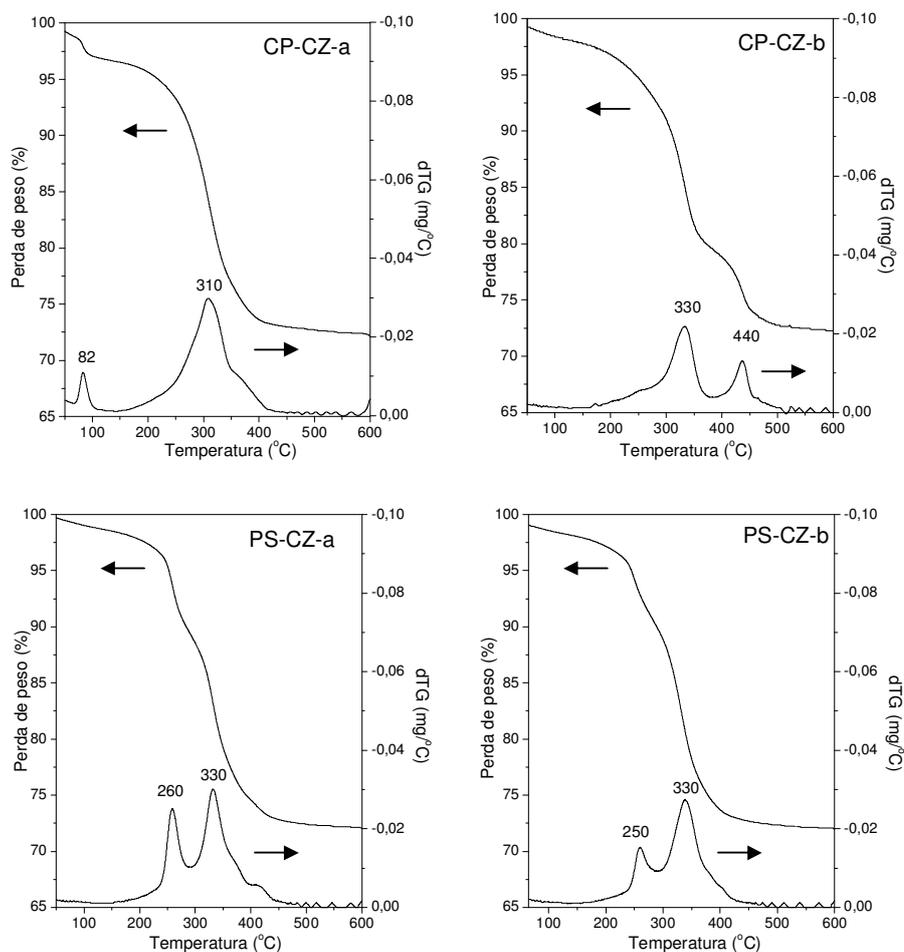


Figura 26 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn preparados por coprecipitação e precipitação sequencial.

A figura 27 mostra os perfis da termodecomposição dos catalisadores binários Cu/Zn preparados pelo método de precipitação homogênea para diferentes tempos de envelhecimento. Pode-se observar que os perfis das amostras com 3, 12 e 24 horas de envelhecimento foram muito semelhantes. Todas apresentaram duas etapas de decomposição, a primeira na faixa de 200 a 375 °C, com pico em aproximadamente 320 e 330 °C, e a segunda etapa na faixa de 375 a 500 °C, com pico em 450 e 460 °C, aproximadamente. A primeira etapa corresponderia à desidroxilação e descarbonatação simultâneas e a segunda etapa seria somente um processo de descarbonatação residual da etapa anterior. Estes resultados são coerentes com as fases precursoras encontradas nestes sistemas. O catalisador envelhecido por uma hora mostrou um perfil de termodecomposição com três etapas, nas faixas entre 200 – 275 °C, 275 – 375 °C e 375 – 500 °C, com picos em 250 °C, 320 °C e 440 °C,

respectivamente. A diferença encontrada neste perfil seria provavelmente devido às duas fases precursoras encontradas neste sistema, como visto no difratograma das figuras 17 e 18.

A perda de massa para o catalisador **PH-CZ-1** na faixa de temperatura de 131 a 255 °C com pico em 250 °C é, provavelmente, devido à desidroxilação. O segundo pico apareceu na faixa de 255 a 332 °C para todos os perfis preparados pelo mesmo método, e corresponderia a desidroxilação e descarbonatação. Observou-se ainda, que as perdas de massa na faixa de temperatura de 332 a 561 °C com picos em torno de 450 °C foram identificados para todas as amostras PH e foi referente à descarbonatação residual da etapa anterior.

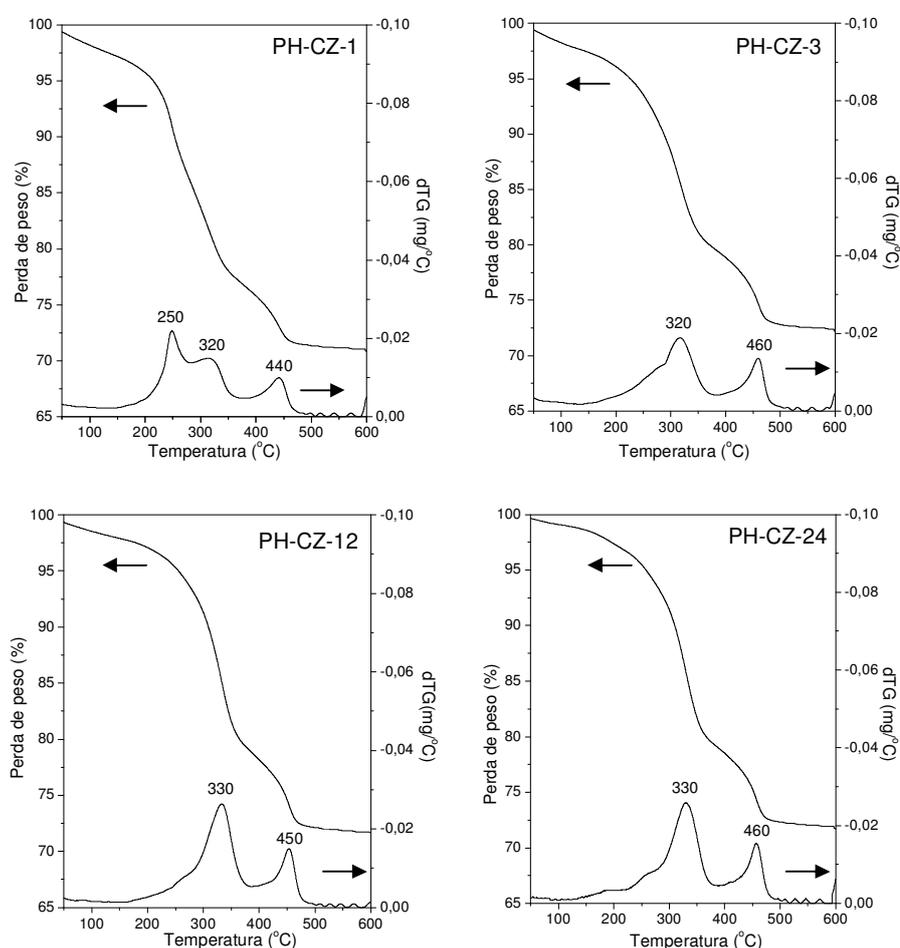


Figura 27 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn preparados por precipitação homogênea com diferentes tempos de envelhecimento.

Os perfis das análises termogravimétricas para os catalisadores ternários contendo zircônio como promotor, figura 28, mostram que a perda de massa para o catalisador **CP-CZZ-A-a**, com menor teor de zircônio ocorreu na faixa de

temperatura de 200 a 375 °C, com pico em 320 °C, devido à desidroxilação e descarbonatação. Na faixa de temperatura de 375 a 500 °C, a perda de massa seria referente à descarbonatação residual da etapa anterior. Os catalisadores **CP-CZZ-B-a** e **CP-CZZ-B-b**, contendo mesmo teor molar e feitos por procedimentos diferentes de coprecipitação, apresentaram os perfis termogravimétricos semelhantes, com duas principais etapas de decomposição nas faixas entre 150 °C a 325 °C, para a primeira etapa, e 325 a 450 °C para a segunda etapa, aproximadamente. A primeira etapa foi atribuída à desidroxilação e a segunda à desidroxilação e descarbonatação simultâneas. O catalisador **PH-CZZ-3**, feito por precipitação homogênea, mostrou um perfil de decomposição semelhante aos catalisadores binários preparados pelo mesmo método. As perdas de massa para os picos encontrados na faixa de temperatura de 50 a 150 °C são referentes à desidratação. Estes resultados se mostraram coerentes com as fases precursoras obtidas.

