

752

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR
ÓXIDO MISTO DE COBRE-ZINCO-ALUMÍNIO, OBTIDO
VIA COMPLEXAÇÃO (PROCESSO CITRATO), PARA A
TRANSFORMAÇÃO DO ETANOL A ACETATO DE ETILA



RUBEM DA CUNHA REIS

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química como
requisito parcial à obten-
ção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Orientador: Dr. José Maria Corrêa Bueno

SÃO CARLOS

1991



DOAÇÃO
DE Cunha
EM 19/3/92
VALOR EST. 2000,00

Clas. T660.2995.722
Cott. R375 pc
e. 2
Tombo 68602

UFSCAR

1.962/92

Reis, Rubem da Cunha.

Preparação e caracterização do catalisador óxi do misto de cobre-zinco-alumínio, obtido via complexação (processo citrato), para a transformação do etanol a acetato de etila. São Carlos, DEQ/UFSCar, 1991.

p. 116

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

1- Caracterização de catalisadores. 1- Título.

À minha mãe Nelly
e a meu falecido pai Mauro

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Maria Corrêa Bueno pela orientação deste trabalho.

Aos departamentos DQ/UFSCar, DEMa/UFSCar e I.F.Q.S.C./USP pela contribuição através de aparelhagem e auxílio de pessoal docente e técnico.

Ao Dr. Jose Arana Varela e Jose Mansur Assaf pelas sugestões dadas no exame de qualificação.

Aos colegas Ernesto Urquieta Gonzalez e Amauri Bueno pela amizade e ajuda prestadas no decorrer deste trabalho.

Aos técnicos Silvio Pomim e Oscar da Silva do DEQ/UFSCar e, Jose Augusto Lopes da Rocha e Jose Geraldo Catarino do IFQSC/USP pela colaboração no decorrer do trabalho.

Aos professores Everaldo Cesar da Costa Araujo, Deovaldo de Moraes Jr., Luis Fernando de Moura e Dr Jose Teixeira Freire pela amizade e amplo apoio prestados no decorrer deste trabalho.

Ao Jose Augusto Gravena e aos colegas Luiz Alexandre Pedro de Freitas e Marcelo Duarte Mabilde pela amizade.

À CIENTEC-RS por ter cedido uma bolsa de estudo de sua cota junto ao MCT/CNPq.

Ao CNPq pela ajuda financeira.

À Gláucia G.G.Costa pela datilografia.

E, enfim, aos colegas e amigos do DEQ/UFSCar que colaboraram de formas diversas no decorrer deste trabalho.

RESUMO

Catalisadores óxidos mistos de cobre, zinco e alumínio, com razões molares $r=\text{Cu}/\text{Zn}=3,0$ e $R=\text{Cu}+\text{Zn}/\text{Al}=1,2$, foram obtidos via complexação por processo citrato. Estudou-se a influência da proporção de ácido cítrico que variou de 0,7 a 1,5 equivalentes de ácido pelo total de equivalentes dos metais e a temperatura de calcinação dos precursores que variou de 400 a 700°C.

Os precursores e óxidos foram caracterizados por IV, ATD, ATG, DR-X, S_{BET} , TPR, S_{Cu} e MEV. Estudou-se a decomposição térmica dos precursores em atmosferas de N_2 e ar. Os difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados apresentaram duas fases cristalinas: CuO e ZnAl_2O_4 . As curvas de TPR mostraram um aumento da segregação da fase CuO com o aumento da temperatura de calcinação.

A atividade catalítica deste sistema foi verificada através da reação de transformação do etanol, variando-se o tempo de contato e a temperatura de reação. Verificou-se que os catalisadores apresentaram diminuição da atividade específica para a formação do acetato de etila com o aumento da segregação do Cu^0 .

ABSTRACT

Cu-Zn-Al mixture oxides catalysts with atomic ratios $r\text{-Cu/Zn}=3,0$ and $R=\text{Cu+Zn/Al}=1,2$ were obtained by means of citric complexing method. The influence of citric acid content was studied varying $P=(\text{eq.citric acid/Eq.metal})$ between 0,7-1,5 and the calcination temperature from 400 to 700°C in the precursors.

Precursors and oxides were characterized by IR, TDA, TGA, XRD, S_{BET} , TPR, S_{Cu} and SEM. The thermal decomposition of the precursors was studied in N_2 and air atmosphere. The X-rays diffractograms of the calcinated oxides presented two crystallite phases: CuO and ZnAl_2O_4 . The TPR curves showed an increment of CuO phase segregation as the calcination temperature was increased.

The catalytic activity of this system was checked through the direct transformation of ethanol varying contact time and reaction temperature. It was verified that the catalysts presented decreasing activity for ethyl acetate when Cu^0 segregation increased.

ÍNDICE DE TABELAS

2.1	Resultados de conversão (X _{ae}) e rendimento em acetato de etila, tempo de contato (W/F) e temperatura de reação (T) para os catalisadores obtidos via impregnação (3).....	5
2.2	Esterificação oxidativa do etanol sobre catalisadores óxidos simples (C ₂ H ₅ OH:O ₂ :N ₂ = 1:1:3. W/F=13,6 g _{cat} .h.mol ⁻¹)(4)	6
2.3	Esterificação oxidativa do etanol sobre catalisadores óxidos binários (C ₂ H ₅ OH:O ₂ :N ₂ = 1:1:3. W/F=13,6 g _{cat} .h.mol ⁻¹)(4)	7
2.4	Composição dos produtos obtidos por passagem do etanol sobre catalisador de CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ a 285°C e 65atm de pressão (7)	9
2.5	Composição metálica dos precursores de Cu-Co-Al (23)	21
2.6	Perdas de peso a faixas de temperatura consecutivas (23)	23
2.7	Parâmetros cinéticos E _a , n, A e K da decomposição de citratos metálicos durante tratamento térmico em atmosferas de ar estática (39).	32
2.8	Obtenção de óxidos mistos, tratamentos consecutivos de decomposição e calcinação dos precursores obtidos por complexação (24).....	32
2.9	Variação do comportamento catalítico com a escolha dos sais metálicos (25)	37
2.10	Variação do comportamento catalítico com a adição de ácido cítrico (25)	39
2.11	Efeito da temperatura de calcinação na atividade catalítica (25)	39
4.1	Diferenças de frequência das vibrações assimétricas e simétricas do grupamento COO ⁻ dos precursores orgânicos	63
4.2	Distâncias interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a 400,550 e 700°C	

	preparados a partir de precursores com $P=0,7$.	79
4.3	Distâncias interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a $400, 550$ e 700°C preparados a partir de precursores com $P=1,1$.	81
4.4	Distâncias interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a $400, 550$ e 700°C preparados a partir de precursores com $P=1,5$.	82
4.5	Área superficial específica total dos óxidos em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ como função da proporção P de ácido cítrico e da temperatura T_c de calcinação.	90
4.6	Distâncias interplanares e intensidades relativas dos catalisadores calcinados a $400, 550$ e 700°C preparados a partir de precursores com $P=1,5$	95
4.7	Comparação entre rendimentos do catalisador coprecipitado (9) e do catalisador obtido por complexação com (W/F) de $18,2 \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $T_R=300^{\circ}\text{C}$	102

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Diferentes métodos de síntese de catalisadores	13
2.2	Curvas de ATD da decomposição de precursores em ar com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$...	22
2.3	Curvas de DTG da decomposição de precursores em ar (23)	23
2.4	Curvas de ATD da decomposição de precursores em N_2 , com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$...	25
2.5	Curvas de DTG da decomposição dos precursores em N_2 (23)	25
2.6	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da decomposição de precursores em N_2 .	26
2.7	Espectros de infra-vermelho da decomposição do precursor E.....	28
2.8	Decomposição de precursores em ar; A: análises por DTG; B: curvas de TPDE (24)	29
2.9	Decomposição do precursor em N_2 ; A: análise por DTG; B: análise por TPDE (24)	30
2.10	Caracterização por DR-X dos óxidos mistos obtidos	33
2.11	Análise por EIV dos óxidos mistos obtidos por complexação	35
3.1	Sistema de complexação com as proporções P de ácido cítrico utilizados e o teor molar dos metais	42
3.2	Sistema de calcinação empregado para obtenção dos óxidos mistos	44
3.3	Reator utilizado para a obtenção dos óxidos mistos e atividade catalítica	46
3.4	Curva de redução dos óxidos para obtenção dos catalisadores (T_R versus tempo)	47
3.5	Diagrama esquemático utilizado para obtenção das curvas de TPR e determinação da área metálica específica	53
3.6	Reator de vidro utilizado para obtenção das	

curvas de TPR	55
3.7 Equipamento para ensaios de atividade	58
4.1 Espectros de absorção na região do infra-vermelho com diferentes proporções P de ácido cítrico	62
4.2 Possível estrutura do precursor com as bandas características dos principais grupamentos (41)	64
4.3 Curvas de ATD em N ₂ e ar dos precursores com diferentes proporções P de ácido cítrico	65
4.4 Curvas de ATG em N ₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=0,7	68
4.5 Curvas de ATG em N ₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=1,1	69
4.6 Curvas de ATG em N ₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=1,5	70
4.7 Decomposição térmica dos precursores em ar ...	72
4.8 Espectros de absorção de infra-vermelho dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C, de precursor preparado com proporção de ácido cítrico P=1,5	74
4.9 Curvas de ATD dos óxidos calcinados nas temperaturas de a) 400°C; b) 550°C e c) 700°C obtidos de precursor com proporção de ácido cítrico P=1,5	75
4.10 Difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursor com proporção de ácido P=0,7	77
4.11 Difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursor com proporção de ácido P=1,1	78
4.12 Difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursor com proporção de ácido P=1,5	80
4.13 Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico P=0,7...	84
4.14 Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico P=1,1...	86

4.15	Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico $P=1,5$..	88
4.16	Micrografia de óxido calcinado a 400°C preparado de precursor com proporção de ácido cítrico $P=1,5$	91
4.17	a) Teor de carbono (%C) dos óxidos X P nas diferentes calcinações (T_c); b) Teor de carbono (%C) dos óxidos X T_c nas diferentes proporções de ácido P	92
4.18	Difratogramas de raios-X dos catalisadores preparados de precursor com proporção de ácido cítrico $P=1,5$	93
4.19	Curvas de seletividade ($S(\%)$) dos produtos de reação como função da conversão do etanol ($X_e(\%)$) em catalisadores calcinados a 400°C	97
4.20	Curvas de rendimento ($X(\%)$) dos produtos de reação como função do tempo de contato (W/F) em catalisadores calcinados a 550°C	99
4.21	Curvas de rendimento ($X(\%)$) dos produtos de reação como função do tempo de contato (W/F) em catalisadores calcinados a 700°C	99
4.22	Curvas de rendimento ($X(\%)$) dos produtos de reação como função da temperatura de calcinação (T_c) nas temperaturas de reação (T_R) de: A= 300°C , B= 280°C e C= 260°C , com $(W/F)=18,2 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ (--- (acetaldéido), --- (acetato de etila);(m.e.c.)).....	101

SÍMBOLOS E NOMECLATURAS

A_I , a	área de intergação
A_{cal}	área de calibração por min
A_p	área de proteção da molécula de N_2 adsorvido
B	largura do pico de difração na meia altura
b	achatamento instrumental
C	constante para eq. de BET
C_E	composição molar do etanol no efluente da reação
C_i	composição molar do produto i no efluente da reação
$\frac{dT}{dt}$	taxa de aquecimento ($^{\circ}C.min^{-1}$)
K	constante de proporcionalidade
L	tamanho médio de cristal de Cu (Å)
M, m	massa de amostra (g)
$M_{(II)}$	metal bivalente
$M_{(III)}$	metal trivalente
N_a	nº de Avogrado
P	proporção de ácido cítrico em eq. ácido por total de eq. de metais
p/p_o	pressão relativa do nitrogênio nas condições de ensaio de BET
P_{amb}	pressão ambiente (mmHg)
P_w	pressão de vapor d'água a T_{amb} (mmHg)
R	razão molar $\frac{Cu+Zn}{Al}$ ou $\frac{Cu+Co}{Al}$
R_{ae}	rendimento em acetato de etila
r	razão molar $\frac{Cu}{Zn}$ ou $\frac{Cu}{Co}$
S_{BET}	área superficial específica total ($m^2.g^{-1}$)
S_{Cu}	área superficial específica metálica (ou de Cu) ($m^2.g^{-1}$)
S_i	seletividade no produto i
T	temperatura em $^{\circ}C$
T_{amb}	temperatura ambiente em ($^{\circ}C$)
T_c	temperatura de calcinação ($^{\circ}C$)

T_R	temperatura de redução ($^{\circ}\text{C}$)
t	tempo de fluxo no bolhômetro (s)
V	volume de N_2 adsorvido (cm^3)
V^*	volume molar de N_2 para monocamada ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
V_m	volume de N_2 para cobrir monocamada (cm^3)
X_{ae}	conversão em acetato de etila
X_e	conversão do etanol
X_i	rendimento no produto i
y_{H_2}	fração molar de hidrogênio
W/F	tempo de contato em $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$
gregos:	
β	$B^2 - b^2$
θ	ângulo de difração ($^{\circ}$)
λ	comprimento de onda (cm)
ν_E	coeficiente estequiométrico do etanol
ν_i	coeficiente estequiométrico do produto i

ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE DE TABELAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	ix
1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1- Esterificação direta do etanol	4
2.2- Mecanismo	10
2.3- Preparação de catalisadores à base de óxidos mistos do tipo $M_{(II)}O:M_{(III)}_2O_3$, onde $M_{(II)} = Cu, Zn, Co$ e $M_{(III)} = Cr, Al$	11
2.3.1- O precursor hidratado	12
2.3.1.1- O precursor obtido pelo método de coprecipitação	14
2.3.1.2- O precursor obtido por complexação	15
2.3.2- A decomposição do precursor	16
2.3.3- A ativação do catalisador	17
2.3.4- Comparação entre os métodos de coprecipitação e de complexação	17
2.4- O sistema $M_{(II)}O:M_{(III)}_2O_3$ onde $M_{(II)} = Cu, Zn, Co$ e $M_{(III)} = Cr, Al$	18
2.4.1- Considerações iniciais	18
2.4.2- O catalisador de $Cu:ZnO:Al_2O_3$	18
2.4.3- Preparação de precursores pelo método de complexação	19
2.4.4- Precursores obtidos via método de complexação	20
2.4.5- Precursores obtidos pelo método de complexação decompostos	31
2.4.6- Efeitos de parâmetros de preparação na atividade catalítica de sistemas preparados pelo método de complexação	36

3- MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1- Reagentes utilizados	40
3.2- Obtenção dos precursores	40
3.2.1- O procedimento do método de complexação ...	41
3.2.2 Secagem do concentrado viscoso	43
3.3- Obtenção do óxido final	43
3.4- Técnicas para caracterização dos precursores óxidos e catalisadores	45
3.4.1- Difração de raios-X (DR-X)	45
3.4.1.1- Determinação do tamanho médio dos cris- tais de cobre	48
3.4.2- Área superficial específica total (S_{BET}) ..	49
3.4.3- Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (EIV)	50
3.4.4- Análises térmica diferencial (ATD) e termo- gravimétrica (ATG)	51
3.4.5- Redução com temperatura programada (TPR) ..	52
3.4.6- Área superficial específica metálica (S_{CU}).	54
3.4.7- Microscopia eletrônica de varredura	57
3.4.8- Ensaios de atividade catalítica	57
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1- A obtenção dos precursores pelo método de complexação	60
4.2- Espectros de absorção na região do infra-ver- melho (EIV) de precursores	60
4.3- Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termo-gravimétrica (ATG) de precursores ...	64
4.4- A obtenção dos óxidos mistos pela decompo- sição térmica de precursores obtidos pelo método de complexação	71
4.5- Espectros de absorção na região do infra-ver- melho (EIV) dos óxidos	73
4.6- Análise térmica diferencial (ATD) dos óxidos.	74
4.7- Difração de raios-X (DR-X) dos óxidos	76
4.8- Curvas de termo-redução programada (TPR)	83
4.9- Área superficial específica total dos óxidos (S_{BET})	89

4.10- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)...	90
4.11- Teor de carbono (%C).....	90
4.12- Difração de raios-X (DR-X) dos catalisadores	91
4.13- Área superficial específica de cobre (S_{Cu}) e tamanho médio de cristal de cobre (L_{Cu}) dos catalisadores	94
4.14- Resultados de atividade catalítica	95
4.14.1- Considerações iniciais	95
4.14.2- A transformação do etanol	96
4.14.3- Influência da temperatura de calcinação...	98
4.14.4- Comparação com o catalisador coprecipitado	102
5- CONCLUSÕES	104
6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
BIBLIOGRAFIA	107
ANEXO A	113
ANEXO B	115

1 - INTRODUÇÃO

Os catalisadores de $\text{Cu:ZnO:Al}_2\text{O}_3$ são utilizados industrialmente nas reações de síntese de metanol e alto-álcoois a partir de CO e H_2 (17-21).

As propriedades catalíticas deste sistema são extremamente dependentes das condições de obtenção dos precursores, podendo ser decisivas nas características do catalisador final (13).

Dentre os vários métodos de obtenção de catalisadores óxidos destacam-se a coprecipitação e a complexação (13).

As propriedades dos óxidos mistos e catalisadores de $\text{Cu:ZnO:Al}_2\text{O}_3$ têm sido bastante estudadas para os precursores obtidos via coprecipitação (19-21). A homogeneidade dos precursores obtidos por este procedimento depende fortemente da composição dos íons metálicos (Cu-Zn-Al) (19). Os precursores obtidos por complexação dos sais metálicos com poliácidos (ou poliálcoois) orgânicos são sempre homogêneos, independentemente da composição dos íons metálicos. (15, 36).

Quanto à obtenção de óxidos mistos a partir de precursores preparados via complexação, tem sido bastante estudada para materiais cerâmicos com aplicações em eletrônica (15).

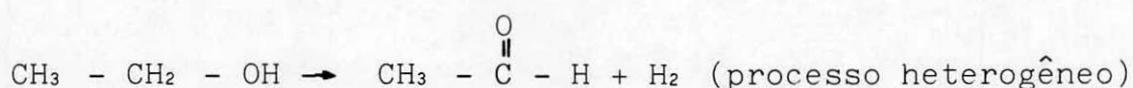
Até o início deste trabalho, foram apresentadas poucas contribuições para o estudo dos catalisadores de $\text{Cu:ZnO:Al}_2\text{O}_3$, obtidos via complexação, e visam apenas a síntese e caracterização do precursor.

Assim sendo, este trabalho, além de investigar as características físico-químicas dos catalisadores de $\text{Cu:ZnO:Al}_2\text{O}_3$ obtidos via complexação, visa também caracterizar a sua atividade catalítica para a

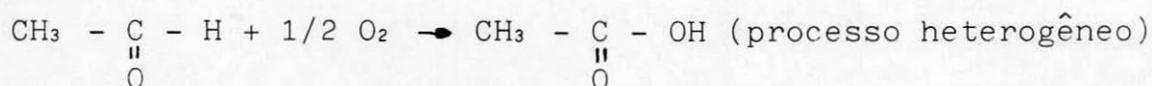
transformação direta do etanol a acetato de etila em várias condições de reação (temperatura de reação e tempo de residência).

O processo atual de fabricação de acetato de etila é realizado industrialmente em três etapas:

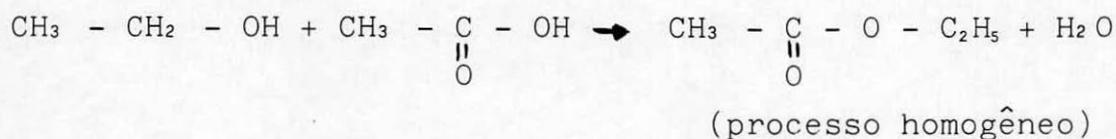
a) 1ª etapa:



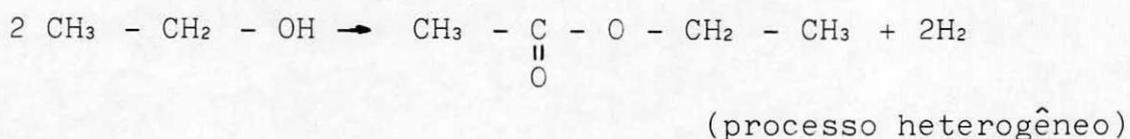
b) 2ª etapa:



c) 3ª etapa:



A transformação direta do etanol a acetato de etila que é representada como se segue:



é um processo alternativo bastante interessante. Há uma redução dos equipamentos, comparado ao processo atual, além de possibilitar a geração de compostos oxigenados como sub-produtos (acetona, M.E.C., éter).

Combinando estas informações, este trabalho versa sobre a transformação direta do etanol a acetato de etila sobre catalisadores óxidos de Cu-Zn-Al obtidos via complexação. O mesmo terá como objetivos principais:

- preparação e caracterização do catalisador

Óxido de Cu-Zn-Al obtido via complexação;

- variação da proporção do poliácido orgânico utilizado como agente complexante (ácido cítrico) e sua influência na decomposição térmica do precursor ao óxido;

- variação das condições de decomposição e sua influência nas propriedades físico-químicas do catalisador.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Esterificação direta do etanol

MOURE, G.T. (1) apresenta uma compilação de trabalhos de 1929 a 1972. Os primeiros estudos tinham natureza exploratória. Posteriormente, o cobre já apareceria como elemento ativo para esta reação. A adição de promotores de cobre para esta reação como U, Th, Zr, etc. foram também motivo de investigação. Os últimos trabalhos deste período acrescentaram também a preocupação com a otimização dos catalisadores com as condições de reação (pressão e temperatura).

KUNUGI, T. et alii (2) estudaram a formação de ésteres a partir de álcoois saturados em fase vapor sobre catalisador de paládio metálico suportado em carvão ativo. Os resultados mostraram que o aldeído foi produzido no estágio inicial da oxidação e o éster foi formado por oxidação desse aldeído e do álcool remanescente. Neste estudo, a seletividade em acetato de etila e conversão do etanol foram de 96,5% e 30%, respectivamente.

MOURE, G.T. e CIOLA, R. (3) testaram dois tipos de catalisadores para o estudo da desidrogenação e esterificação do etanol em ausência de ácido:

- Cu-Co-Cr₂O₃/celite contendo ou não Th ou U como promotores;

- Cu-Zn-Cr₂O₃ suportado em alumina ácida ou básica.

Os catalisadores foram obtidos por impregnação dos suportes com soluções dos elementos ativos, mostrando-se pouco ativos para o acetato de etila. Os melhores rendimentos foram a 200 °C e o catalisador contendo urânio foi o mais seletivo para a esterificação do etanol. Combinando temperatura e tempo

de contato, os melhores resultados estão apresentados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Resultados de conversão (Xae) e rendimento (Rae) em acetato de etila, tempo de contato (W/F) e temperatura de reação (T) para os catalisadores obtidos via impregnação (3).

Catalisador	Xae(%)	Rae(%)	W/F ($g_{\text{cat}} \cdot h \cdot \text{mol}^{-1}$)	T($^{\circ}\text{C}$)
Cu-Co-Cr ₂ O ₃ /celite	2,57	5,71	156	200
Cu-Co-Cr ₂ O ₃ -U/celite	2,41	14,06	156	200
Cu-Co-Cr ₂ O ₃ -Th/celite	18,14	62,56	278	225
Cu-Zn-Cr ₂ O ₃ /alumina ácida	15,96	33,30	226	250
Cu-Zn-Cr ₂ O ₃ /alumina básica	35,45	47,71	226	275

WANG, L. et alii (4) estudaram a esterificação oxidativa do etanol sobre vários catalisadores óxidos. O acetaldeído foi formado por desidrogenação oxidativa e reagido com o etanol remanescente e oxigênio para produzir o éster. Os óxidos simples foram preparados por calcinação de seus correspondentes sais nítricos ou amoníacos, ou foram utilizados óxidos comerciais. Os óxidos binários foram preparados por mistura de seus correspondentes sais ou óxidos comerciais em água seguido por agitação e evaporação. O material obtido foi secado por uma noite numa temperatura de 110^oC e, então, calcinados em ar a 550^oC por 5 horas. Nas tabelas 2.2 e 2.3 estão apresentados os resultados dos testes de atividade sobre vários catalisadores óxidos simples e binários respectivamente.

SIVARAJ, C. e KANTA RAO, P. (5) estudaram a caracterização e a transformação do etanol sobre catalisadores de Cu:Al₂O₃. Estes catalisadores mostraram altas áreas metálicas de cobre (308 a 108 m²/g)

Tabela 2.2 - Esterificação oxidativa do etanol sobre catalisadores
 óxidos simples ($C_2H_5OH:O_2:N_2 = 1:1:3$, $W/F = 13,6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$) (4)

Catalisador	$T_R (^{\circ}\text{C})$	Xet(%)	Seletividade (%)			Rae(%)
			CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{O}_5$	$\text{CO}+\text{CO}_2$	
Bi_2O_3	350	40,1	63,8	16,0	11,3	6,4
	500	22,5	72,9	20,9	5,0	4,7
MoO_3	350	96,1	59,5	11,9	18,6	11,4
	300	75,3	89,3	4,0	0,7	3,0
SbO_4	350	32,4	96,6	1,6	0,0	0,5
	250	90,0	50,7	11,7	32,5	10,5
SnO_2	350	82,3	66,2	6,5	20,3	5,4
	250	20,7	84,2	9,3	0,0	1,9
ZnO	350	30,5	98,6	0,9	0,0	0,3
	450	68,4	61,9	7,0	27,8	4,8
V_2O_5	350	94,0	65,4	2,9	18,6	2,7
	250	95,0	81,2	3,5	12,2	3,4
CeO_2	350	68,2	13,5	1,1	75,0	0,7
	200	10,3	66,9	12,1	6,4	1,3
TiO_2	350	53,7	80,0	3,5	9,0	1,9
	400	81,5	54,4	2,1	34,9	1,7
MnO_2	350	76,8	56,7	1,0	35,5	0,8
	300	54,1	79,0	2,3	12,7	1,3
Cr_2O_3	350	95,6	73,0	0,6	25,2	0,5
	250	69,9	89,0	1,0	8,9	0,7

determinadas pela decomposição de N_2O a 90°C . A seletividade para o acetato de etila variou de 0,2 a 7,0%, dependendo do conteúdo de cobre no catalisador, e correlacionou-se bem com a área metálica de cobre.

NAKAJIMA, T. et alii (6), trabalhando com a conversão do etanol a acetona sobre catalisadores de $\text{CaO}:\text{ZnO}$ encontraram acetato de etila. Segundo estes pesquisadores o acetato de etila não é formado diretamente do acetaldeído e, sim, por uma reação lateral.

Tabela 2.3. Esterificação oxidativa do etanol sobre catalisadores óxidos binários ($C_2H_5OH:O_2:N_2 = 1:1:3$, $W/F = 13,6$ gcat. $h^{-1} \cdot mol^{-1}$) (4)

Catalisador	$T_R(^{\circ}C)$	Xet(%)	Seletividade(%)			Rae(%)
			CH_3CHO	$CH_3COOC_2H_5$	$CO+CO_2$	
MoO ₃ -SbO ₄ (Mo:Sb=1:1)	350	99,7	79,5	9,0	5,3	9,0
	300	86,3	67,0	29,4	0,7	25,3
MoO ₃ -Bi ₂ O ₃ (Mo:Bi=1:1)	350	94,1	66,2	10,9	17,8	10,3
	400	99,9	44,8	13,1	31,3	13,1
SbO ₄ -Fe ₂ O ₃ (Sb:Fe=2:1)	350	60,4	86,0	3,1	7,2	1,9
	400	87,7	52,2	9,9	34,3	8,7
MoO ₃ :V ₂ O ₅ (Mo:V=1:1)	350 ^a	97,8	59,5	0,4	26,2	0,4
	280	89,6	77,0	9,0	6,0	8,0
Bi ₂ O ₃ -CeO ₂ (Bi:Ce=1:1)	350 ^b	54,8	31,7	1,7	24,8	0,9
	300	49,9	38,0	3,9	36,6	1,9
Bi ₂ O ₃ -V ₂ O ₅ (Bi:V=1:1)	350	98,5	81,4	0,6	14,0	0,6
	250	60,7	91,4	6,3	1,2	3,8

a) seletividade em ácido acético = 10%

b) seletividade em acetona = 40%

ELLIOT, D.J. e PENELLA, F. (7) estudaram as reações de álcoois lineares sobre catalisador de CuO:ZnO:Al₂O₃ sob nitrogênio (N₂) e sob monóxido de carbono (CO) a 285^oC e 65atm. Os principais produtos para álcoois com n-átomos de carbono foram ésteres com 2n átomos de carbono, cetonas com 2n átomos de carbono e cetonas com 2n-1 átomos de carbono. Sob nitrogênio os ésteres predominaram, mas sob 65atm de CO, os principais produtos de condensação foram cetonas com 2n átomos de carbono. O catalisador utilizado neste estudo foi um sistema Cu:Zn:Al=1,:1:0,3, CuO=43,2%, comercial, obtido pela I.C.I. (Imperial Company Industries) utilizado na síntese do metanol. Na tabela 2.4 estão apresentados os resultados obtidos por estes autores por passagem de etanol sobre o catalisador, utilizando nitrogênio ou monóxido de

carbono como gases de arraste a 285°C e 65 atm.

O aumento da síntese de cetonas, pelo monóxido de carbono é atribuído às modificações da superfície catalítica que aumenta a reação de condensação aldólica. Essas modificações são produzidas pela reação do monóxido de carbono com o catalisador. Nessa reação o oxigênio é removido da superfície do catalisador e o CO é oxidado a CO₂. O catalisador é reduzido e, portanto, sua basicidade aumenta. Como consequência, sítios adicionais na superfície tornam-se capazes de remover um próton do hidrogênio ativo do componente da condensação aldólica. É o aumento da disponibilidade dos sítios aceptores de prótons e, provavelmente, sua mobilidade na superfície que sejam responsáveis pelo aumento geral no rendimento dos produtos de condensação aldólica que foram observados neste trabalho quando as reações foram realizadas à atmosfera de CO.

COELHO, M.G. e BUENO, J.M.C. (8) estudaram catalisadores de Cu:Zn:Cr coprecipitados para transformação do etanol. Os precursores e catalisadores foram caracterizados por medidas de área superficial específica total, área metálica, por quimissorção de N₂O no Cu, análises termo-diferencial e de termo-redução diferencial e espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho. Os resultados evidenciam que os óxidos (T_c=400°C) com relação molar $\alpha \leq 0,48$, apresentam-se em uma estrutura amorfa aos raios-X e contém íons carbonatos residuais. Os íons cobre no catalisador de Cu-Zn-Cr promovem a formação do acetaldeído, metil-edil-cetona e acetato de etila, com alto rendimento nestes solventes.

BUENO, A. e BUENO, J.M.C. (9) também trabalhando com catalisadores mistos, estudaram o sistema Cu-Zn-Al coprecipitado para transformação do etanol. Os precursores deste sistema apresentaram-se com uma

Tabela 2.4. Composição dos produtos obtidos por passagem do etanol sobre catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a 285°C e 65atm de pressão (7)

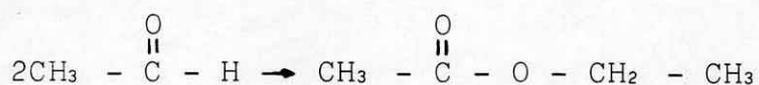
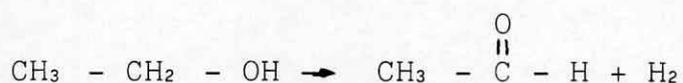
gás de arraste	N_2	CO
alimentação de etanol (mmol)	131,0	148,0
conversão (%)	80,0	96,0
composição do líquido (mmol)		
metanol	0,7	14,1
etanol	25,9	5,7
acetaldeído	2,9	0,2
acetato de etila	28,2	1,4
acetona	1,6	0,2
butanona	1,9	2,0
1-butanol	0,3	1,2
1-propanol	0,1	1,2
2-metil-1-propanol	0,0	2,2
3-metil-2-butanona	0,0	1,3
2-pentanona	0,6	1,9
C_6 cetonas	1,5	9,0
C_7 - C_9 cetonas	0,0	11,7
água	6,6	0,5

estrutura tipo hidrotalcita. Os óxidos obtidos a 400 e 600 °C apresentaram uma estrutura amorfa aos raios-X, com íons carbonatos residuais. Após redução, os óxidos obtidos pela decomposição térmica de precursores tipo hidrotalcita, levaram a formação de cristais de Cu^0 de pequeno tamanho (aprox. 30 Å). Assim como no trabalho anterior (8), os íons Cu^{2+} promovem a formação de acetaldeído, metil-etil-cetona e acetato de etila e a conversão de etanol é influenciada pela dispersão do Cu^0 na superfície do catalisador.