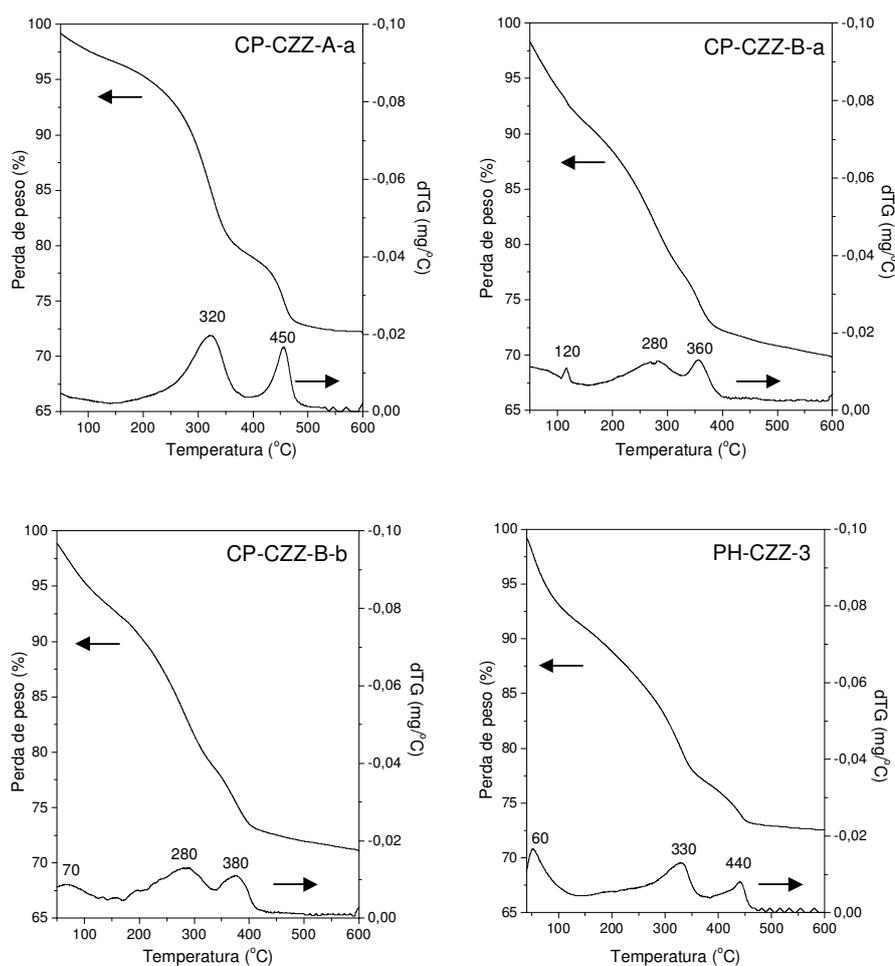


Figura 28 – Termogramas dos catalisadores, recém-preparados, baseados em Cu/Zn/Zr.

Sugere-se que exista uma relação entre estes perfis de decomposição e o tamanho de partículas dos precursores que decompõem para produzir as fases oxidadas de Cu e Zn. Catalisadores com picos pouco intensos e largos da fase auricalcita, observados na DRX, característicos de materiais com tamanho de cristalito menor, mostraram perfis de termodecomposição semelhantes, com etapas de decomposição em temperaturas menores, **CP-CZZ-B-a** e **CP-CZZ-B-b**. Catalisadores com picos mais intensos e menos largos da fase auricalcita mostraram perfis com etapas de decomposição em temperaturas maiores, **CP-CZZ-A-a**.

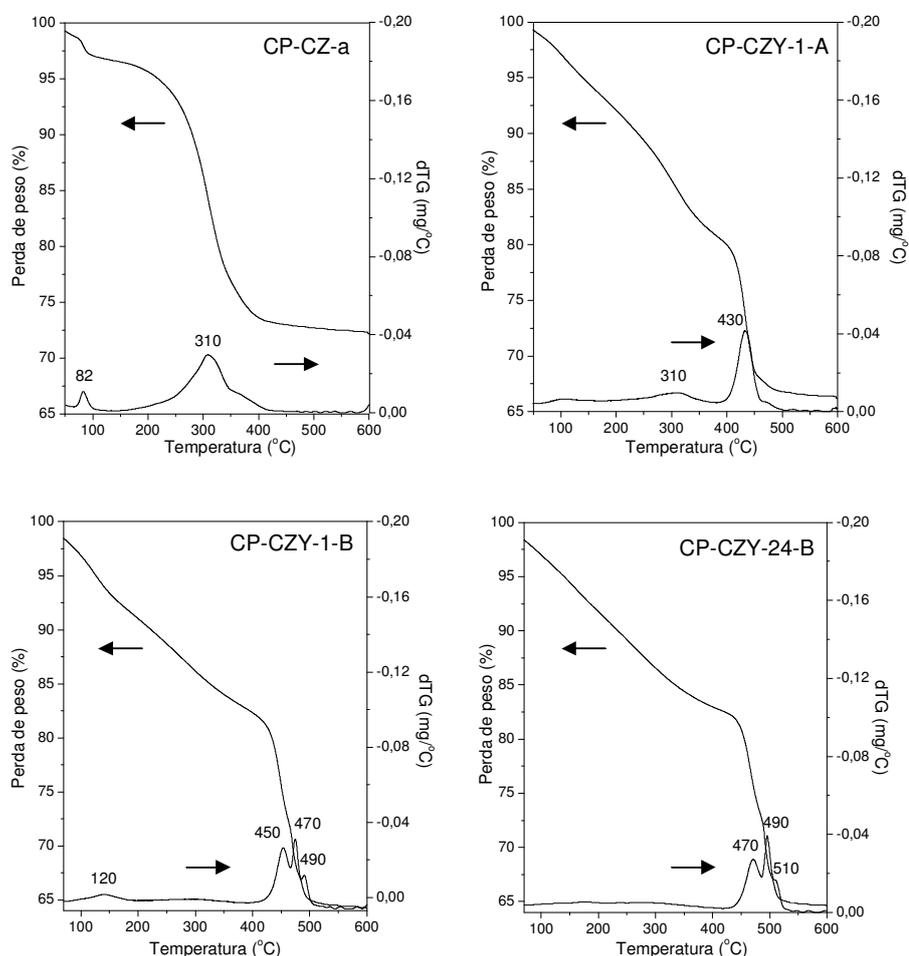


Figura 29 – Termogramas dos catalisadores, recém- preparados, baseados em Cu/Zn e Cu/Zn/Y.

O efeito do promotor ítrio nos catalisadores ternários Cu/Zn/Y, com variação do teor molar e o tempo de envelhecimento, é mostrado na figura 29. O

perfil do catalisador **CP-CZ-a** é mostrado para efeito de comparação com as amostras contendo ítrio. Observou-se que o catalisador **CP-CZY-1-A** apresentou perfil parecido ao catalisador binário, com uma principal etapa de decomposição, mas numa temperatura maior a 430 °C, devido somente à descarbonatação. Uma etapa menor de decomposição em 310 °C foi também encontrada neste catalisador, decorrente da desidroxilação e descarbonatação. No entanto, os catalisadores **CP-CZY-1-B** e **CP-CZY-24-B** apresentaram perfis semelhantes entre si, mas diferentes do catalisador **CP-CZ-a**. A perda de massa na faixa de temperatura de 50 a 131 °C para a amostra **CP-CZY-1-B**, com pico em 120 °C, é devido à desidratação. Uma perda de massa numa estreita faixa de temperatura, 400 a 550 °C foi observada nos dois catalisadores. Aparentemente, três etapas muito próximas nesta faixa corresponderiam a um mesmo processo de decomposição, decorrente da descarbonatação da fase amorfa formada nestes catalisadores devido à presença do ítrio. As diferenças têm relação com o tipo e percentual de precursor e/ou fases amorfas presentes em cada amostra.

4.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O estudo da morfologia para alguns catalisadores selecionados foi feito usando microscopia eletrônica de transmissão e as micrografias obtidas encontram-se nas figuras 30 – 38.

Para o catalisador binário de Cu/Zn preparado pelo método de coprecipitação, **CP-CZ-a**, as figuras 30 e 31, assinaladas como A mostram um aglomerado de partículas com morfologias tipo flocos de neve e de formas regulares, obtidas de regiões diferentes.

Os padrões de difração, d1, também identificados nas figuras 30A e 31A, mostram pontos de luzes intensos, chamados também de *spots* de difração, em forma de anéis, característicos de materiais policristalinos, que neste caso seriam os policristais de CuO e ZnO.

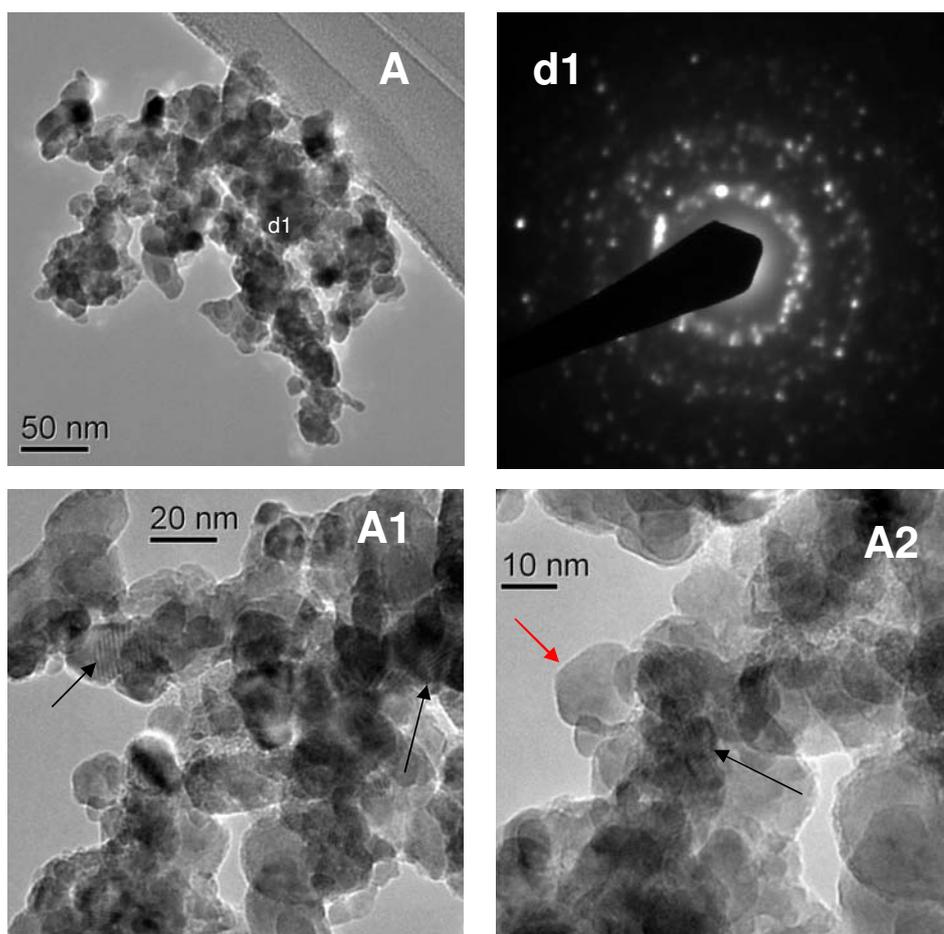


Figura 30 – Micrografias da amostra binária CP-CZ-a.