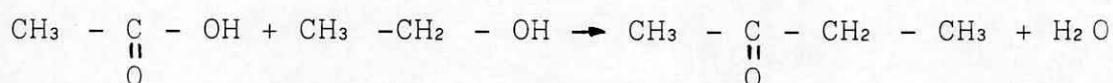
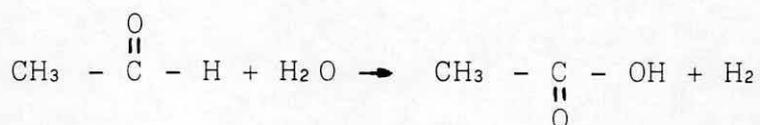
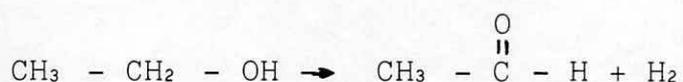
2.2 - Mecanismo

Quanto ao mecanismo de formação do acetato de etila a partir do etanol tem-se apenas alguns estudos que procuram esclarecer as reações que ocorrem na superfície catalítica e que dão origem ao éster. Estes estudos são descritos a seguir.

DOLGOV, D.N. et alii (10) sugeriram uma reação de TISHENKO:



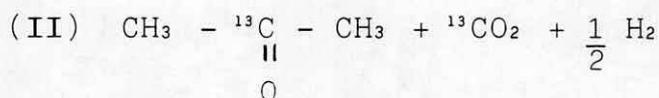
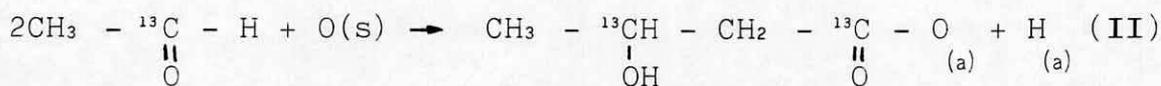
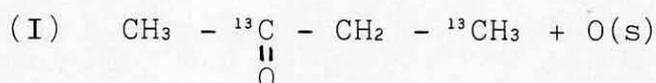
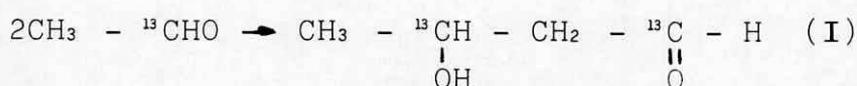
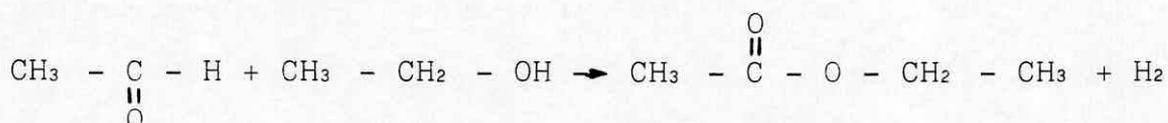
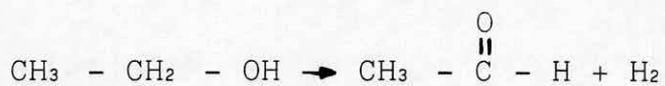
LEL'CHUCK, S.L. et alii (11) propuseram as seguintes transformações:



CIOLA, R. (12), estudando catalisadores a base de cobre, obteve evidências que na esterificação do etanol ocorrem as reações propostas por LEL'CHUCK et alii, já descritas.

ELLIOT, D.J. e PENELLA, F. (7) realizando estudos da reação de álcoois primários sobre o catalisador de $\text{Cu}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ propuseram as seguintes rotas reacionais para obtenção dos quatro principais produtos de reação encontrados nesta dissertação, sendo

que para melhor elucidação da natureza dessas reações, particularmente aquelas que conduziam à formação de cetonas, os experimentos foram realizados à pressão atmosférica com marcação do ^{13}C no etanol e CO:



sendo: (a):espécies adsorvidas;

O(s): oxigênio natural.

Nenhuma evidência foi encontrada por estes autores de que o carbono do CO tenha sido incorporado em algum destes produtos.

2.3 - Preparação de catalisadores a base de óxidos mistos do tipo $\text{M}(\text{II})\text{O}:\text{M}(\text{III})_2\text{O}_3$, onde $\text{M}(\text{II})=\text{Cu},\text{Zn},\text{Co}$ e $\text{M}(\text{III})=\text{Cr},\text{Al}$.

Um catalisador é o resultado de uma síntese bastante complexa compreendendo métodos com muitas etapas elementares. Estas etapas precisam conduzir para um estado com as seguintes características:

- estrutura definida;
- textura;

- composição superficial e do seio do catalisador definidas;
- estado de oxidação dos metais que participam do catalisador.

Isto implica a fixação e o controle dos principais parâmetros de cada etapa elementar e a sistemática caracterização de todos os precursores intermediários.

A figura 2.1 mostra os principais métodos existentes e a seqüência de operações que leva ao catalisador pronto para uso (COURTY, P. et alii, (13)).

Durante estas etapas elementares, importantes modificações ocorrem no sólido. No caso de catalisadores suportados os fenômenos que ocorrem durante a impregnação, secagem e ativação térmica, podem mudar a associação e a composição metálica, a homogeneidade e a dispersão, mas a textura e a estrutura do suporte é raramente modificada. No caso de catalisadores com óxidos mistos a evolução é mais complexa e todas estas propriedades podem mudar simultaneamente (13).

2.3.1 - O precursor hidratado

Segundo COURTY, P. et alii (13) o precursor hidratado deve ter as seguintes características:

- a) proporção relativa de agentes ativos similar a do catalisador final;
- b) homogeneidade;
- c) durante a decomposição, deve manter a homogeneidade e permitir a produção dos agentes ativos no estado ótimo de óxido-redução e dispersão.

Existem dois modos de se obter estas características:

- separação de uma fase sólida dentro de uma

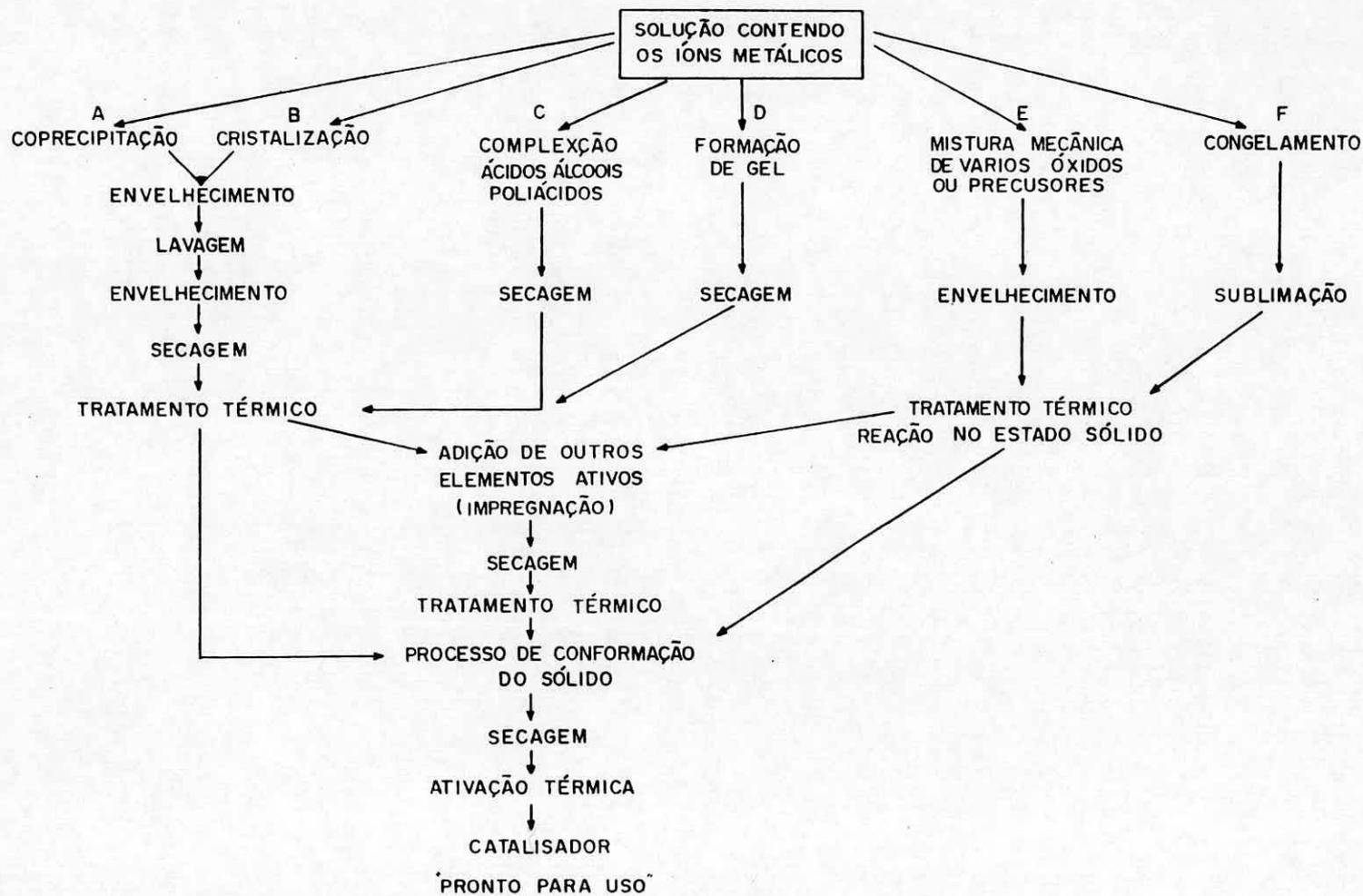


Figura 2.1. Diferentes métodos de síntese de catalisadores

fase líquida (reação descontínua heterogênea); ex.: método de coprecipitação;

- transformação contínua de uma solução em um precursor sólido hidratado (reação contínua homogênea); ex.: métodos de complexação e gelificação.

2.3.1.1 - O precursor obtido pelo método de coprecipitação

A coprecipitação consiste de uma precipitação simultânea de compostos metálicos dentro de uma solução aquosa.

Os precipitados podem ser bastante diferentes em função das suas características morfológicas, texturais e estruturais. Entretanto, podem ser descritos dois casos extremos: os precipitados cristalinos e os precipitados amorfos.

Os precipitados cristalinos possuem uma estequiometria rigidamente definida.

Já os precipitados amorfos possuem uma composição flexível e são instáveis ou metaestáveis, dependendo das condições de preparação.

Muitos coprecipitados são intermediários entre estas duas categorias podendo ser mais amorfo ou mais cristalino.

A morfologia, textura, homogeneidade e estrutura de um coprecipitado dependem de muitos parâmetros. Dentre eles, o mais importante é a supersaturação, a qual influi nas seguintes etapas de formação do coprecipitado: germinação, crescimento das partículas, além do seu tamanho e estrutura.

A supersaturação, que é definida pela razão da concentração analítica de um íon em solução e a concentração de saturação do mesmo, avaliadas

à mesma temperatura, é influenciada diretamente pela concentração, proporção dos íons metálicos, pH e temperatura de coprecipitação. Estas variáveis estão também intimamente relacionadas com o procedimento experimental de coprecipitação (13).

Do ponto de vista prático na coprecipitação são a natureza e a proporção dos sais metálicos de partida, pH, temperatura, tempo para realização do ensaio e velocidade de agitação durante a mistura de reagentes.

2.3.1.2 - O precursor obtido por complexação

PARIS, J. e PARIS, R. (14) propuseram um método para obtenção de precursores que consistia em preparar um sal cristalizado complexo (por exemplo: $Mg(NH_4)|Al_x(Cr_{(1-x)}(C_2O_4)_3|_2nH_2O)$) a ser decomposto a temperaturas moderadas. Ele foi estendido a outros sais complexos como os tartaratos e citratos. Salvo em certos casos de elementos próximos quimicamente e notadamente de mesma valência, os sais complexos associam os diversos metais segundo uma estequiometria rígida, imposta por sua fórmula. Por esta razão eles não permitem nenhuma dopagem. Por outro lado, a precipitação e a evaporação utilizada para obter o sal cristalizado não garantem sua homogeneidade que é prejudicial à qualidade do óxido que ele deve formar.

COURTY, P. et alii (15) utilizaram uma variação do procedimento proposto pelos outros autores acima. Concluíram que seria preferível partir, não de um precursor cristalino, mas de precursores amorfos que permitem uma variedade de composição praticamente ilimitada.

Este precursor é obtido por uma concentração

à temperatura abaixo da ebulição de uma solução aquosa que contém os sais dos íons metálicos e o agente complexante (ácidos e álcoois polifuncionais). Esta concentração é conduzida até uma solução viscosa que, posteriormente é seca até viscosidade infinita (sólido vítreo).

Os parâmetros de processamento deste tipo de precursor são a pressão, viscosidade e temperatura.

2.3.2 - A decomposição do precursor

Esta etapa objetiva a decomposição de compostos presentes no precursor, geralmente com evolução de produtos gasosos e/ou permite reações no estado sólido entre os diferentes íons do catalisador. A decomposição térmica pode influenciar todas as propriedades do catalisador final e a resistência mecânica. Segundo COURTY (13), durante este tratamento térmico do precursor podem ocorrer três reações:

- decomposição do precursor ou termólise;
- oxidação do óxido misto;
- sinterização.

Segundo APESTEGUIA, C.R. et alii (22) a decomposição de precursores coprecipitados se dá através de transformações endotérmicas, conduzindo a óxidos mistos de alta superfície específica. Já os precursores obtidos pelo método de complexação, ao sofrerem a decomposição térmica, liberam bastante energia, tanto em atmosfera inerte ou oxidante. Estas transformações exotérmicas conduzem a óxidos com áreas superfícies bem mais baixas que os mesmos preparados por coprecipitação. Além disto, o controle da temperatura fica bastante prejudicado em função destas fortes exotermias que ocorrem durante a decomposição de precursores obtidos por complexação.

2.3.3 - A ativação do catalisador

Esta operação é realizada dentro do próprio reator seja ele industrial, piloto ou de laboratório. É usualmente realizado em atmosferas especiais. Consiste em converter os componentes que se apresentem na forma de óxidos em metais. Geralmente é realizada em atmosferas de hidrogênio. A ativação é a etapa final na preparação do catalisador, e sua má realização pode ter efeitos dramáticos na eficácia do catalisador. A apropriada programação das condições de operação pode ser estabelecida com a ajuda de estudos da termo-redução (T.P.R.) dos óxidos como em COURTY, P. et alii (16).

2.3.4 - Comparação entre os métodos de coprecipitação e de complexação

O método de complexação oferece vantagens em relação ao método de coprecipitação em alguns aspectos.

Com respeito à adição de promotores, no método de coprecipitação esta operação só é possível por impregnação dos mesmos, após o tratamento térmico, como em HOFSTADT, C.E. et alii (20).

No método de complexação esta operação é possível desde a formação da solução aquosa antes de ser concentrada. A adição de promotores pelo método de complexação não rehidrata o sólido (COURTY, P. et alii (16)) e foi utilizada em vários trabalhos (16, 25, 37, 38).

O método de complexação também permite a obtenção de um precursor homogêneo, sem descontinuidade física, independentemente da proporção e/ou composição dos íons metálicos que o compõe.

No método de coprecipitação, a obtenção de um precursor homogêneo fica restrita a faixas bem determinadas de proporções entre os íons.

A desvantagem do método de complexação é a decomposição térmica do precursor como descrito no item 2.3.2.

2.4 - O sistema $M(II)O:M(III)_2O_3$ onde $M(II)=Cu, Zn, Co$ e $M(III)= Cr, Al$

2.4.1 - Considerações iniciais

Os catalisadores que contém arranjos de óxidos do tipo $M(II)O:M(III)_2O_3$ vem sendo utilizados para diversas reações, mas principalmente para síntese de metanol e alto-álcoois.

Este item versará sobre este sistema preparado pelo método de complexação. Inicialmente, se falará brevemente sobre o sistema Cu-Zn-Al, que é o tecido deste trabalho.

2.4.2 - O catalisador de $Cu:ZnO:Al_2O_3$

NATTA, G. (17) apresenta uma compilação de textos referentes à síntese do metanol. Nesta revisão, os catalisadores de $CuO:ZnO:Al_2O_3$ eram utilizados a altíssimas pressões (década de 30) e uma das constatações básicas foi que a Al_2O_3 tem um bom efeito promotor sobre o cobre. Neste período a preocupação maior era comparar a atividade deste catalisador com o de $Cu:ZnO:Cr_2O_3$ em condições severas de operação.

Os estudos a baixa pressão iniciaram nos anos 60 com a I.C.I.

Mais recentemente, HERMAN, R.G. et alii (18)

concluíram que esses catalisadores possuem uma interessante característica: o fato de serem no mínimo, três ordens de magnitude mais ativos que cada componente em separado do catalisador. Suas desvantagens seriam poucas, mas significativas:

- baixa resistência ao choque térmico, o que não permite que esses catalisadores sejam operados acima de 300°C;

- extrema sensibilidade ao envenenamento por cloro ou enxofre.