As ampliações dos aglomerados de partículas, nas figuras 30A1 e 30A2 e 31A1 e 31A2, mostram claramente a morfologia regular das partículas de CuO e ZnO e em algumas regiões estas partículas são quase esféricas. As setas pretas mostram, também, linhas sobre as partículas que corresponderiam aos planos atômicos, demonstrando o alto grau de cristalinidade desta amostra. As setas vermelhas mostram ainda, a existência de uma morfologia do tipo hexagonal, que se mistura às outras morfologias. Como foi visto pela DRX foram encontradas duas fases distintas de zincita, o que poderia proporcionar essas morfologias diferentes, mas pelas características cristalográficas da zincita, acredita-se que as partículas com forma hexagonal corresponderiam a este material. Não foram encontradas partículas amorfas em nenhum ponto da região estudada e o tamanho das partículas está em torno de 10 – 40 nm.

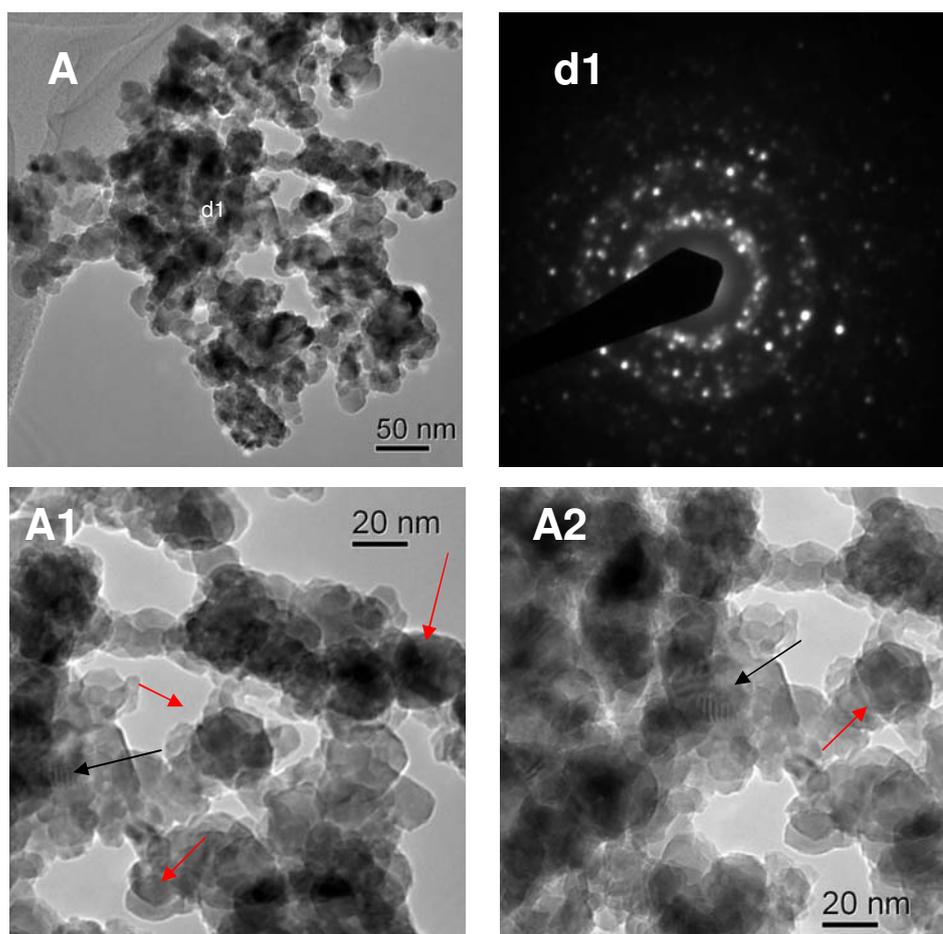


Figura 31 – Micrografias da amostra binária CP-CZ-a.

As micrografias para o catalisador binário **PS-CZ-a** preparado por precipitação sequencial são mostradas nas figuras, 32 e 33, e apresentaram diversas morfologias.

As morfologias observadas no aglomerado de partículas da figura 32 são de pelo menos três tipos. A forma ortorrômbica, tipo agulha, indicada pela seta vermelha, figura A, representa a primeira morfologia desta amostra e pode se observar que, aparentemente, partículas menores parecem se formar a partir deste material, como mostrado na figura A1, onde as partículas estão sobrepostas com formas não definidas, que corresponderiam à segunda morfologia. No entanto, as setas pretas da figura 32A2 mostram partículas com formas regulares, que parecem ser formas dos tipos hexagonal e esférica. O padrão de difração para a região d1, marcada na figura 32A, mostra a formação de anéis, através dos pontos luminosos, característicos de materiais policristalinos, que seriam CuO e ZnO.

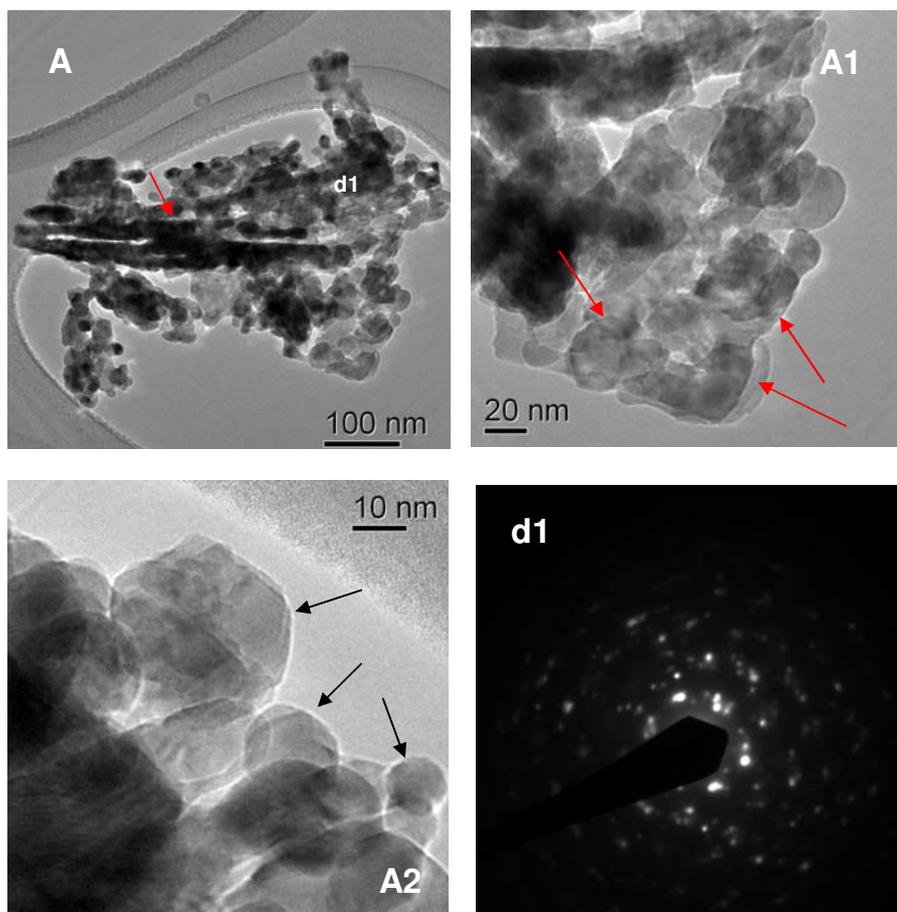


Figura 32 – Micrografias da amostra binária PS-CZ-a.

As micrografias para outro aglomerado de partículas da amostra **PS-CZ-a**, figura 33A, mostram que as partículas são de formas regulares. O padrão de difração apresentou, também, pontos luminosos contínuos em forma de anéis, corroborando que o material é policristalino. A ampliação 33A1 mostra claramente que existem partículas com morfologia hexagonal, além de outras semelhantes às identificadas para o catalisador **CP-CZ-a**. O tamanho destas partículas variam de 10 a 40 nm. Os resultados de tamanho de cristalito encontrados pelo método de Rietveld estariam compatíveis com esta observação, apesar de se encontrarem mais no limite inferior desta faixa. A existência de partículas maiores estaria associada à presença de aglomerados de cristalitos e ao fato da microscopia eletrônica avaliar somente uma quantidade muito pequena de amostra.

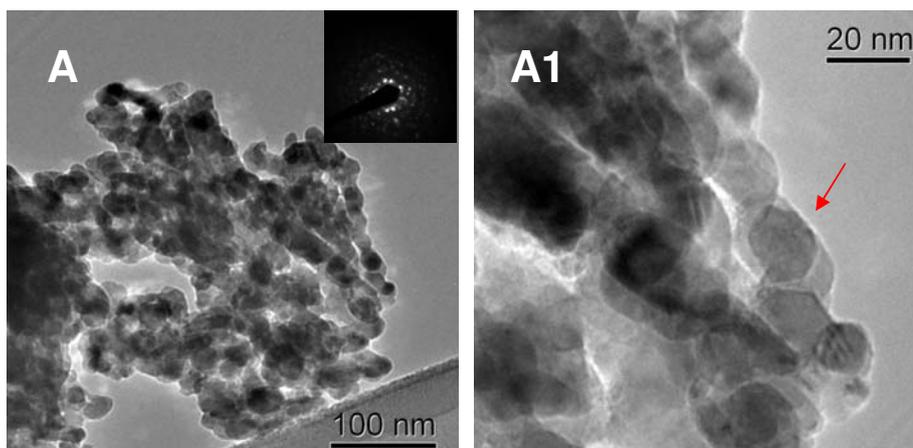


Figura 33 – Micrografias da amostra binária PS-CZ-a.