O tempo de vida desses catalisadores é limitado pela sinterização do cobre e óxido de zinco. No caso da síntese do metanol, a perda de atividade deste sistema com o tempo é compensada por aumento gradual de pressão e temperatura. O tempo de vida médio do catalisador industrial para a síntese do metanol é de 3 a 4 anos (DOESBURG, E.B.M. (19)).

2.4.3 - Preparação de precursores pelo método de complexação

Os sistemas $M(II)O:M(III)_2O_3$ têm sido preparados pelos métodos de coprecipitação, impregnação, mistura mecânica e, mais recentemente, por complexação.

Os precursores preparados pelo método de complexação são obtidos através de uma desidratação rápida de uma solução aquosa dos sais dos metais e do agente complexante (hidroxiácido orgânico).

Esta desidratação é realizada sob vácuo a 75°C, até que a solução atinja uma viscosidade em torno de 500 cp a 20°C. Após, esta solução concentrada viscosa é conduzida a um forno à vácuo e a secagem final é conduzida a 80°C até se obter o precursor vítreo (aproximadamente 14h de secagem) (COURTY, P. et alii (15)).

2.4.4 - Precursores obtidos via método de complexação

Neste item estão apresentados algumas informações e técnicas utilizadas na caracterização dos precursores obtidos pelo método de complexação.

Segundo COURTY, P. et alii (15) o precursor obtido é amorfo e constituído por uma espécie de "merengue", muito pouco denso, formado de inumeráveis pequenos alvéolos de paredes transparentes. Em alguns casos, obtêm-se uma massa sem bolhas que se apresenta como um vidro duro, transparente e quebradiço.

Além disto, o precursor vítreo pode ser considerado como um sólido complexo, sem organização regular, onde intervêm ligações entre funções ácidas e alcoólicas do agente complexante e os íons dos metais. É provável que a pluricidade das funções do ácido orgânico permita a uma mesma molécula ser ligada a dois ou mais cátions diferentes. O precursor aparece como uma espécie de polímero tridimensional. Esta ausência de ordem nas ligações explica o amorfismo do precursor que é macroscopicamente homogêneo e isotrópico.

APESTEGUIA, C.R. e DI COSIMO, J.I. (23) caracterizaram precursores de sistemas ternários contendo Cu-Co-Al. Estes autores estudaram a decomposição térmica destes precursores em atmosferas oxidante (ar) e inerte (N₂).

Na decomposição em ar, as curvas de análise térmica diferencial (A.T.D.) de precursores com diferentes proporções dos metais Cu:Co:Al (tabela 2.5) são apresentadas na figura 2.2.

Em todos os casos, verifica-se um comportamento similar caracterizado pela existência de duas transformações exotérmicas principais.

Tabela 2.5 - Composição metálica dos precursores de Cu-CO-Al (23).

Precursor	Relações Atômicas Teóricas	
	$R = \frac{\text{Cu+Co}}{\text{Al}}$	$r = \frac{\text{Cu}}{\text{Co}}$
A	1	1
B	3	1
C	12	1
D	3	0,5
E	3	5

Existe um pico a baixa temperatura na faixa de 135-145°C. Por comparação das amostras com a mesma relação r , observa-se que este pico diminui sua intensidade quando há um aumento da relação R (fig. 2.2, amostras A, B e C). Por outro lado, para uma dada relação R , o pico a baixa temperatura aumenta a intensidade quando a concentração relativa de Cu foi aumentada (figura 2.2, amostras D e E, respectivamente, com $r=0,5$ e $r=5$).

O pico a alta temperatura corresponde a mais importante transformação exotérmica e aparece na região de 275-285°C.

Duas pequenas bandas adicionais correspondendo à transformações exotérmicas foram também detectadas. Uma banda aparece como um ombro do pico a baixa temperatura a 165-175°C. A outra banda foi observada a aproximadamente 220-230°C.

A decomposição dos precursores em ar também foi caracterizado por termo-gravimetria. A análise diferencial termo-gravimétrica (D.T.G.) está apresentada na figura 2.3.

Qualitativamente as curvas são similares àquelas obtidas por A.T.D..

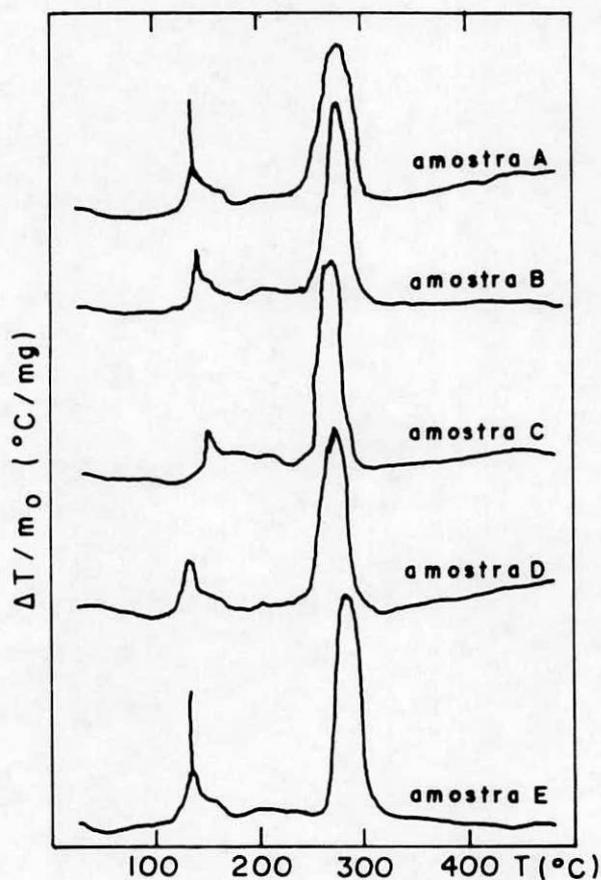


Figura 2.2 - Curvas de A.T.D. da decomposição de precursores em ar com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. As principais características das amostras são dadas na tabela 2.5 (23).

Resultados quantitativos da perda de massa detectadas durante a decomposição dos precursores em ar são dados na tabela 2.6.

Resumindo, os resultados apresentados na tabela 2.6 e figuras 2.2 e 2.3 mostram o seguinte:

i) a decomposição dos precursores em ar ocorre através de duas importantes transformações exotérmicas. A perda de massa correspondente a ambas transformações foi de, aproximadamente 20-30%;

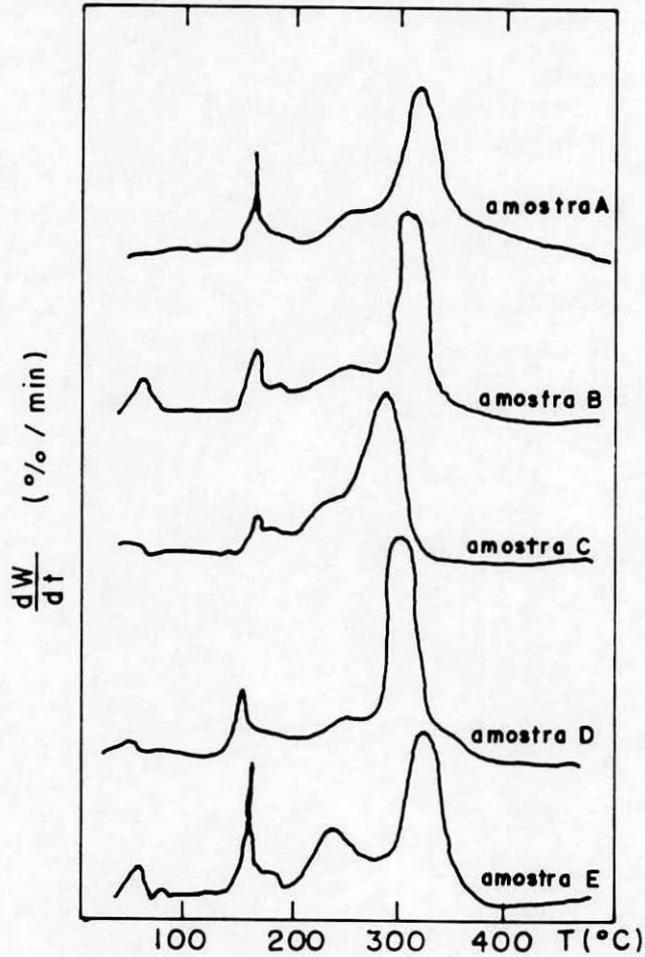


Figura 2.3 - Curvas de D.T.G. da decomposição de precursores em ar (23).

Tabela 2.6 - Perdas de peso a faixas de temperaturas consecutivas (23)

Precursor	20-100°C		100-200°C		200-280°C		280-350°C		350-500°C		100-500°C	
	AR	N ₂	AR	N ₂	AR	N ₂	AR	N ₂	AR	N ₂	AR	N ₂
A	3,9	3,4	30,9	31,4	8,9	9,0	28,0	5,0	2,2	21,2	70,0	66,6
B	7,8	7,4	26,7	27,4	11,1	9,4	23,9	5,8	0,2	16,8	61,9	59,4
C	5,4	6,2	24,4	23,3	21,2	12,6	14,3	7,9	0,5	16,1	60,4	59,9
D	4,6	3,8	27,0	27,7	9,4	8,8	25,8	5,2	0,5	20,9	62,7	62,6
E	7,7	12,3	35,1	31,4	13,9	11,8	19,7	5,5	0,9	10,3	69,6	59,0

ii) uma decomposição intermediária foi também detectada e representou em torno de 8 a 14%

do total da perda de massa, sendo levemente exotérmica;

iii) a principal característica destas transformações (evolução de calor, quantidade de perda de massa, pico de temperatura) dependem da composição metálica das amostras, representadas pelas relações R e r.

Na decomposição em N_2 , as curvas de A.T.D. são mostradas na figura 2.4. Em todos os casos, um pico exotérmico com um ombro ao final apareceu a $138-150^{\circ}C$ e uma pequena banda foi detectada a aproximadamente $220^{\circ}C$. As características obtidas na decomposição em ar (figura 2.2, picos a baixa temperatura). Nenhum efeito térmico significativo foi notado à temperaturas mais altas; somente a amostra C mostrou uma pequena banda a $340^{\circ}C$.

Na figura 2.5, onde são apresentadas as curvas de D.T.G., distribui-se duas principais regiões. Na região de 20 a $280^{\circ}C$ as curvas de D.T.G. foram muito similares àquelas observadas para a decomposição em ar. Ao contrário, acima de $280^{\circ}C$ o tratamento em nitrogênio foi claramente diferente daquela feita em ar. Não há um pico a temperatura mais alta e aparece uma banda larga com um máximo a $400-420^{\circ}C$ detectado na região de $350-500^{\circ}C$.

Os resultados termo-gravimétricos sumarizados na tabela 2.6 confirmam que na região de $20-280^{\circ}C$ a decomposição dos precursores em ar e nitrogênio ocorreu com perda de peso similar. Na região de $350-500^{\circ}C$, a perda de massa dos cinco precursores foi de 10 a 20% do peso inicial.

Também, pela tabela 2.6, na faixa de $100-500^{\circ}C$, observa-se que o peso total eliminado durante a decomposição dos precursores em N_2 foi menor que aquele correspondente à decomposição em ar.

A figura 2.6 mostra vários espectros de

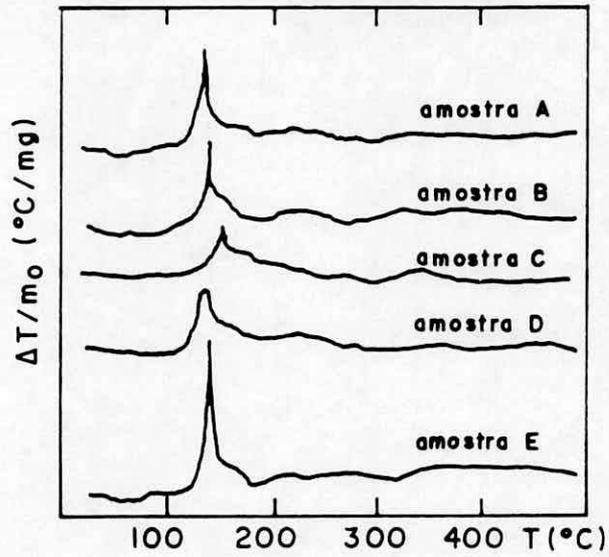


Figura 2.4 - Curvas de A.T.D. da decomposição de precursores em N_2 , com taxa de aquecimento de $2^\circ C \cdot \text{min}^{-1}$ (23).

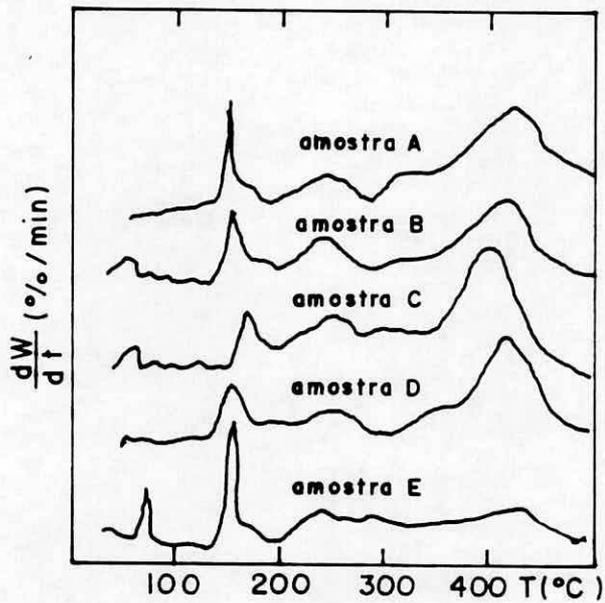


Figura 2.5 - Curvas de D.T.G. da decomposição dos precursores em N_2 (23).

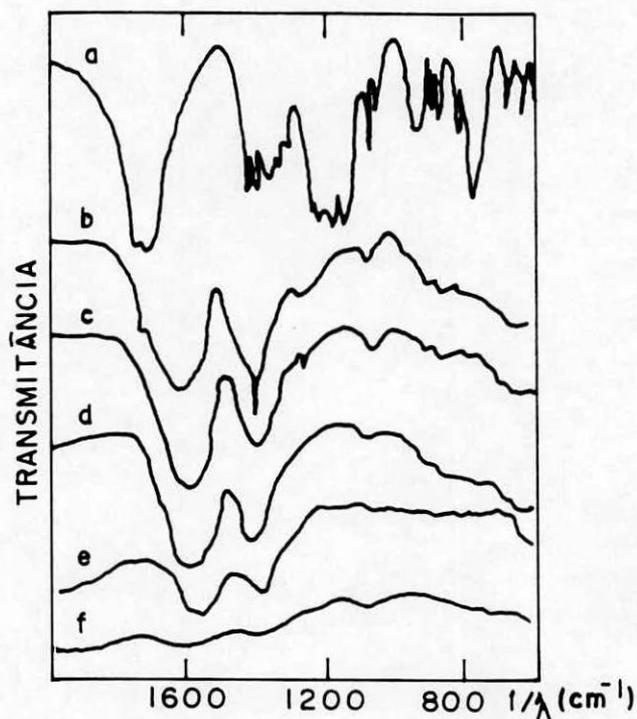


Figura 2.6 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho da decomposição de precursores em N_2 . Espectros: a) ácido cítrico; b) precursor B; b, c, d, e, f) precursor B decomposto em N_2 a, respectivamente, 200, 300, 400 e 500°C (23).

absorção na região do infra-vermelho. No espectro do ácido cítrico (espectro a) o pico a 1750cm^{-1} é indicativo de grupos de carbonilas livres. O pico a 1700cm^{-1} representa a frequência da carbonila de grupos carboxílicos coordenados, por exemplo, por grupos mostrando ligações internas de hidrogênio. As bandas nas faixas de $1350\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ e $1170\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, à vibrações de grupamentos C-O e de grupamentos OH. As vibrações dos estiramentos OH de grupos carboxílicos ocorrem em uma larga banda com dois picos sobrepostos (OH ligada, a 3500 cm^{-1} e hidrogênio ligado a 3300 cm^{-1}) na região de $3000\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$ e como uma banda satélite a 2600 cm^{-1} . Finalmente, o estiramento C-O no grupo

C-OH e a OH terciária são representados pelas bandas a 1080 e 1140 cm^{-1} , respectivamente.

O espectro do precursor B, que é similar a dos demais precursores é mostrado, na figura 2.6, pela curva b. No citrato sólido, os grupos carboxílicos são ionizados. A ressonância entre os dois grupamentos C-O ligados do grupo COO^- resulta no aparecimento de duas novas bandas, próximo de 1600 a 1400 cm^{-1} , as quais correspondem a vibrações simétricas e assimétricas do grupamento COO^- . Muitas outras vibrações esqueléticas ocorrem na faixa de 1400 a 1300 cm^{-1} e a banda a 1600 cm^{-1} será mais característica para avaliar os grupos carboxílicos atacados por íons metálicos. A banda larga a 3300-3500 cm^{-1} origina-se, principalmente pela presença de água. As outras três primeiras bandas do espectro b podem ser identificadas de acordo com a caracterização pelo infra-vermelho do ácido cítrico já citado anteriormente. O estiramento C-O no grupo C-OH e as vibrações da OH aparecem a 1080 e 1250 cm^{-1} , respectivamente. A vibração do estiramento C=O que representa os grupos ácidos não ligados a íons metálicos aparecem como uma banda sobreposta a, aproximadamente, 1700 cm^{-1} . Finalmente, a banda de absorção dos íons nitrato como uma banda sobreposta pontiaguda a 1375 cm^{-1} .

O precursor B decomposto em N_2 a 200°C é mostrado na curva c da figura 2.6. Este tratamento causou o desaparecimento das bandas de absorção correspondendo aos íons nitrato (1375 cm^{-1}) e a grupos carbonila (ombro a 1700 cm^{-1}). Nenhuma mudança significativa foi observada quando a decomposição foi realizada a 300°C (curva d). O tratamento com N_2 a 400°C causou a decomposição parcial da estrutura do ácido cítrico como é revelado pela diminuição de intensidade das bandas de absorção dos carboxilatos

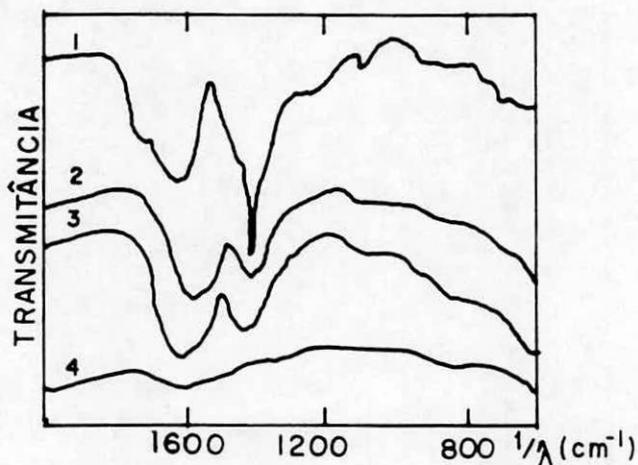


Figura 2.7 - Espectros de infra-vermelho da decomposição do precursor E. Precursor E (espectro 1). Precursor E decomposto em N_2 a $220^{\circ}C$ (espectro 2), em ar a $220^{\circ}C$ (espectro 3) e em ar a $300^{\circ}C$ (espectro 4) (23).

(curva e). Após decomposição a $500^{\circ}C$ a quebra da estrutura do ácido cítrico foi completada.

Observando a decomposição em ar, a figura 2.7 apresenta os espectros de absorção na região do infra-vermelho obtidos pelo precursor E. O precursor (espectro 1), foi decomposto a $220^{\circ}C$ em ar (espectro 3) e N_2 (espectro 2). Os espectros 2 e 3 foram bastante similares, indicando que a decomposição a $220^{\circ}C$ não depende da atmosfera. Como no caso da amostra B (figura 2.6, curva c) o tratamento a $220^{\circ}C$ eliminou os picos de absorção correspondendo à nitratos iônicos (pico agudo a 1375 cm^{-1}) e aos grupos carboxílicos não ligados a íons metálicos (1700 cm^{-1}). Quando a decomposição em ar foi realizada a $300^{\circ}C$, as cadeias de citrato foram completamente oxidadas (espectro 4).

APESTEGUIA, C.R. et alii (24) ainda estudando a

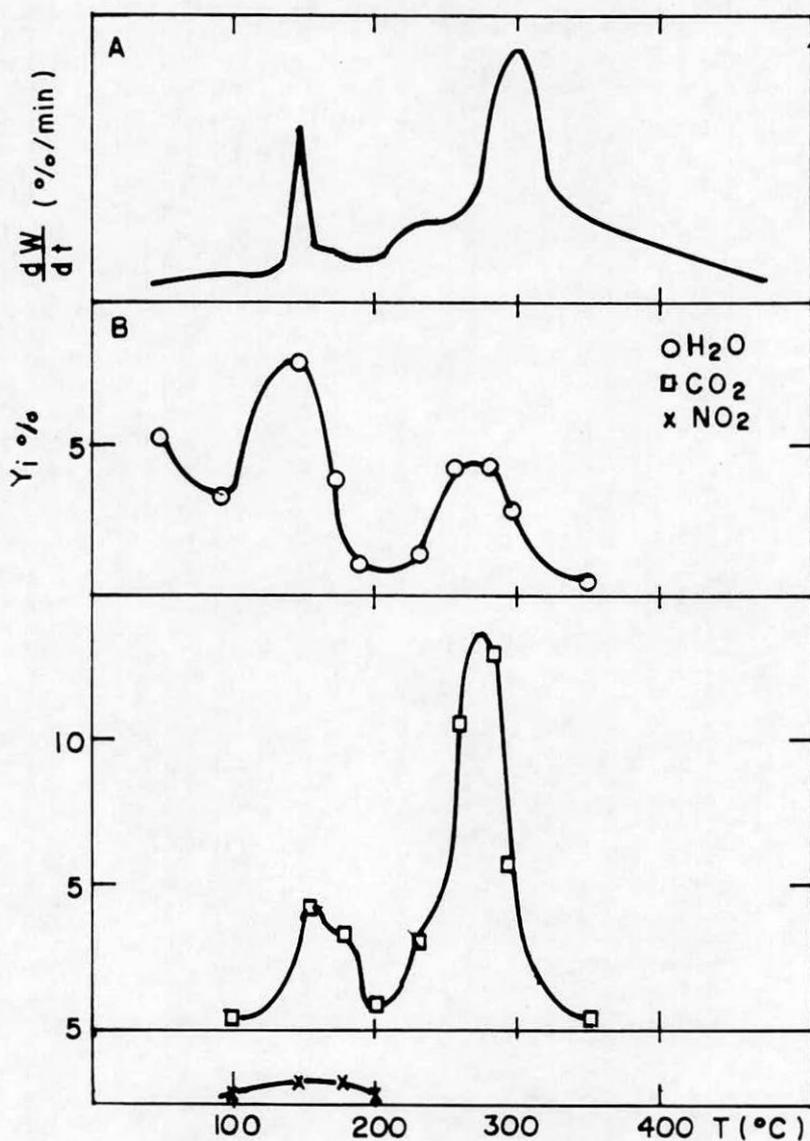


Figura 2.8 - Decomposição de precursores em ar; A: análises por D.T.G.; b: curvas T.P.D.E. (24).

decomposição térmica de precursores obtidos via método de complexação de sistemas de Cu:Co:Al apresentam resultados de D.T.G. juntamente com análise termo-programada de decomposição (T.P.D.E.).

A figura 2.8 apresenta a decomposição dos precursores com $R=1$ e $r=1$ em ar. Se detectam dois picos de decomposição a aproximadamente 140 e 300 °C (semelhantes aos resultados mostrados na figura 2.3).

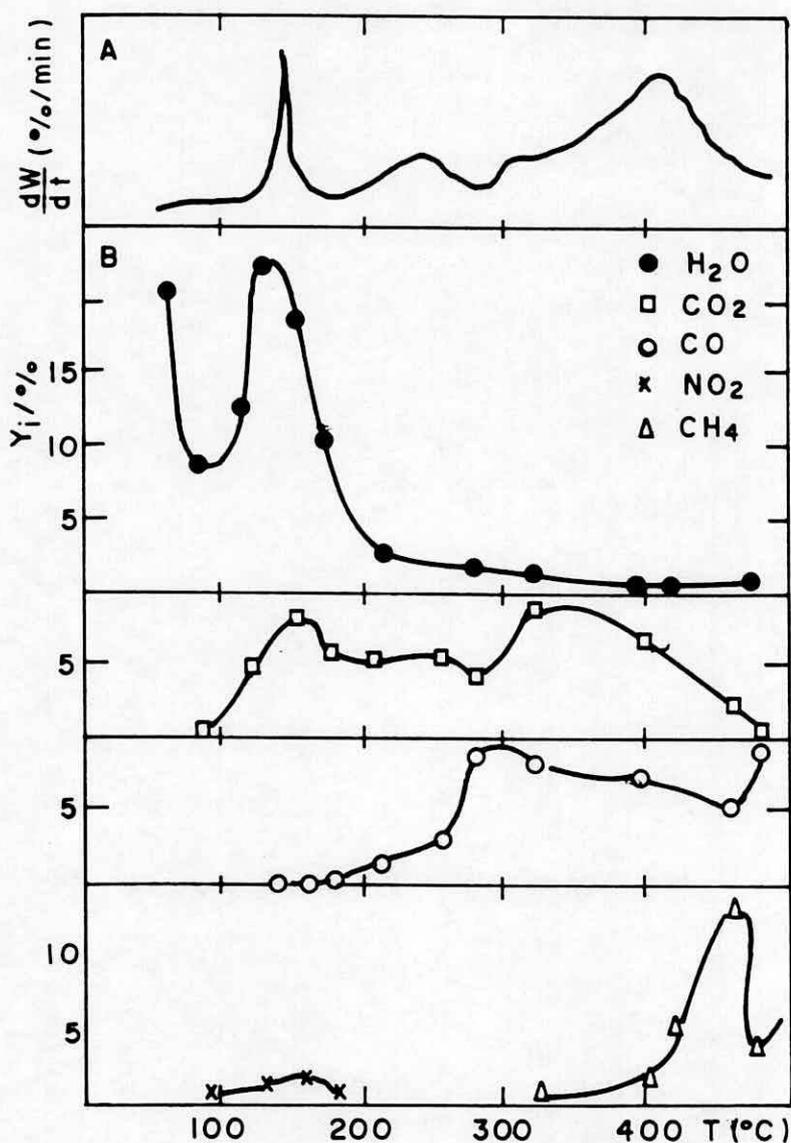


Figura 2.9 - Decomposição do precursor em N_2

A: análise por D.T.G.

B: análise por T.P.D.E. (24)

Na decomposição a 140 $^{\circ}C$ há a eliminação de CO_2 , H_2O e NO_2 e a 300 $^{\circ}C$ detecta-se a evolução de CO_2 e H_2O . Segundo os autores, a decomposição a 140 $^{\circ}C$ é consequência de uma reação interna entre os grupos NO_3^- e os grupos carboxílicos livres do precursor, sendo que a 300 $^{\circ}C$ se produz a oxidação da estrutura do citrato (etapa de pirólise) em uma evolução altamente exotérmica.

A figura 2.9 (curvas de D.T.G., 29-A, curvas

de T.P.D.E., 29-B) apresenta a decomposição do mesmo precursor em atmosferas de nitrogênio. A curva de D.T.G. apresentou duas zonas diferenciadas. Entre 20 e 280°C se observa um pico com máximo a 150°C, muito similar a decomposição detectada em ar (figura 2.8-A) e durante a qual, se eliminam os mesmos gases (H₂O, CO₂, NO₂). Acima de 280°C a decomposição em N₂ foi claramente diferente da determinada em ar detectando-se, pela T.P.D.E. a presença de CO₂ e CO e, em pequena proporção, H₂O. A partir de 350°C aparece CH₄, aumentando sua concentração a temperaturas maiores. Desta maneira a decomposição da matéria carbonosa do citrato resultou de forma gradual em atmosferas de nitrogênio, não detectando-se efeitos térmicos pronunciados.

Não obstante, a eliminação do carbono, tratando-se o precursor em atmosferas de nitrogênio, é menor do que com o tratamento em ar.

MASLOWSKA, J. et alii (39) investigaram a decomposição de vários citratos sob a atmosferas de ar estática. Obtiveram valores para a energia de ativação da decomposição térmica (E_a), a ordem de reação (n), o fator de frequência (A) e a constante de velocidade (k). Os resultados são mostrados na tabela 2.7.

2.4.5 - Precursores obtidos pelo método de complexação decomposto

APESTEGUIA, C.R. et alii (24) observaram ainda, a influência do tratamento térmico na obtenção dos óxidos mistos. As características destes tratamentos se apresentam na tabela 2.8.

No tratamento I o óxido misto de Cu-Co-Al obtido foi analisado por difração de raios-X (figura 2.10). As fases identificadas foram CuO e uma fase

Tabela 2.7 - Parâmetros cinéticos E_a , n , A e K da decomposição de citratos metálicos durante tratamento térmico em atmosferas de ar estático (39).

Citrato	E_a (kJ/gmol)	n	A	K^{290k} (s^{-1})
$Zn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot H_2O$	44,1	0,6	$1,2 \cdot 10^8$	$8,6 \cdot 10^{-1}$
$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$	84,4	0,9	$1,1 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^{-1}$
$Cu_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 5H_2O$	69,9	0,6	$3,9 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^{-1}$
$Co_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 8H_2O$	54,9	1,3	$1,0 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^{-1}$
$Fe(C_6H_5O_7) \cdot 3H_2O$	49,0	1,4	$3,2 \cdot 10^8$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
$Cr(C_6H_5O_7) \cdot 6H_2O$	59,1	1,0	$1,6 \cdot 10^8$	$6,6 \cdot 10^{-1}$
$Ni_3(C_6H_5O_7) \cdot 10H_2O$	65,0	0,8	$2,3 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
$Al(C_6H_5O_7) \cdot 4H_2O$	70,3	0,7	$3,1 \cdot 10^8$	$9,8 \cdot 10^{-1}$
$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$	72,3	0,8	$5,3 \cdot 10^8$	$8,4 \cdot 10^{-1}$
$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$	76,9	1,2	$4,2 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^{-1}$

Tabela 2.8 - Obtenção de óxidos mistos; tratamentos consecutivos de decomposição e calcinação dos precursores obtidos por complexação (24).

Tratamento	Decomposição (Atmosfera, $T_{máx}$)	Calcinação (Atmosfera, $T_{máx}$)
I	Ar, 500°C	Ar, 500°C
III	N_2 , 500°C	N_2 , 500°C
III	N_2 , 500°C	Ar, 500°C
IV	N_2 , 280°C	Ar, 500°C

tipo espinélio de Co. Os espinélios que podem aparecer são: Co_3O_4 ($CoCo_2O_4$), $CoAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, $CuCo_2O_4$ ou

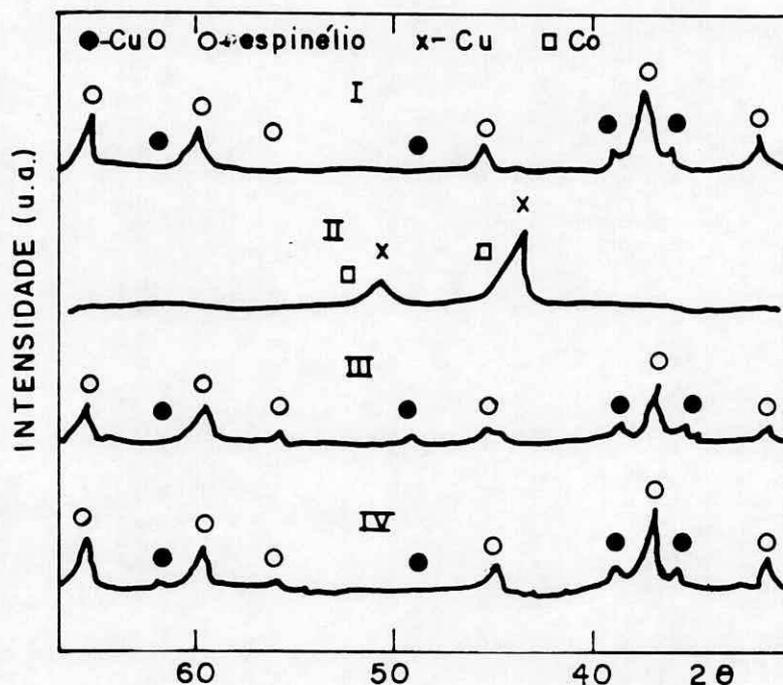


Figura 2.10 - Caracterização por D.R.-X dos óxidos mistos obtidos. As condições dos tratamentos I a IV se dão na tabela 2.8 (24).

combinações de ambos. Estes espinélios apresentam padrões de raios-X muito similares, pelo que, esta técnica resultou insuficiente para identificar a espécie formada. Outras técnicas foram utilizadas para uma caracterização adicional: espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho (E.I.V.) e redução a temperatura programada (T.P.R.). Os redutogramas de T.P.R. mostram um pico de consumo de H_2 abaixo dos $300^\circ C$ atribuído à redução do CuO . Acima desta temperatura, com máximos em torno de 400 e $700^\circ C$ aparecem outros picos devidos aos diferentes espinélios de Co . A zona de consumo de H_2 a $400^\circ C$ foi atribuída a redução do espinélio Co_3O_4 e dos íons Co^{+2} posicionados em forma octaédrica em um espinélio de $CoAl_2O_4$ parcialmente inverso. A zona a $700^\circ C$ é consequência da redução dos íons Co^{+2} em

posições tetraédricas que correspondem a uma forma energeticamente estável de Co em uma fase CoAl_2O_4 normal, sendo mais dificilmente reduzíveis.