As micrografias para o catalisador preparado pelo método de precipitação homogênea, **PH-CZ-3**, apresentadas nas figuras 34 e 35, mostram aglomerados de partículas com diversas morfologias. O padrão de difração para a região d1, figura 34A, mostra pontos intensos descontínuos que, neste caso em particular, corresponderiam à difração de materiais policristalinos com tamanho de cristais grandes, diferenciando-se do **CP-CZ-a** e **PS-CZ-a** devido à ausência de pontos em forma de anéis.

O padrão de difração d2, da mesma figura, seria mais característico de materiais também policristalinos, mas com tamanhos de cristais menores pela presença destes pontos de difração contínuo, em forma de anel. Neste último padrão de difração, observou-se uma nuvem luminosa que poderia indicar a presença de material amorfo.

Na ampliação A1 podem ser observadas diversas morfologias, entre as quais se destaca a morfologia do tipo agulha. Na figura ampliada, A2, pode se observar um aglomerado de partículas, que em determinadas regiões apresentam formas regulares quase esféricas, com a presença, ainda, de estruturas tipo agulha.

Baseado nos resultados da DRX, principalmente no refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, acredita-se que as partículas com tamanhos menores corresponderiam a cristais de CuO e ZnO e as partículas maiores provavelmente seriam do Cu₂O.

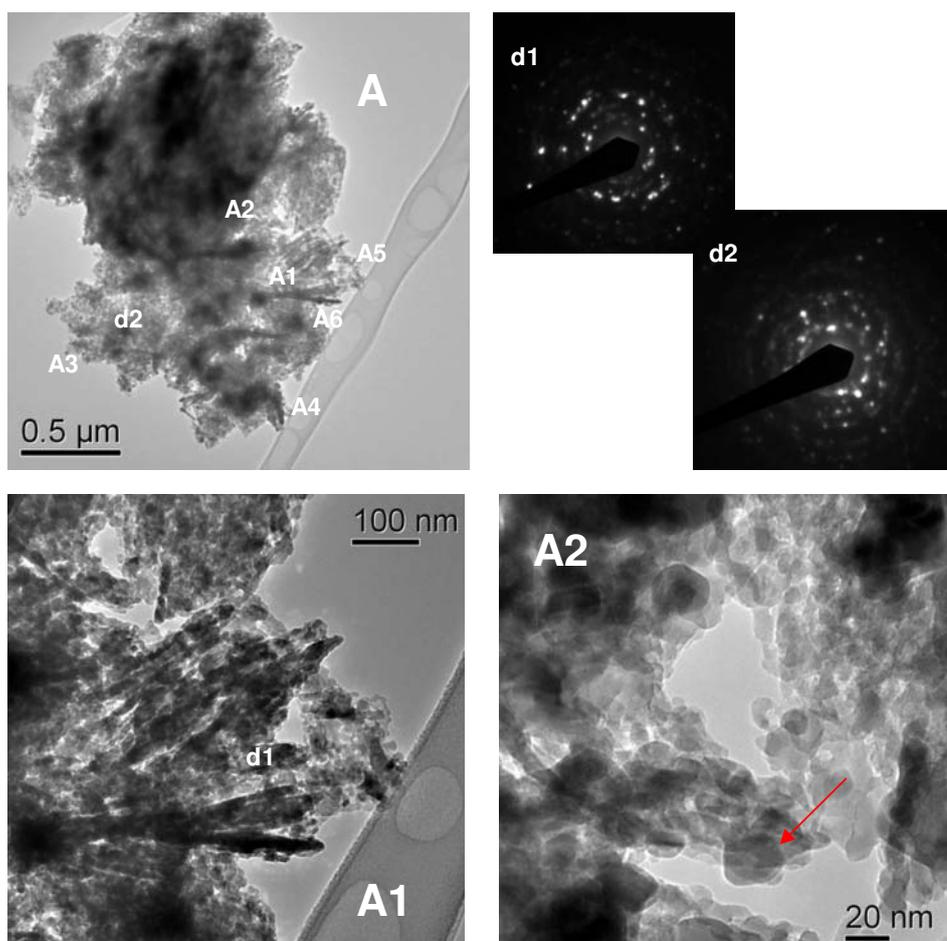


Figura 34 – Micrografias da amostra binária PH-CZ-3.

A ampliação A3, como indicado pela seta, é uma região onde podem ser observadas partículas sobrepostas, com formas mais regulares e tamanhos até de 20 nm. Na ampliação A4 uma outra morfologia pode ser observada, onde está a seta, que além das partículas aglomeradas e sobrepostas, também se encontram partículas de forma irregular com tamanhos não definidos. Na ampliação A5 se observa uma morfologia diferente das outras citadas anteriormente, numa região com uma espécie de aglomerado de partículas sem forma definida, com aparente formação de poros ou espaços irregulares, que estão indicados pelas setas.

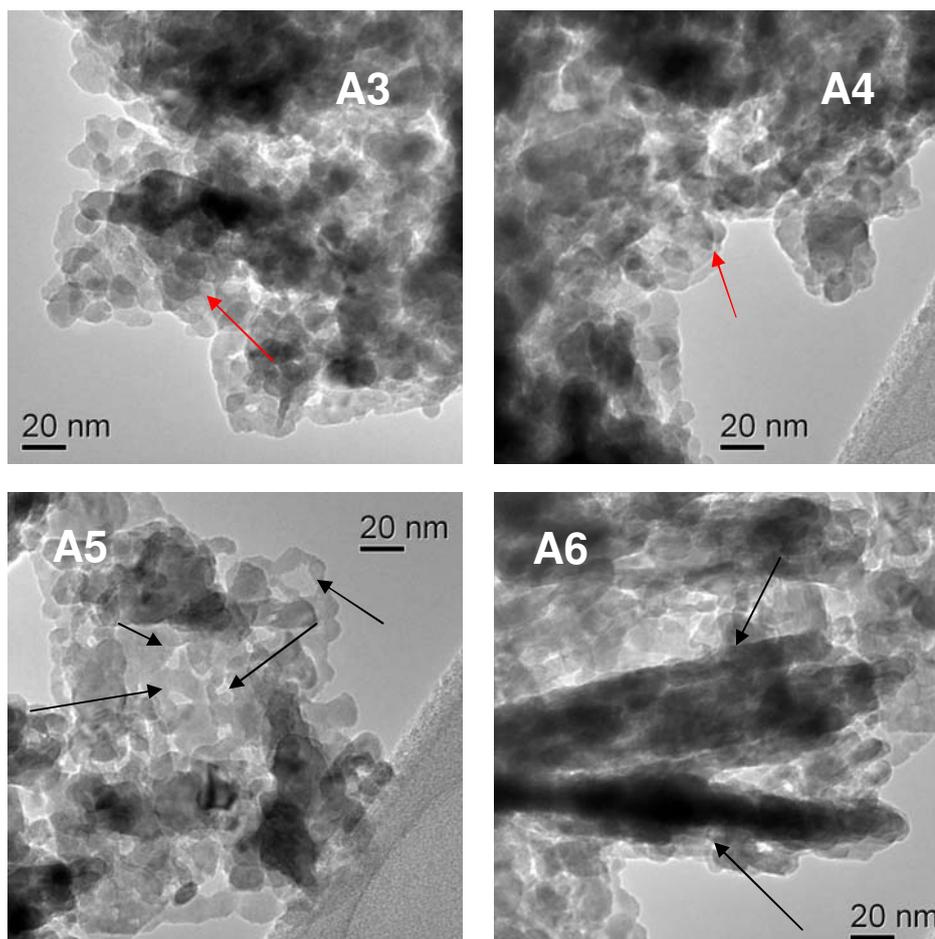


Figura 35 – Micrografias ampliadas da figura 34A para o catalisador PH-CZ-3.

A morfologia tipo agulha, vista na figura 34 (região A1), deixa evidente na ampliação A6 da figura 35 que estas agulhas, com espessura de aproximadamente 20 até 50 nm, são na verdade cristais grandes com comprimentos acima de 200 nm, que explicaria o fato do padrão de difração desta região mostrar poucos pontos de difração e não pequenos pontos contínuos em forma de anel. Na maioria das regiões exploradas desta amostra, encontrou-se aglomerados de partículas pequenas com formas regulares, tipo flocos de neve, quase esféricas e em alguns casos também foram identificados formas quase hexagonais (setas vermelhas das figuras A2, A3 e A4).

As micrografias obtidas para o catalisador ternário Cu/Zn/Zr, preparado pelo método de precipitação homogênea, apresentadas nas figuras 36A e 37A mostram aglomerados de partículas com morfologias diferentes do catalisador binário (**PH-CZ-3**), mostrado anteriormente na figura 34.

Os padrões de difração d1 e d2, feitos para as partículas da figura 36A, mostraram que a região d1 apresentou poucos pontos luminosos e anéis difusos,

indicando que a região d1 estaria formada por material amorfo. Já na região d2, o padrão de difração deixou evidente mais pontos luminosos em forma de anéis, ainda não muito definidos, mas que indicam a presença de material policristalino com cristais de tamanhos maiores, confirmando os resultados de DRX que indicaram cristais de tamanhos maiores para esta amostra em relação aos catalisadores binários.