A caracterização por E.I.V. dos óxidos mistos obtidos a partir do precursor aparecem na figura 2.11. Nesta figura se incorporam os espectros de Co_3O_4 , CuO e CoAl_2O_4 como padrões de comparação. O espectro de E.I.V. indica que o tratamento I da decomposição-calcinação provocou a segregação do Co, fundamentalmente, como Co_3O_4 . Não se observou a banda correspondente ao CuO , devido a que, se superpõe ao espinélio.

A área específica superficial total deste óxido foi de $63\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

No tratamento II, os difratogramas (DR-X) resultaram completamente diferentes aos obtidos pelo tratamento I. Tal como se mostra na figura 2.10, as únicas fases cristalinas detectadas foram Cu e Co metálicos, indicando que a decomposição em N_2 provoca a redução parcial destes metais. Os redutogramas de T.P.R. confirmam este resultado, dado que o consumo nas zonas de redução correspondentes aos óxidos de Cu e Co resultaram muito pequenos. Por outro lado, ao comparar o espectro de EIV aos padrões (figura 2.11), não se destacaram as bandas dos óxidos, reforçando a afirmação que estes se encontram em muito pequena proporção. Em consequência do depósito ser maior e existirem fases metálicas de grande tamanho, a área superficial específica do sólido obtido por este tratamento baixou para $10\text{ m}^2/\text{g}$. A presença destas fases reduzidas pode explicar-se considerando que durante a decomposição em nitrogênio se produz CO a partir de 300°C por degradação da cadeia carbonosa do ácido cítrico, o que permitirá a redução dos óxidos metálicos. A presença de CH_4 nos

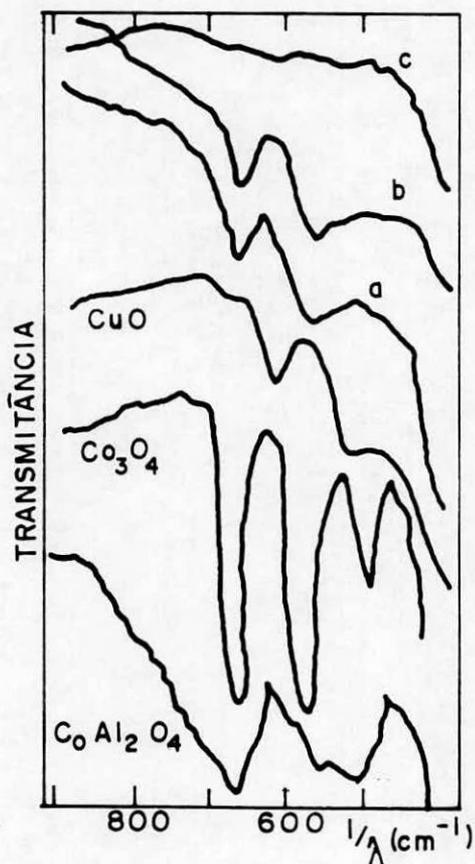


Figura 2.11 - Análise por E.I.V. de óxidos mistos obtidos por complexação. Espectros a, b e c obtidos, respectivamente, pelos tratamentos I, IV e II (24).

gases de decomposição acima de 400°C avalia esta suposição, dado que a presença de metais reduzidos catalisa a formação de CH_4 , a partir da hidrogenação de CO .

O tratamento I apresenta como inconveniente as reações consecutivas de decomposição-pirólise serem altamente exotérmica tornando difícil o controle da temperatura. O tratamento II produz sólidos com alto conteúdo de carbono e os metais se encontram, em grande proporção, reduzidos. Desta maneira, os tratamentos combinados N_2 -ar aparecem como uma boa alternativa para superar estes inconvenientes.

O tratamento III, apesar de utilizar esta forma combinada de atmosferas, regenera o estado de oxidação dos íons que sofreram redução pela decomposição em N_2 , mas não aumenta sensivelmente a superfície específica ($14m^2/g$). A oxidação garante a eliminação do carbono, mas a distribuição dos óxidos resultantes é heterogênea observando-se um forte enriquecimento superficial de cobre.

O tratamento IV apresentou um óxido com as mesmas fases do tratamento I com área de $62 m^2/g$, sendo praticamente igual ao primeiro tratamento. Os autores concluíram que este seria o melhor tratamento para a obtenção de óxidos via complexação. Este tratamento permite um maior controle na decomposição térmica e conduz a um óxido de propriedades similares ao óxido obtido pelo tratamento I.

2.4.6 - Efeitos de parâmetros de preparação na atividade catalítica de sistemas preparados pelo método de complexação

SHEFFER, G.R. e KING, T.S. (25), estudando sistemas de K-Cu-Co-Cr preparados pelo método de complexação observaram a influência de alguns parâmetros de preparação na atividade catalítica deste sistema, para a produção de alto-álcoois a partir do gás de síntese (H_2+CO).

Um dos parâmetros observados foi a natureza dos sais metálicos. A tabela 2.9 mostra o comportamento catalítico variando com os sais metálicos envolvidos na preparação. Um dos sais envolvidos na preparação do primeiro catalisador, o $CoCO_3$, não solubilizou totalmente. Quando hidrocarbonetos (principalmente metano) foram produzidos inicialmente. A conversão do CO foi aproximadamente de 100%. A seletividade

Tabela 2.9 - Variação do comportamento catalítico com a escolha dos sais metálicos (25).

Sais Metálicos	S(m ² /g)	Seletividade (% massa)			Atividade $\frac{\mu\text{molCO}}{\text{m}^2 \text{ min}}$
		Hid (excluindo CO ₂ e H ₂ O)	Alc	Ald	
1. CoCO ₃ , KOH, CrO ₃ , Cu(NO ₃) ₂	50,0	30	70	0	3,0
2. Mesmos sais que em 1, apenas filtrado	8,2	26	30	44	5,4
3. Co(NO ₃) ₂ , KNO ₃ , Cu(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₂	20,5	51	49	0	4,7
4. Como em 3, ape- nas decomposto durante a seca- gem	12,2	80	20	0	3,7
5. Co(Acetato) ₂ , KOH, CrO ₃ , Cu(Acetato) ₂	18,7	70	30	0	4,8
6. Co(Acetato) ₂ , KOH, Cu(NO ₃) ₂ , CrO ₃	28,9	33	58	9	5,8

Reação conduzida a 275°C e 5MPa, H₂:CO = 2

Hid=Hidrocarboneto; Alc=Álcoois, Ald=Aldeídos

para álcoois foi aumentada gradualmente até ficar estacionária após 20h. A superfície específica apresentou o valor esperado.

Na segunda preparação foram utilizados os mesmos sais empregados na primeira, sendo que o CoCO₃ não dissolvido foi removido por filtração. Uma significativa fração de cobalto foi perdida. Quando

exposto ao gás de síntese, a seletividade de produtos oxigenados é a mesma do primeiro catalisador, mas o aldeído aparece com a maior fração desta seletividade para produtos oxigenados: 60%.

Em um esforço para incorporar a quantidade de cobalto no catalisador de uma maneira homogênea foram usados nitratos dos metais por causa de suas excelentes solubilidades em água. O problema encontrado foi que os precursores orgânicos dos catalisadores formados com estes sais podem ser muito instáveis, podendo fazer a ignição do sistema espontaneamente durante a secagem. Ainda cabe ressaltar que o precursor preparado desta forma aumenta a importância do controle da temperatura durante a calcinação.

A utilidade de acetatos fica restrita ao seu grau de solubilidade, dependendo do íon metálico. No caso, o acetato de cobre tem baixa solubilidade em água. Isto pode provocar heterogeneidade no catalisador.

Outro parâmetro observado foi o efeito da quantidade de agente complexante (no caso, ácido cítrico). A tabela 2.10 mostra que a seletividade para os álcoois aumenta com o aumento da proporção de álcoois. Isto pode ser explicado devido ao aumento da homogeneidade e aumento da dispersão dos metais provocado pelo aumento da quantidade de ácido cítrico. Cabe ressaltar que a escolha do agente complexante está diretamente ligada a sua resistência a auto-oxidação (15).

Também foi estudado o efeito da temperatura de calcinação (tabela 2.11). Com o aumento da temperatura de calcinação diminuem os sitios ativos para a produção de álcoois, mas eles não foram necessariamente convertidos a sitios produtores de hidrocarbonetos. Estes sitios talvez se devam

Tabela 2.10 - Variação do comportamento catalítico com a adição de ácido cítrico (25)

P eq.g ácido ----- eq.g total metais	S m ² .g ⁻¹	Seletividade (% massa)			Atividade μmolCO ----- m ² min
		Hid	Alc	Ald	
0,0	11,3	55	35	10	2,0
0,2	38,3	45	52	3	2,4
1,0	29,0	33	58	9	5,8
2,0	22,9	40	60	0	7,9

Tabela 2.11 - Efeito da temperatura de calcinação na atividade catalítica (25)

T (°C)	S (m ² .g ⁻¹)	Seletividade (% massa)			Atividade μmolCO ----- m ² min
		Hid	Alc	Ald	
350	29,0	33	58	9	5,8
525	18,8	47	20	33	4,6
700	10,6	56	18	26	4,1
875	7,2	67	15	18	3,4

mesmas condições dos rodapés da tabela 2.9.

à segregação de espécies ativas durante a preparação dos catalisadores.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

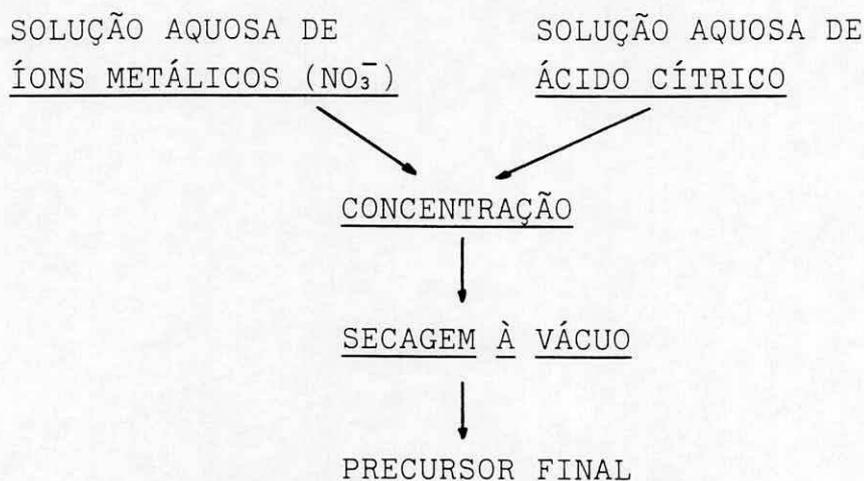
3.1 - Reagentes utilizados

- nitrato de cobre: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Riedel de Hagen Ag;
- nitrato de zinco: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Riedel de Hagen Ag;
- nitrato de alumínio: $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Riedel de Hagen Ag;
- ácido cítrico: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Vetec;
- etanol anidro: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck;
- hidrogênio e nitrogênio supersecos, White Martins;
- mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio (5,3% \pm 0,16%-vol H_2), Oxigênio do Brasil;
- mistura gasosa hidrogênio-nitrogênio (7,8%-vol N_2), Oxigênio do Brasil;
- óxido nitroso: N_2O (99,99%), Oxigênio do Brasil.

3.2 - Obtenção dos precursores

Dentre os métodos de obtenção de precursores apresentados na figura 2.1, utilizou-se o método de complexação, uma vez que este método permite a obtenção de precursores sempre homogêneos (COURTY, P. et alii (15)).

Este método é constituído das seguintes etapas elementares:



3.2.1 - O procedimento do método de complexação

Os ensaios pelo método de complexação foram realizados conforme sistema mostrado pela figura 3.1. O balão de carga contendo a solução dos íons metálicos com o ácido cítrico foi acoplado a um evaporador rotativo marca FISATOM (modelo 802). Este equipamento utiliza balões de evaporação (ou de carga) e receptor (coletor) de 100 a 3000ml (nos ensaios foram utilizados balões de 1000ml). Possui coluna de condensação, tipo serpentina dupla com 1200cm² de superfície de troca térmica. Inclui sistema de realimentação contínua (que foi substituído por tomadas de medida de temperatura e de vácuo) e quebra-vácuo acoplado por intermédio de junta P.T.F.E. ao conjunto motor ligado a uma bomba de vácuo I.B.A.V. modelo B.R.S.4. O motor de 80W possui rotação estável de 5 a 240RPM, controlado eletronicamente. O suporte do conjunto é do tipo ferradura, estável, provido de dispositivo de levantamento rápido. O banho de aquecimento de aço inox, com diâmetro de 25cm, tem conjunto de aquecimento de 1000kcal.h⁻¹ (1200W) controlado por termostato de 50 a 180 °C ± 3 °C. O fluido térmico utilizado foi o

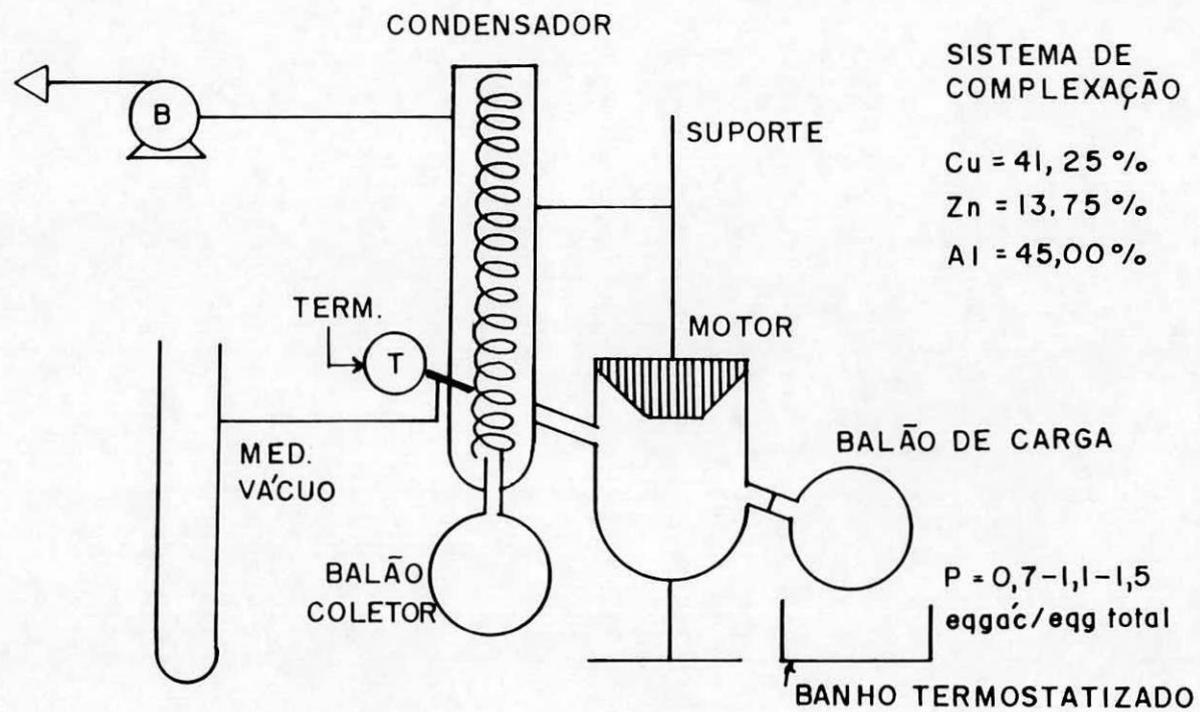


Figura 3.1 - Sistema de complexação com as proporções P de ácido cítrico utilizadas e o teor molar dos metais.

óleo de soja comercial.

As soluções aquosas foram preparados com teores molares de Cu:Zn:Al (%Cu=41,25; %Zn=13,75; %Al=45) e proporções de ácido cítrico variáveis (0,7; 1,1; 1,5 equivalente-grama de ácido/total de equivalentes dos íons metálicos). A composição dos íons metálicos foi fixada em função de resultados obtidos por BUENO,A. e BUENO,J.M.C. (9). Estes teores forneceram os melhores resultados em termos de conversão de etanol.

As soluções, portanto foram mantidas em agitação no evaporador rotativo por 30min na temperatura de ebulição (aproximadamente 100 °C) à pressão atmosférica. Passada esta etapa, submeteu-se o sistema a um vácuo de 630mmHg e a temperatura em torno de 75°C para que a solução fosse concentrada até uma viscosidade de 500 a 1000cp (a 25°C). O material viscoso foi, então, descarregado e conduzido a outra etapa de processamento: a secagem do concentrado.

3.2.2 - Secagem do concentrado viscoso

Os precursores na forma concentrada, foram conduzidos a uma estufa (FANEM, mod. 0,99EV) com bomba de vácuo (IBAV, mod. BRS-4). Lá foram mantidos de 24 a 30h a 80°C sob um vácuo de aproximadamente 690mmHg até obter-se os precursores amorfos sólidos.

3.3 - Obtenção do óxido final

A figura 3.2 mostra o sistema de decomposição-calcinação empregado. As temperaturas finais de calcinação foram 400, 550 e 700°C e os sólidos foram mantidos nesta temperatura por 4h.

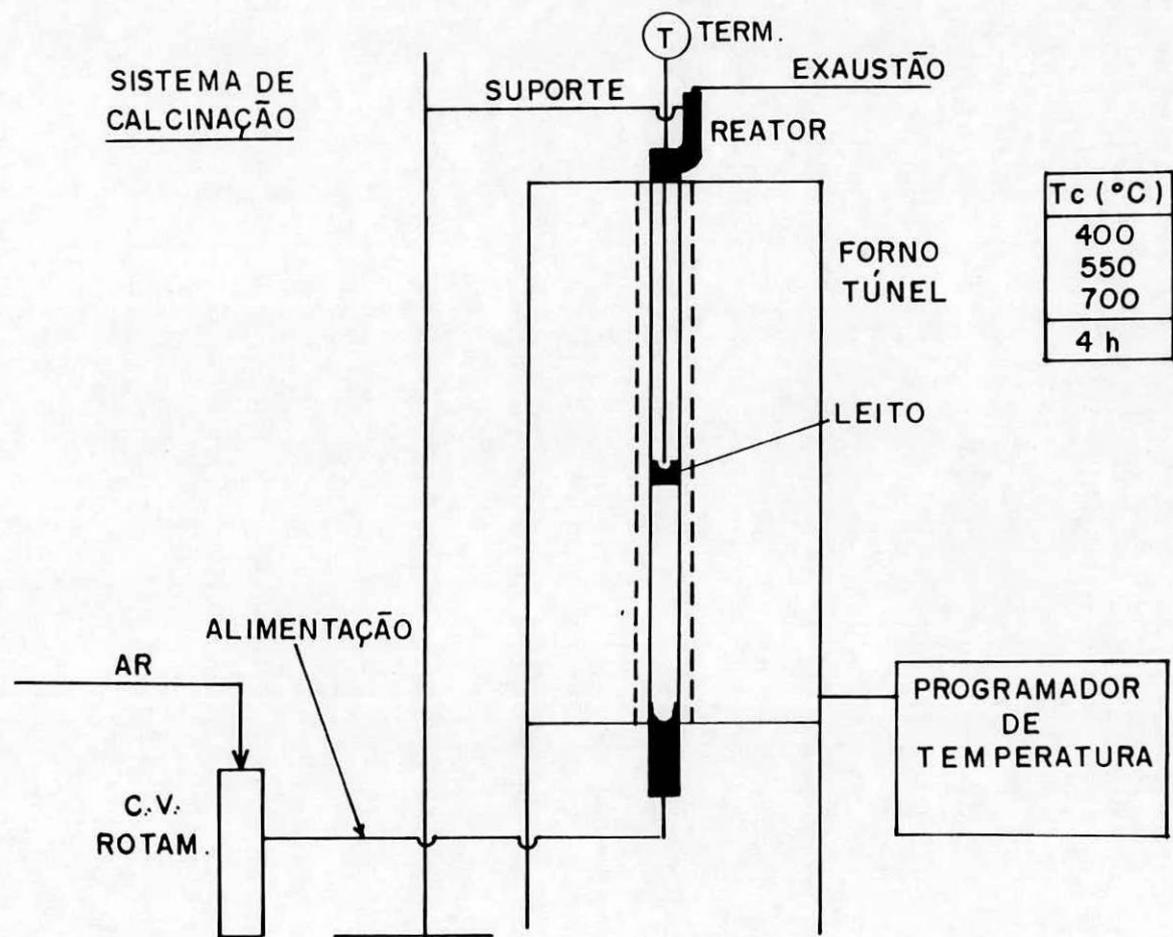


Figura 3.2 - Sistema de calcinação empregado para obtenção dos óxidos mistos

A geometria escolhida é apresentada na figura 3.3. Este reator apresenta uma bainha para termopar que fica em contato com o centro do leito de decomposição, possibilitando uma tomada de temperatura em um ponto bem representativo do mesmo.

A atmosfera de decomposição foi ar seco. Antes de chegar ao reator, o ar passou por filtros de linha para retirada de umidade.

O forno utilizado foi da marca EDG. mod.FT-3, com capacidade de aquecimento de 1000°C . A velocidade de aquecimento foi de, aproximadamente, $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A vazão do gás, através do leito fixo foi mantida na faixa de $80-100\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Quando iniciadas as exotermias a vazão era aumentada para $400\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ para tentar dissipar o calor gerado.

A quantidade de massa utilizada de precursor na decomposição térmica oscilou em torno de 1,5g.

A ativação foi realizada no próprio leito catalítico, com a passagem de mistura gasosa de $\text{H}_2:\text{N}_2$ (5%vol H_2) segundo a programação de temperatura mostrado na figura 3.4.

3.4 - Técnicas para caracterização dos precursores óxidos e catalisadores

3.4.1 - Difração de raios-X (DR-X)

No difratômetro de raios-X um feixe desta radiação incide sobre a amostra provocando uma reflexão quando o ângulo de incidência do feixe e a distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos têm valores tais que cumprem a lei de BRAGG (26). Se a amostra e o detetor da radiação refletida estiverem num movimento que permita o

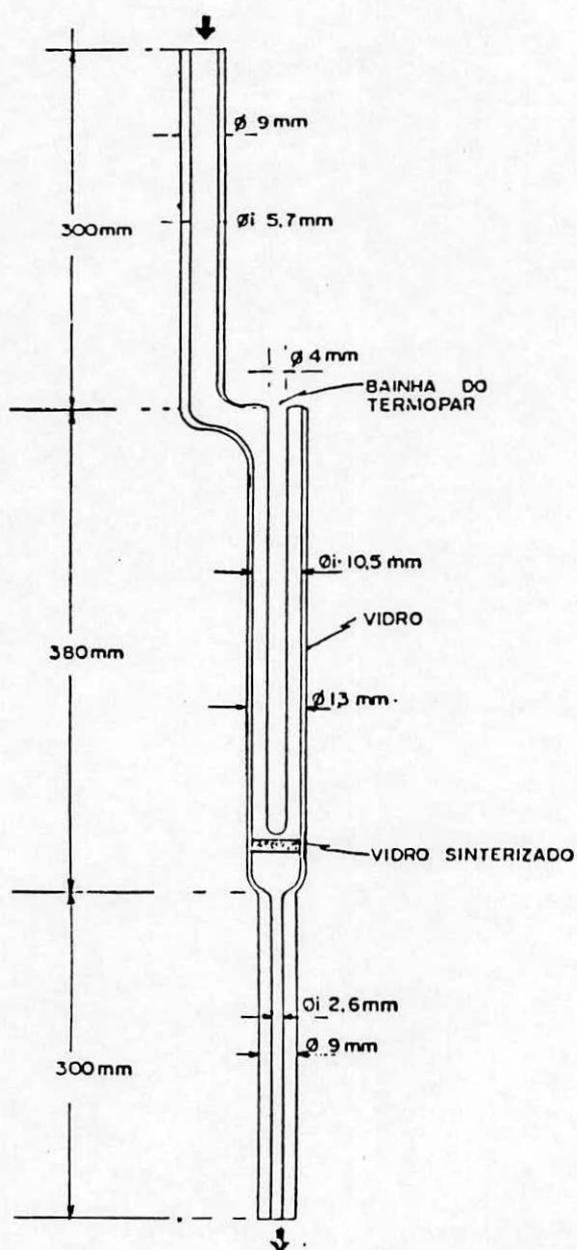


Figura 3.3 - Reator utilizado para a obtenção dos óxidos mistos e atividade catalítica.

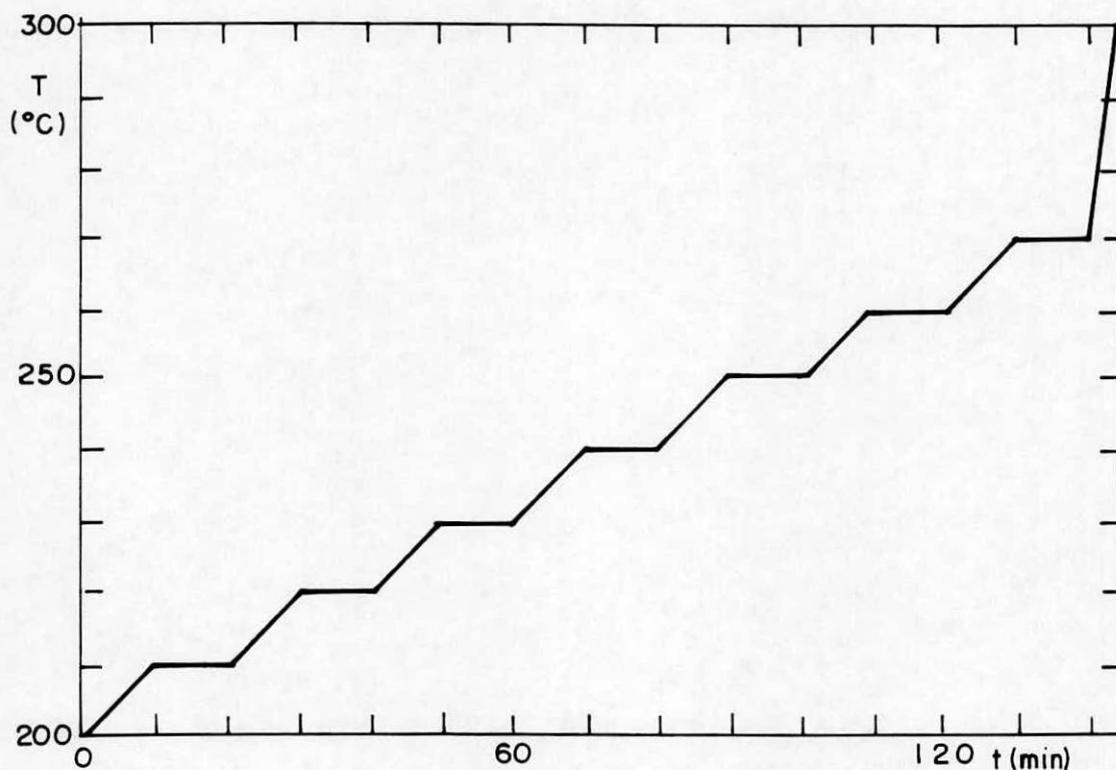


Figura 3.4 - Curvas de redução dos óxidos para obtenção dos catalisadores (T_R versus tempo)

registro das reflexões, aparecerá no difratograma uma série de picos que corresponderão a uma impressão da substância estudada, permitindo identificá-la.

As análises pelo método do pó foram realizadas com os seguintes objetivos:

- identificação dos óxidos e dos catalisadores;
- determinar o tamanho médio dos cristais de cobre;

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro RIGAKU ROTAFLEX mod. RV-200S série K172229.

3.4.1.1 - Determinação do tamanho médio dos cristais de cobre

O tamanho médio dos cristais de cobre foi estimado a partir dos difratogramas das amostras de catalisador previamente ativados em $H_2:N_2$ (5%vol H_2) e passivados com N_2O utilizando-se a equação de SCHERRER (equação 3.1) e a reflexão do $Cu^O(111)$.

$$L = K \cdot \lambda \cdot |\beta \cdot \cos \theta|^{-1} \quad (3.1)$$

onde:

L = tamanho médio dos cristais na direção do plano de difração;

K = constante de proporcionalidade;

$\beta = (B^2 - b^2)$, B=largura do pico de difração na meia altura medido em radianos e b=achatamento instrumental;

λ = comprimento de onda da radiação;

θ = ângulo de difração.

A determinação do tamanho médio efetuado por difratometria de raios-X, segundo BAIKER (27) é geralmente utilizada para cristais de dimensões entre 30 e 500 Å, devido ao fato dos cristais maiores que 500 Å apresentarem picos de difração muito estreitos é de difícil avaliação de sua largura enquanto que os cristais menores que 30 Å apresentam picos de difração muito achatados e de difícil reconhecimento como pico de difração.

A constante de proporcionalidade (K) apresentada na equação 3.1 é uma função da forma da partícula e da maneira de se medir a largura do pico. No caso de medidas de largura do pico na meia altura B, a constante de proporcionalidade pode assumir valores entre 0,84 e 0,89, dependendo

da geometria das partículas. No caso de não se conhecer tal geometria, admite-se a forma esférica que apresenta o valor da constante de proporcionalidade (K) igual a 0,9.

O parâmetro β da equação 3.1 é composto de dois fatores:

- a) o achatamento devido ao tamanho dos cristais denominado B;
- b) o achatamento instrumental denominado b.

O achatamento instrumental deve ser determinado por calibração com materiais que contenham cristais com dimensões entre 1000 e 10000 Å.

No caso de admitir-se que os picos de difração apresentam-se na forma de curvas de Gauss, o parâmetro B deve ser calculado como sendo:

$$\beta = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Este método de determinação de tamanho de cristais não leva em consideração os efeitos de tensões na rede cristalina e defeitos cristalinos no achatamento dos picos de difração. A precisão esperada é em torno de 15%.

O valor do ângulo 2θ utilizado foi de $43,2^\circ$.

3.4.2 - Área superficial específica total (S_{BET})

Medidas de área superficial específica total de óxidos e catalisadores foram feitas pelo método dinâmico de adsorção de N_2 , na temperatura de condensação do nitrogênio líquido utilizando-se um medidor de área superficial (CG md2000) acoplado a um registrador e integrador (HP VDC 3390 A). A partir do volume de N_2 obtido neste ensaio e utilizando-se



a equação de B.E.T. (equação 3.3) determinou-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir com uma monocamada a superfície adsorvente.

$$p/|V(p_0-p)| = (C-1) (p/p_0)/(CV_m) + 1/(CV_m) \quad (3.3)$$

onde:

(p/p_0) = pressão relativa do nitrogênio nas condições de ensaio;

V_m = volume de N_2 necessário para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente;

V = volume de N_2 adsorvido nas condições de ensaio;

C = constante particular para cada sistema gás-sólido e temperatura de adsorção.

Uma vez determinado o valor de V_m através da regressão da equação 3.3, a área superficial do sólido poderá ser obtida, utilizando-se a seguinte equação:

$$S_{BET} = (V_m \cdot A_p \cdot N_a) / (V^* \cdot M) \quad (3.4)$$

onde:

N_a = número de Avogadro;

A_p = área de proteção da molécula de N_2 adsorvido (16 \AA);

V^* = volume de um mol de N_2 para monocamada;

M = massa do adsorvente.

Para ativação das amostras de óxidos foi utilizado N_2 a 200°C por 60min e os catalisadores $H_2:N_2$ (5% H_2 em volume) a 300°C por 60min. Os gases possuíram vazão de $120\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.3 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (EIV)

Esta técnica permite relacionar a absorção em certas regiões de frequência com grupos vibracionais específicos e movimentos de flexão ou, mesmo em certos casos, aqueles grupos com a parte restante da molécula. Assim a análise do espectro torna possível concluir que certos grupos funcionais ou metais se acham presentes ou ausentes na amostra.

Os espectros de infra-vermelho foram obtidos em um espectrofotômetro (BOMEM-NEC), usando-se pastilhas de KBr na região de 200 a 4000 cm^{-1} .

Foram analisados por esta técnica precursores e óxidos.

3.4.4 - Análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)

Através destas técnicas termogravimétricas pode-se ter informações sobre as transformações que possam ocorrer com sólidos durante o aquecimento.

A ATD consiste em se submeter uma amostra do precursor e de um material inerte simultaneamente a uma dada velocidade de aquecimento. Por sistemas de termopares é feita a leitura da diferença de temperatura entre ambos os materiais. Durante o aquecimento o sólido poderá sofrer transformações físicas ou químicas, sejam elas endotérmicas ou exotérmicas.