Na ampliação A1 da figura 36 observou-se partículas com formas um pouco alongadas, com tamanhos acima dos 20 nm (ver setas vermelhas), e uma região, indicada pela seta preta, com forma aparente não definida, ou melhor chamada de região amorfa, como definida pela difração d1. Já na ampliação A2 desta mesma figura, fica evidente a existência de regiões com partículas com formas irregulares não definidas, algumas com formas alongadas com terminações quase esféricas e em outras regiões, simplesmente material sólido sem forma definida, mas não característico de material amorfo.

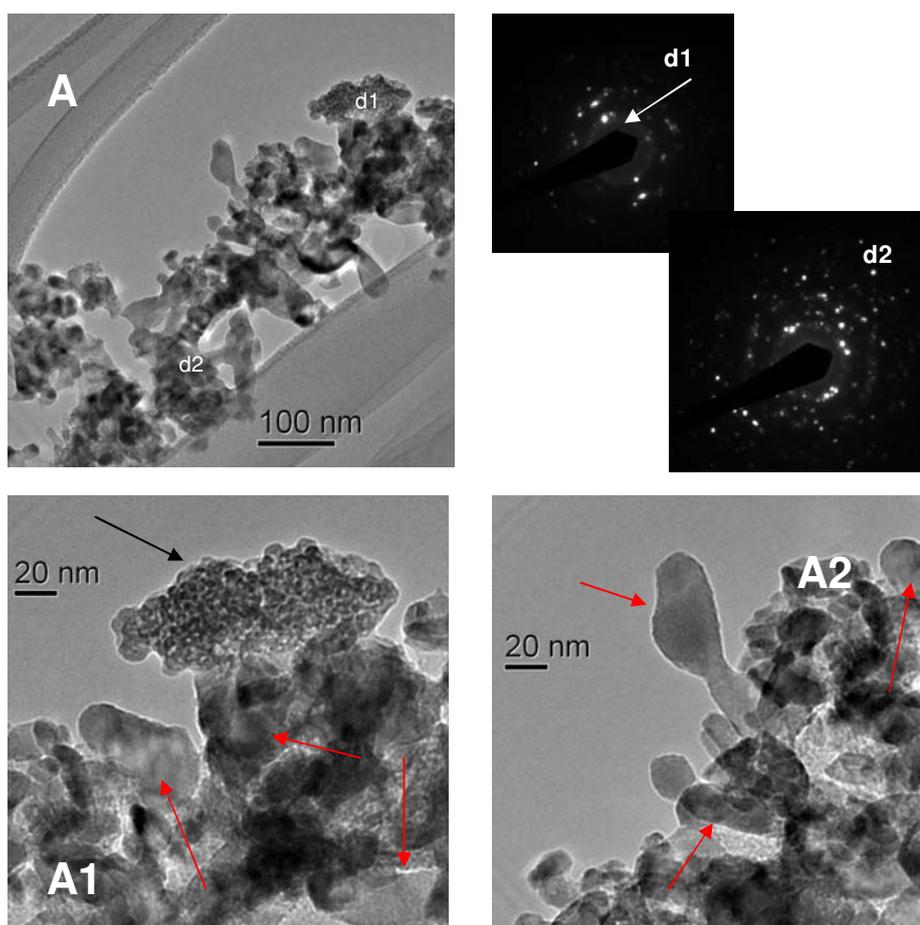


Figura 36 – Micrografias da amostra ternária PH-CZZ-3.

As micrografias da figura 37 mostram um outro conjunto de partículas que formam um aglomerado muito maior, onde a morfologia encontrada apresentou similaridade com as micrografias da figura 36. No entanto, aqui é possível encontrar, também, pequenas partículas de formas mais ou menos definidas, como observadas nos outros catalisadores, morfologias do tipo: quase esféricas, indicadas pelas setas, que se sobrepõem em alguns casos sobre um material sólido sem forma definida. Além disso, observou-se pela morfologia desta amostra a possível existência de poros em torno de 10 a 50 nm, uma vez que a maior parte do material sólido apresenta espaços entre as partículas.

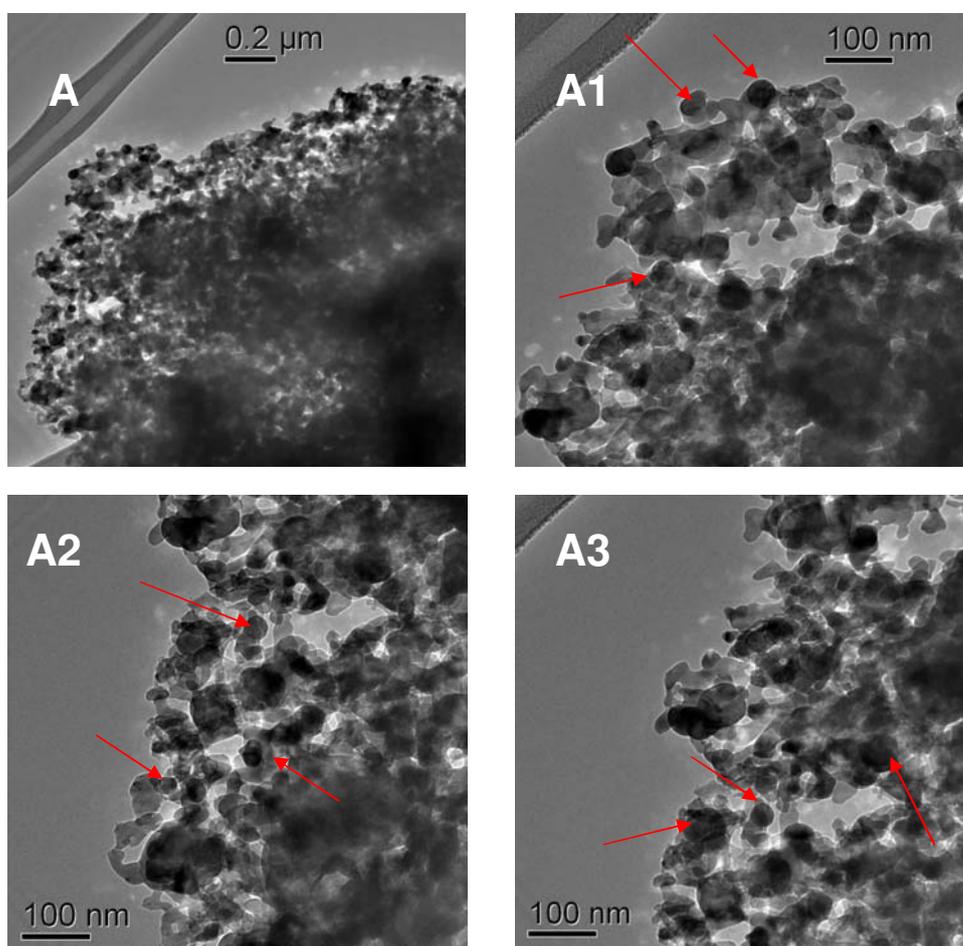


Figura 37 – Micrografias da amostra ternária PH-CZZ-3.

A presença significativa de material amorfo estaria de acordo com os resultados de distribuição de tamanho de poros que mostram uma concentração elevada de poros pequenos que seriam causados por este material amorfo.

As micrografias para o catalisador recém-preparado por precipitação homogênea, **PH-CZ-24**, são mostradas na figura 38. Um aglomerado de

partículas com evidente morfologia do tipo agulha (38A1) e outras sem formas definidas (38A2), foi observado. O padrão de difração apresentou pontos luminosos, indicando que o material é cristalino.

Através de um estudo de microscopia em amostras recém-preparadas baseadas em Cu/Zn feito por Hutchings *et al.* (2002), a fase precursora auricalcita apresentou 2 tipos diferentes de morfologias, a diferentes tempos de envelhecimento. Após 30 minutos de envelhecimento, cristais com formas hexagonais foram formados e, depois de 60 minutos de envelhecimento, a morfologia deste material foi do tipo agulha. Baseado no trabalho desses autores as partículas do tipo agulha encontradas no catalisador PH-CZ-24 recém-preparado corresponderiam à fase precursora auricalcita.

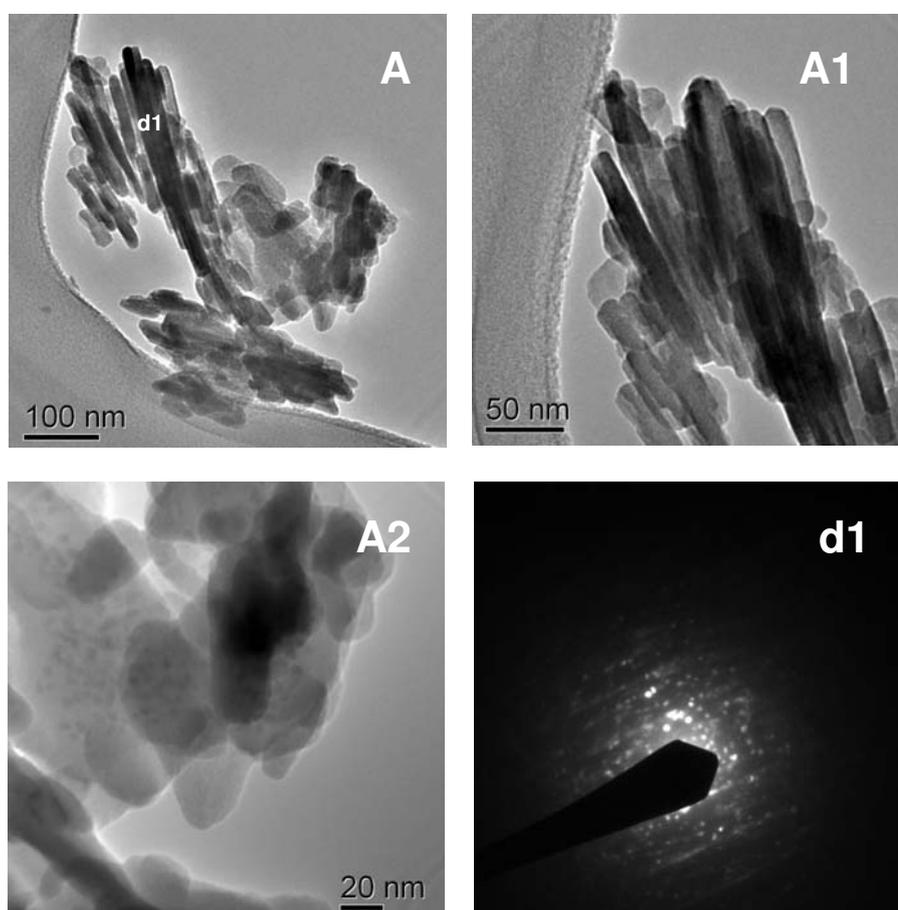


Figura 38 – Micrografias para amostra recém-preparada PH-CZ-24.

As micrografias mostraram que as morfologias variaram com o método de precipitação e com o promotor Zr. De modo geral, as partículas possuem algumas semelhanças com relação à presença de um material aglomerado e ao fato de ser um material policristalino.

Como pode ser observado na figura 38, o precursor apresenta uma morfologia tipo agulha, que após a calcinação seria transformado em partículas com morfologias regulares que corresponderiam às fases oxidadas de Cu e Zn.

Acredita-se que partículas com morfologia tipo agulha encontradas nos catalisadores calcinados (**PS-CZ-a**, **PH-CZ-3** e **PH-CZZ-3**) seriam material remanescente do precursor auricalcita $((\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{16})$ que não foi completamente transformado em CuO e ZnO, concordando com os resultados de ATG, que mostraram que, na temperatura de calcinação utilizada (400 °C), ainda restariam fases precursoras a serem removidas.

4.6. Dessorção termoprogramada de H₂

A técnica de DTP-H₂ foi usada para determinar a área de cobre metálica dos catalisadores binários e ternários, e seus perfis são mostrados nas figuras 39 e 40 e na tabela 11. O eixo das ordenadas representa a corrente do íon (mA) e o das abscissas a temperatura.

A figura 39a mostra os perfis da dessorção termoprogramada para os catalisadores baseados em Cu/Zn e preparados por coprecipitação e precipitação sequencial. O catalisador preparado por coprecipitação chamado de **CP-CZ-a**, apresentou 4 picos de dessorção com temperaturas em torno de 50, 100, 200 e em torno de 300 °C. Os sistemas **CP-CZ-b** e **PS-CZ-a**, desta mesma figura, mostraram três picos de dessorção com temperaturas em torno de 90, 200 e 300 °C. Já o catalisador **PS-CZ-b** mostrou picos de dessorção largos com temperaturas em torno de 50, 150 e 300 °C. A intensidade dos picos nos catalisadores preparados por coprecipitação foi maior que nos feitos por precipitação sequencial. Também foi observado que a intensidade relativa dos picos entre as amostras foi diferente.

Na figura 39b pode-se observar que os catalisadores preparados por precipitação homogênea apresentaram três picos de dessorção para todas as amostras. As temperaturas foram em torno de 90, 230 e 300 °C, para os catalisadores com 1 e 24 horas de envelhecimento (**PH-CZ-1** e **PH-CZ-24**) e 90, 190 e acima de 300 °C para os catalisadores com 3 e 12 horas de envelhecimento (**PH-CZ-1** e **PH-CZ-24**). As intensidades relativas dos picos nestes catalisadores foram semelhantes, mostrando na maioria destes sistemas o primeiro e terceiro pico mais intensos.

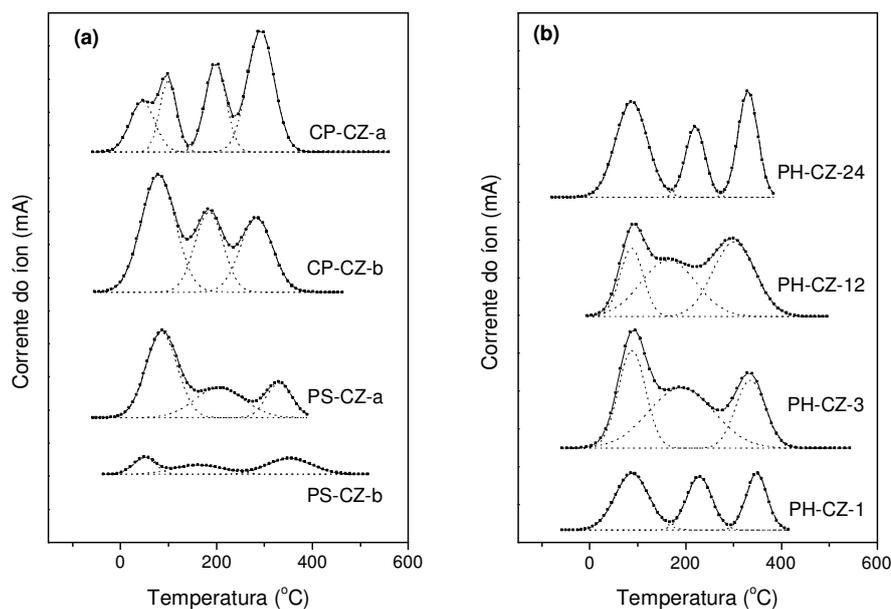


Figura 39 – Perfis da termodessorção programada de hidrogênio para os catalisadores baseados em Cu/Zn preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.

A figura 40a apresenta os perfis de DTP-H₂ para os catalisadores baseados em Zr onde se observou por deconvolução quatro picos de dessorção. Na maioria dos catalisadores o primeiro pico se mostrou menor, com temperatura de dessorção em torno de 50 °C. As temperaturas do segundo e terceiro picos foram em torno de 100 °C e 200 °C, para os catalisadores **CP-CZZ-B-a** e **PH-CZZ-3** e 120 e 230 °C para os catalisadores **CP-CZZ-A-a** e **CP-CZZ-B-b**. O quarto pico apresentou temperaturas de dessorção pouco acima de 300 °C para todos os catalisadores. No catalisador preparado por precipitação homogênea, **PH-CZZ-3**, os picos foram menos intensos e mais largos, principalmente o terceiro e o quarto pico.

Os perfis da dessorção termoprogramada de H₂ dos catalisadores baseados em Y, figura 40b, foram semelhantes, todos apresentaram quatro picos de dessorção. Os dois primeiros picos, muito pouco intensos, mostraram temperaturas de dessorção em torno de 50 e 100 °C, aproximadamente. Já o terceiro e quarto picos, de maior intensidade, mostraram temperaturas de dessorção de 200 e em torno de 300 °C. As temperaturas de dessorção do hidrogênio para os catalisadores com ítrio são semelhantes às apresentadas para o catalisador **CP-CZ-a**, apresentado também nesta figura para fins comparativos.

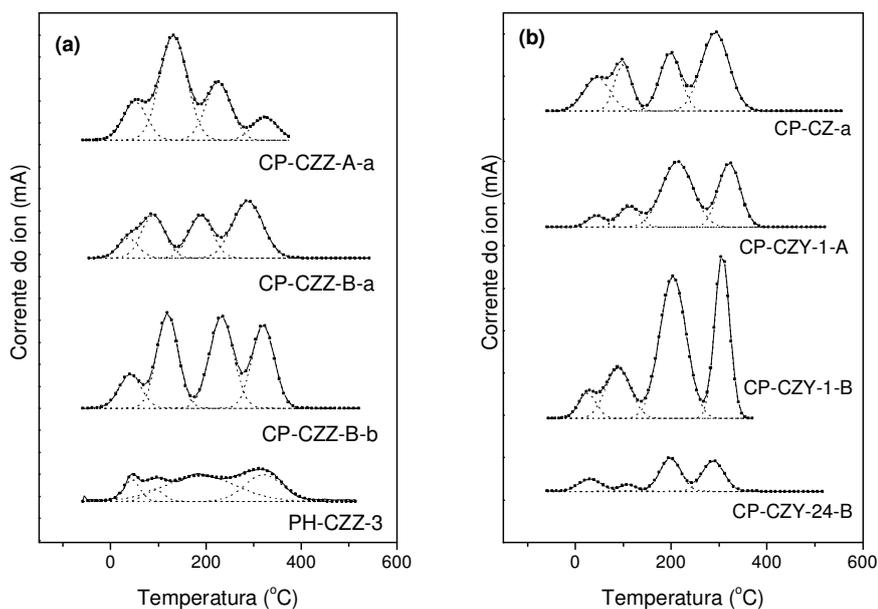


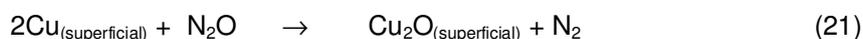
Figura 40 – Perfis da termodessorção programada de hidrogênio para os catalisadores ternários (a) Cu/Zn/Zr e (b) Cu/Zn/Y e o binário CP-CZ-a.

Em todos os sistemas onde foram observados quatro picos de dessorção o primeiro pico, que em geral foi menor, apresentou uma temperatura muito baixa de dessorção (50 °C). Nos catalisadores com três picos de dessorção a temperatura do primeiro pico (90 – 100 °C) coincide com a do segundo pico de dessorção dos catalisadores acima mencionados, com quatro picos. A partir disso, o terceiro e quarto picos de dessorção foram semelhantes para todos os catalisadores, 190 – 230 °C e em torno de 300 °C, demonstrando que existe uma coerência nos perfis acima mostrados.

Não é muito comum encontrar na literatura os perfis de dessorção desta técnica quando é usada para determinar a área de cobre metálica. Usualmente só os valores correspondentes às áreas dos picos calculados que se encontram na literatura. Baseado no trabalho de Arena *et al.* (2009) e nos resultados obtidos pela MET, sugere-se que os três últimos picos de dessorção corresponderiam a diferentes tipos de sítios de cobre metálico. O primeiro pico, em torno de 50 °C, poderia ser atribuído ao hidrogênio fisissorvido, por apresentar uma temperatura muito baixa de dessorção, característico de uma interação física. Os picos com dessorção em torno de 90 – 100 °C e 190 – 230 °C poderiam ser hidrogênio dessorvido de partículas de Cu reduzido com diferentes tamanhos. Já o pico de dessorção com temperatura em torno de 300 °C provavelmente seria causado pela dessorção do hidrogênio do Cu reduzido vindo do CuO mássico.

4.7. Oxidação por N₂O

Conhecer a natureza da fase ativa na reforma a vapor tem sido até hoje uma necessidade para melhorar a atividade catalítica da reforma a vapor do metanol. Muitos métodos têm sido propostos, entre eles a quimissorção de CO, H₂ e a oxidação por N₂O. Mendes *et al.* (1997) e Bond *et al.* (1989) sugeriram a oxidação por N₂O, seguida pela redução por temperatura programada da superfície oxidada. A técnica de oxidação por N₂O está baseada na reação entre o N₂O e a superfície metálica, a qual libera N₂, reação (xi). Catalisadores baseados em cobre são assunto de discussão, particularmente na determinação da área superficial metálica. Tentativas como a quimissorção de CO e H₂ não têm sido completamente satisfatórias, já que a quimissorção é seguida pela oxidação gradual da fase mássica (bulk). A oxidação com N₂O foi sugerida como uma alternativa, no entanto a extensão da oxidação depende da temperatura. Alguns autores sugerem temperaturas entre 90 e 100 °C, na qual se acredita que a oxidação da camada superficial seja completa. Esta faixa de temperatura não foi bem estabelecida, assim como o procedimento usado. Mendes *et al.* (1997) sugeriram um procedimento com redução a temperatura programada, monitorando o consumo de H₂ após a oxidação superficial por N₂O.



Testes iniciais a várias temperaturas, com tempo de oxidação fixo em 90 min, e tempo de oxidação, com temperatura fixa em 90 °C, foram realizados para determinar as condições adequadas, a serem usadas em todos os catalisadores. A temperatura e tempo mais adequados foram 90 °C e 12 horas, conforme pode ser observado nas figuras 41a e 41b. Estas figuras mostram o consumo de H₂ em função da área integrada do pico da redução após previa oxidação com N₂O. Nestes gráficos podem ser observados que a maior área encontrada quando se aumentou a temperatura foi a 90 °C. Da mesma forma, o valor da área integrada parece permanecer constante a partir de 12 horas de oxidação com N₂O, indicando porém, uma estabilidade no processo de oxidação.

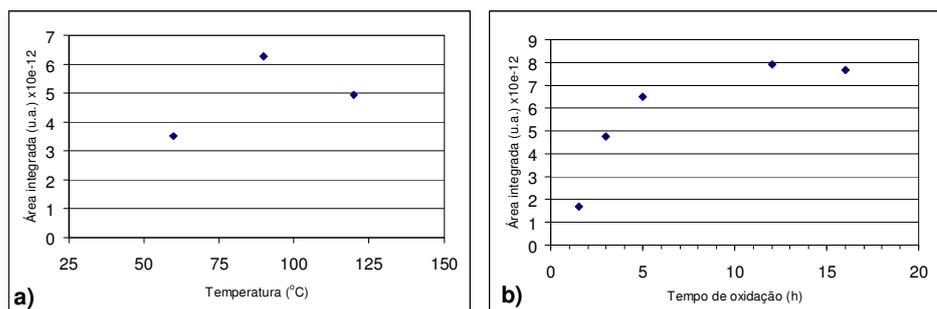


Figura 41 – Variação da área integrada do pico de redução do Cu^{+1} versus (a) temperatura (90 min) e (b) tempo de oxidação (90 °C).

A figura 42 mostra os perfis de redução por N_2O para os catalisadores binários sintetizados por coprecipitação, precipitação sequencial e precipitação homogênea. Para todos os catalisadores foram identificados apenas um pico de consumo de H_2 . Um segundo pico com baixo consumo de H_2 foi identificado na temperatura acima de 350 °C para o catalisador **PS-CZ-a**. O consumo de H_2 para os catalisadores preparados por precipitação homogênea foi maior que para o catalisador **CP-CZ-a** preparado por coprecipitação, o que pode ser observado pelos picos mais largos (figura 42b). O catalisador **PH-CZ-3** também apresentou um segundo pico pouco intenso a temperatura acima de 350 °C, figura 42b. Estes resultados indicam uma maior dispersão metálica nos catalisadores preparados por precipitação homogênea, de acordo com a tabela 11 a seguir.

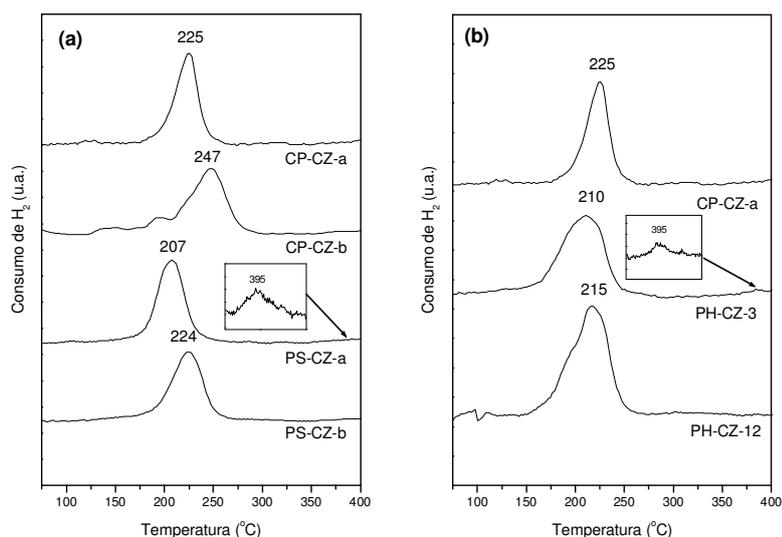


Figura 42 – Perfis de redução por N_2O para os catalisadores binários preparados por (a) coprecipitação, precipitação sequencial e (b) precipitação homogênea.

Os perfis de redução por N_2O mostrados na figura 43a, para os catalisadores ternários baseados em Zr apresentaram um pico de consumo de H_2 para todas as amostras na mesma faixa de temperatura dos catalisadores binários. As amostras **CP-CZZ-A-a** e **CP-CZZ-B-a** apresentaram um segundo pico também a temperatura acima de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

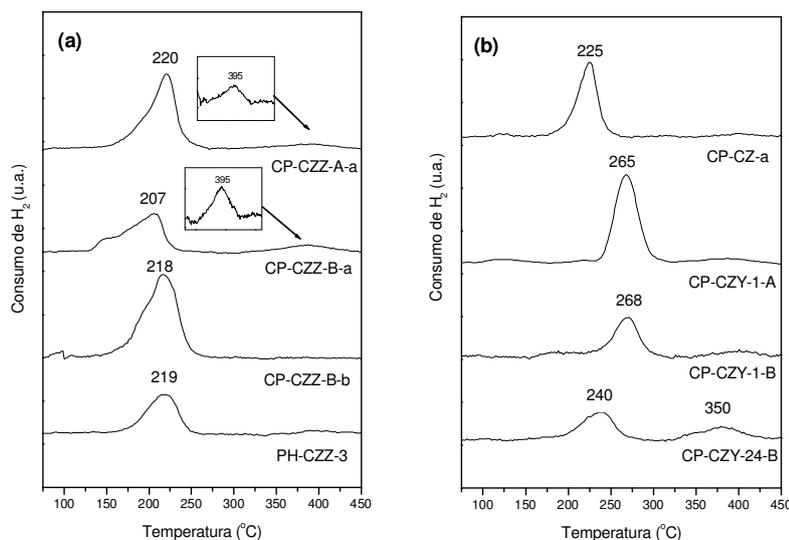


Figura 43 – Perfis de redução por N_2O para catalisadores ternários baseados em (a) Zr e (b) Y.

Para os catalisadores com o promotor Y, figura 43b, foi observado que os picos foram deslocados para uma faixa de temperatura pouco maior que o catalisador binário. O catalisador **CP-CZY-1-A** apresentou pico com intensidade maior que os outros para o mesmo sistema, e no catalisador com 24 horas de envelhecimento foi identificado um segundo pico na temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Baseado no trabalho de Mendes *et al.* (1997), o primeiro pico de redução, observado em todos os catalisadores, foi atribuído à redução da espécie Cu^{+1} , que foi formada após a oxidação com N_2O , como foi encontrada por Giamello *et al.* (1984) e identificada por espectroscopia de reflectância difusa, no trabalho de Mendes *et al.* (1997). O segundo pico, encontrado para alguns catalisadores, provavelmente, seria a redução da espécie Cu^{+2} , Knözinger *et al.* (1992). Nos catalisadores que apresentaram dois picos, o primeiro foi muito maior quando comparado com o segundo. A reação de oxidação de N_2O com o Cu metálico produz espécies Cu^{+1} sobre a superfície do catalisador, como ficou demonstrado no maior consumo de H_2 obtido na redução após a oxidação com N_2O . A espécie

Cu^{+2} acredita-se que seja das subcamadas que não foram reduzidas na primeira redução e que só em temperaturas maiores conseguem ser reduzidas.

A quantificação da área metálica fornecida pelas técnicas de DTP- H_2 e oxidação por N_2O está apresentada na tabela 11, e como pode ser observado os valores das áreas de Cu metálico encontrados com N_2O foram maiores que usando DTP- H_2 . As tendências, em geral, foram mantidas usando as duas técnicas. Estes resultados evidenciam que as diversas técnicas encontradas na literatura não permitem obter valores absolutos precisos, mas são válidas para efeitos de observar tendências entre resultados obtidos pela mesma técnica.

Os catalisadores preparados por coprecipitação apresentaram maior área de Cu metálica que os por precipitação sequencial. Os catalisadores binários preparados por precipitação homogênea apresentaram áreas em geral maiores que os preparados por coprecipitação, confirmando a observação visual dos perfis de dessorção de H_2 encontrados.

Os catalisadores do grupo que têm o promotor Zr apresentaram áreas de Cu metálicas maiores que os catalisadores binários para a amostra que contém menor teor de Zr. Já os catalisadores **CP-CZZ-B-a** e **PH-CZZ-3** obtiveram áreas de cobre metálicas menores que suas respectivas amostras binárias. O catalisador **CP-CZZ-B-b** foi o que apresentou maior área de Cu metálico de todos os catalisadores preparados. Nos catalisadores ternários com Zr, a coprecipitação forneceu catalisadores com maiores áreas metálicas que a precipitação homogênea. Também há uma evidência de que existe um teor ótimo de Zr e a forma como ele é introduzido para promover a maior dispersão do Cu metálico.

Os resultados das áreas de Cu metálicas pela DTP- H_2 para o grupo dos catalisadores contendo ítrio foram inferiores quando comparados com a amostra binária, confirmando que a presença do Y não ajuda a dispersar as partículas metálicas de Cu.

O uso da técnica de oxidação por N_2O não possibilita a determinação dos sítios de Cu como na DTP- H_2 , mas por outro lado a temperatura de 90 °C e a reação de oxidação do Cu metálico a Cu^{+1} por N_2O , poderia garantir que o aparecimento de Cu metálico resultante da segunda redução fosse somente proveniente da monocamada de cobre.

Tabela 11 – Área de Cu superficial metálica obtida pelas técnicas de DTP-H₂ e Oxidação por N₂O

Catalisador	Área Cu metálica DTP-H ₂ (m ² /g _{Cu})	Área Cu metálica Oxi-N ₂ O (m ² /g _{Cu})
CP-CZ-a	9,3	53,3
CP-CZ-b	8,0	35,4
PS-CZ-a	5,3	56,2
PS-CZ-b	3,0	55,3
PH-CZ-1	8,3	-
PH-CZ-3	13,8	91,7
PH-CZ-12	8,1	158,0
PH-CZ-24	11,6	-
CP-CZZ-A-a	17,1	54,8
CP-CZZ-B-a	11,8	48,0
CP-CZZ-B-b	20,7	166,0
PH-CZZ-3	9,9	57,8
CP-CZY-1-A	6,7	68,7
CP-CZY-1-B	10,9	15,9
CP-CZY-24-B	2,8	19,5

Baseado nos resultados poderia-se especular que a técnica de DTP-H₂ indicaria a existência de diferentes tipos de sítios de Cu e que um deles, seria mais ativo na reação em estudo de reforma a vapor do metanol, devido aos seus perfis que apresentaram de 3 a 4 picos. Porém, não se pode garantir que só o cobre foi adsorvido. O que pode-se dizer é que cada técnica tem sua peculiaridade e à medida que se usa se conhece mais dela.

4.8. Espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de metanol e água

Nas figura 44 e 45 são mostrados os espectros na região do infravermelho da adsorção de metanol e água (a 250 °C) sobre os catalisadores reduzidos e evacuados a temperatura ambiente, preparados por coprecipitação, precipitação sequencial e precipitação homogênea. Bandas com comprimento de ondas entre

1000 e 1200 cm^{-1} foram atribuídas a grupos metoxi adsorvidos, provavelmente devido a dois ou mais tipos de grupos metoxi, que na realidade corresponderiam ao estiramento do grupo C-O. Grupos metoxi adsorvidos sobre CuO têm sido encontrados numa faixa ampla de comprimento de onda, o estiramento C-O tem sido encontrado em 1070 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} quando adsorvido sobre o Cu (111). Segundo Vargas (2007) não existem evidências das espécies metoxi-Zn e metoxi-Cu. Acredita-se que os grupos metoxi estariam adsorvidos sobre diferentes tipos de cátions.

Dois tipos de espécies formiato, com bandas de estiramentos assimétricos a 1598 cm^{-1} e outras com estiramentos simétricos em 1377 cm^{-1} , foram encontrados por Vargas, e no presente trabalho o segundo tipo desta espécie foi observado em todas as amostras. As bandas em 1335, 1359 e 1387 cm^{-1} também foram atribuídas a íons formiato, (Turco 2004)). Em geral o comportamento das bandas dos grupos metoxi e formiato são semelhantes, ambas desaparecendo quando submetidas a vácuo sob temperatura de 250 °C.

Segundo Turco (2004), as bandas intensas em 1598, 1392 e 1377 cm^{-1} seriam típicas de íons formiato, sendo atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo O-C-O (1598 cm^{-1}), modo de deformação do grupo CH (1392 cm^{-1}) e estiramento simétrico do grupo O-C-O (1377 cm^{-1}).

As bandas em 1554 e 1578 cm^{-1} foram atribuídas a carbonatos e em 1631, 1635 e 1640 cm^{-1} a bicarbonatos, para formar espécies formiato com bandas em 1598, 1392 e 1377 cm^{-1} .

Os espectros na figura 44a mostram que os catalisadores apresentaram espécies semelhantes com intensidades diferentes. Em 1250 e 1235 cm^{-1} foram identificadas espécies de dioximetileno, que são provavelmente intermediários na conversão de grupos metoxi a formiatos, Turco (2004). O catalisador **PS-CZ-b** apresentou bandas mais intensas entre os catalisadores preparados por coprecipitação e precipitação sequencial. Já na figura 44b, as intensidades das bandas foram semelhantes para os catalisadores preparados por precipitação homogênea, indicando que provavelmente não há influência do tempo de envelhecimento na forma de adsorção das espécies metanol e água na superfície. A banda referente ao bicarbonato foi um pouco mais intensa para o **PH-CZ-1** e menos intensa para o **PH-CZ-3**.

Somente os catalisadores preparados por coprecipitação, principalmente aquele preparado pela modalidade “a”, apresentaram comportamentos diferenciados entre os catalisadores binários.

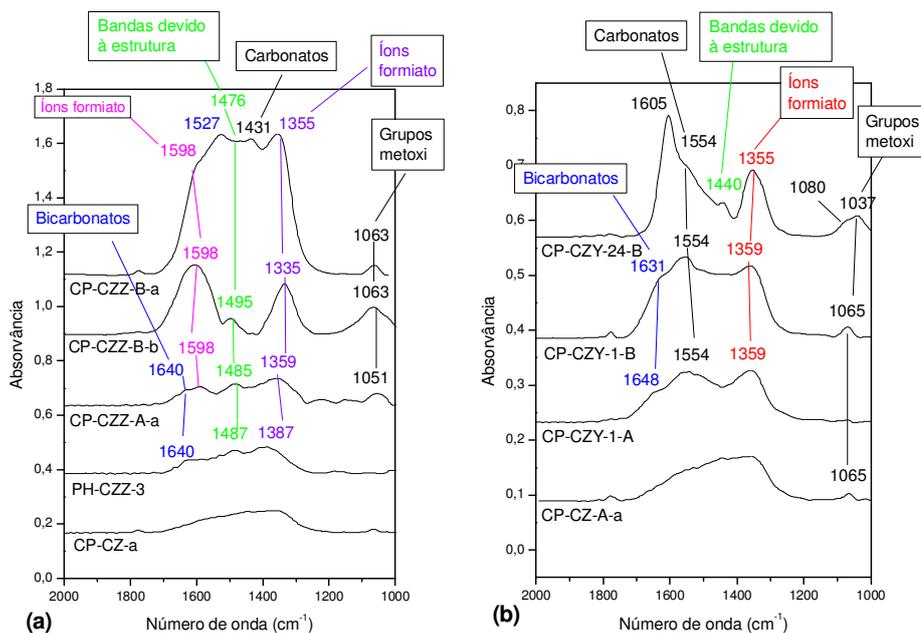


Figura 45 – Espectros na região do infravermelho da adsorção de metanol e água (a 250 °C) sobre os catalisadores baseados em (a) Zr e (b) Y reduzidos e evacuados a T_{amb} .

O fato de se encontrar espécies formiato e metoxi corrobora o encontrado na literatura, onde pode ser visto que estas espécies seriam os intermediários na formação de H_2 na reforma a vapor do metanol. Além disso, a existência de bandas de íons formiato sobre as espécies de cobre oxidadas confirmam que estas espécies também seriam sítios ativos na RVM, confirmando que a água desempenha um papel importante de oxidar as espécies de Cu gerando H_2 , mostrado no mecanismo de reação, item 2.6.

De acordo com o apresentado na revisão bibliográfica, item 2.6, os melhores catalisadores para a RVM seriam aqueles que apresentassem bandas mais intensas das espécies formiato e metoxi, pois sendo eles produtos intermediários da reação aumentariam a conversão e o rendimento. Neste caso, o catalisador **CP-CZZ-B-b** deveria ser o mais ativo, já que apresentou as bandas mais intensas.