As curvas de ATD e ATG foram realizadas em um termo-analisador STANTON-RECROFT (STA-780). Para os precursores foram feitas em atmosferas de N_2 e de ar, ambas em vazão de $56\text{cm}^3/\text{min}$ com velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 5mg. Para os óxidos foram realizados em ar com mesma vazão e velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de amostra de 25mg.

Os ensaios de ATG dos óxidos foram utilizados para a determinação de seus teores de carbono residual.

3.4.5 - Redução com temperatura programada (TPR)

Esta técnica foi recentemente desenvolvida (27) e tem o objetivo de caracterizar quimicamente catalisadores metálicos. Consiste na passagem de hidrogênio através do leito catalítico com um aumento linear de temperatura com o tempo. As curvas de TPR, são, então, obtidas pelo consumo de hidrogênio em função da temperatura. Estas curvas fornecem informações da natureza química e do comportamento do componente catalítico. A área sob a curva fornece a concentração do componente ativo presente no catalisador.

Uma mistura gasosa de $H_2 : N_2$ (5% H_2 vol) foi passada através do leito catalítico conectado a uma coluna de vidro contendo zeolita do tipo 3A e sílica-gel. Esta coluna tem por finalidade a remoção de água, formada durante o processo de redução antes da passagem do fluxo gasoso pelo detector de condutividade térmica (DCT). A saturação da zeolita empregada era indicada pela mudança de coloração da sílica-gel. Submete-se o sistema a um aquecimento programado de temperatura (conforme condições apresentadas abaixo), utilizando um programador linear de temperatura acoplado a um forno com capacidade de aquecimento de 1000°C.

As condições utilizadas foram:

- faixa de temperatura: $T_{amb} - 350^{\circ}C$;
- $\frac{dT}{dt} = 10^{\circ}C \cdot min^{-1}$
- $m = 100mg$

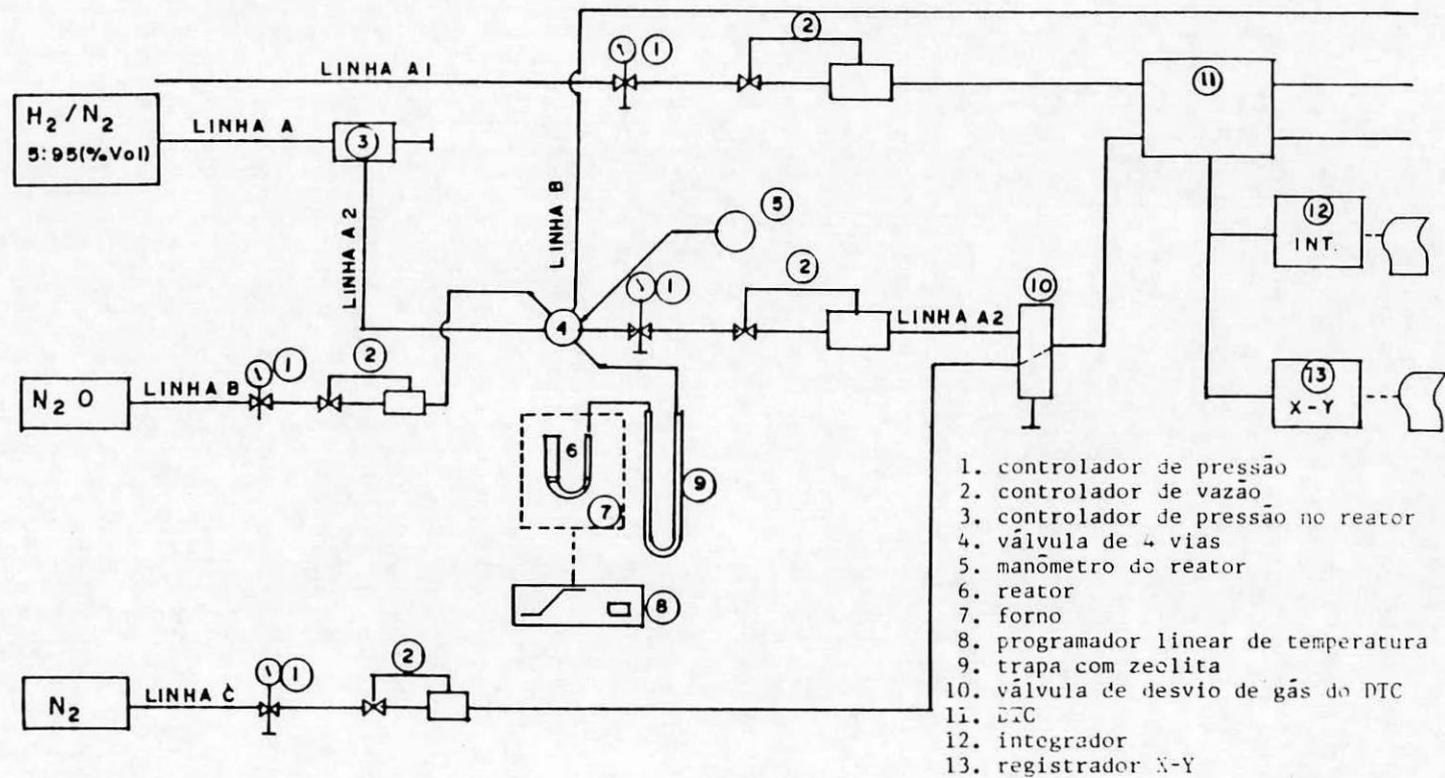


Figura 3.5 - Diagrama esquemático utilizado para obtenção das curvas de TPR e determinação da área metálica específica.

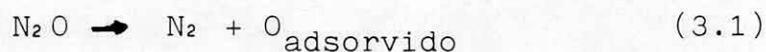
Utilizou-se para obtenção destas curvas um medidor de área superficial específica (CG 2000) e um registrador XY (marca ECB mod. RB400). O diagrama esquemático utilizado é mostrado na figura 3.5 linha A. Na figura 3.6 mostra-se o reator de vidro utilizado para obtenção dos espectros de TPR.

3.4.6 - Área superficial específica metálica (S_{Cu})

Para propósitos de estudo, diagnóstico ou elucidação das propriedades de catalisadores mistos, nos quais o componente ativo é um metal, a área superficial específica deste componente ativo constitui-se em uma útil característica física. Na prática, a quimissorção forma uma base ideal para determinação de superfície, especialmente para metais.

Um pré-requisito deste método é que o adsorbato forme uma monocamada na superfície e que haja uma relação entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos na superfície.

A decomposição do N_2O sobre a superfície do cobre, que ocorre segundo a reação:



é um método adequado, segundo vários autores (28-35) para medidas de área superficial específica do cobre, íon ativo de interesse neste trabalho.

O óxido nitroso tem a propriedade de oxidar somente uma monocamada na superfície do catalisador a uma temperatura menor que $100^\circ C$, ao contrário de outros gases como, por exemplo, o oxigênio. A quimissorção do oxigênio é acompanhada por lenta oxidação das camadas interiores do catalisador a

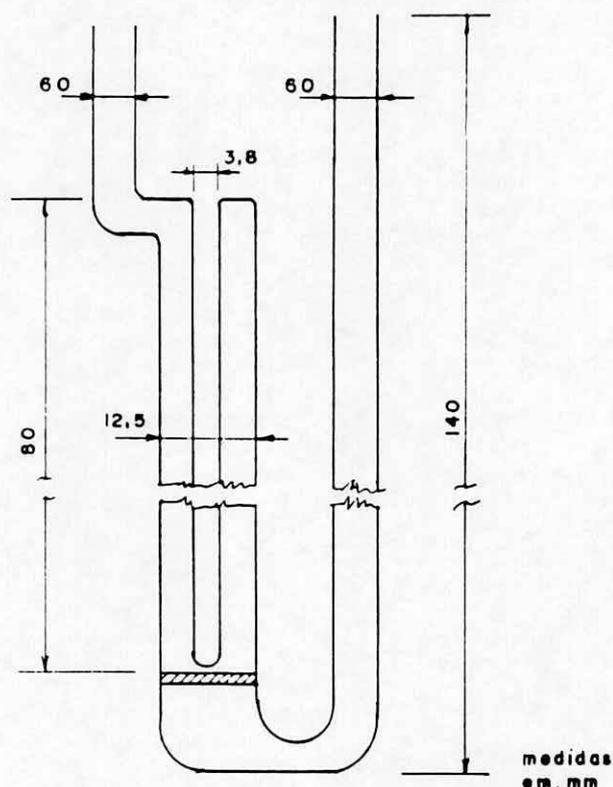
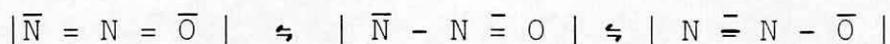
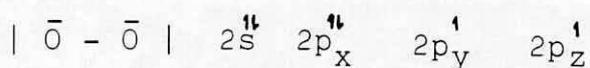


Figura 3.6 - Reator de vidro utilizado para obtenção das curvas de TPR.

temperatura acima do ambiente (28) e se os cristais de cobre são muito pequenos (p.ex. $< 100 \text{ \AA}$) eles podem ser rápida e totalmente oxidados a 77K (28). A baixa reatividade em ambas superfícies e camadas interiores do catalisador, do N_2O , comparada com o oxigênio é devida a diferença na estrutura eletrônica entre essas duas moléculas. A molécula linear de N_2O



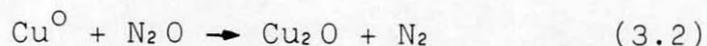
sendo estabilizada por ressonância tem baixa atividade, enquanto que o oxigênio é uma molécula mais reativa devido a presença de dois elétrons não emparelhados em diferentes níveis p



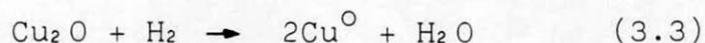
As medidas de área superficial específica metálica foram efetuadas nos mesmos equipamentos utilizados para obtenção das curvas de TPR, mais o integrador-registrador HP VDC 3390A conforme o seguinte procedimento:

- ativação da amostra do óxido nas condições utilizadas durante a ativação para a reação química, ou seja, $T = 300^{\circ}\text{C}$ e velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$;

- oxidação superficial da amostra com N_2O (99,99%) na temperatura de 70°C por 2,5h e 2 atm de pressão:



- termorredução da amostra oxidada superficialmente com uma mistura de $\text{H}_2:\text{N}_2$ (5% H_2 vol) com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300°C



- área superficial estimada pela medida do H_2 consumido na termorredução diferencial, admitindo-se quimissorção de $0,8 \cdot 10^{15}$ átomos de oxigênio por cm^2 de cobre (28).

A área superficial específica metálica foi calculada como se segue (ver anexo B):

$$S_{\text{Cu}} = 6719,125136 \frac{a(p_{\text{amb}} - p_w) \cdot y_{\text{Hz}}}{m \cdot A_{\text{cal}} \cdot t \cdot T_{\text{amb}}(\text{K})} \quad (3.5)$$

onde:

$$S_{\text{Cu}} = \text{área superficial específica metálica } \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{cat}}} \right);$$

a = contagem da área do pico;

p_{amb} = pressão atmosférica (mmHg);

p = pressão de vapor d'água no T_{amb} (mmHg);

- y_{H_2} = fração volumétrica de H_2 na mistura gasosa;
 T_{amb} = temperatura ambiente (K);
 A_{cal} = área em contagem na calibração por minuto;
 t = tempo no fluxímetro (s);
 m = massa de amostra (g).

O diagrama esquemático utilizado é mostrado na figura 3.5, linhas A, B e C, e o reator é mostrado na figura 3.6.

3.4.7 - Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter-se informação sobre a morfologia dos óxidos. O microscópio utilizado foi o equipamento Cambridge, modelo S4-10.

Para preparação das amostras aproximadamente 100mg de óxido foram colocados em um becker de 20ml contendo acetona. Para dispersar os grãos dos óxidos, esta mistura foi submetida ao ultrassom durante cinco minutos. Após, com ajuda de um conta-gotas, foi retirada uma fração desta dispersão e foi gotejada na superfície de um porta-amostras de alumínio devidamente polida e limpa. Findado este procedimento, o porta-amostra foi levado a um vaporizador de ouro para realizar a metalização da amostra.

3.4.8 - Ensaio de atividade catalítica

Os ensaios de atividade catalítica foram efetuados no mesmo reator utilizado para calcinação (figura 3.3). A temperatura no interior do reator foi medida por elemento de ferro-constantan acoplado a um termômetro digital (ECB). A figura 3.7 mostra a aparelhagem que foi utilizada nos ensaios de atividade catalítica. Esta aparelhagem consiste

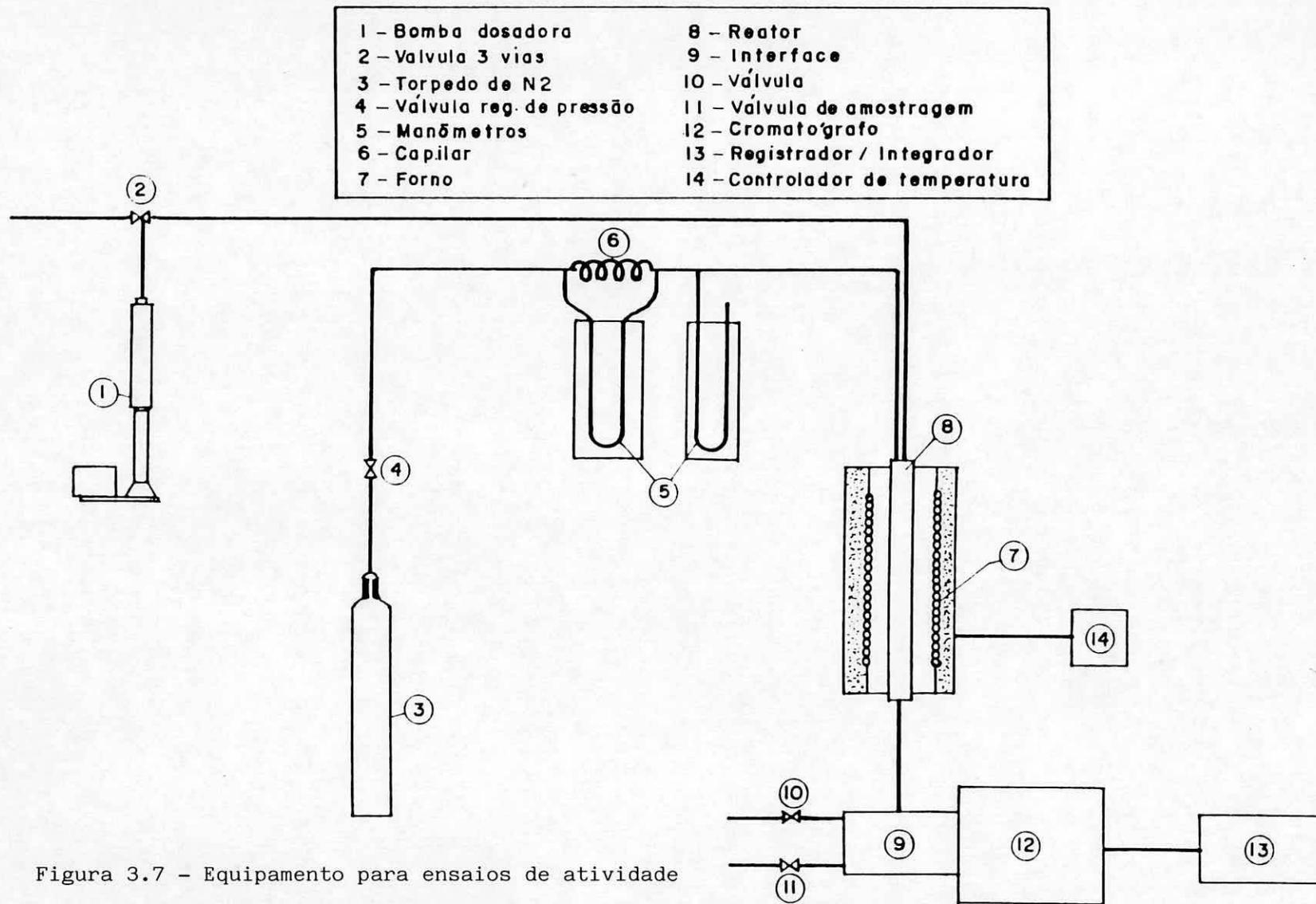


Figura 3.7 - Equipamento para ensaios de atividade

de:

- sistema de alimentação dos reagentes ao reator (bomba dosadora);
- reator e forno para convecção forçada de ar para aquecimento e controle da temperatura no reator;
- válvula aquecida para amostragem de efluente do reator ao cromatógrafo a gás para análise.

O reator foi alimentado a pressão atm., sendo operado nas temperaturas de 260 a 300 °C e tempo de contato (W/F) variando de 4,5 a 18,2 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{gmol}_{\text{etanol}}^{-1}$.

Os efluentes do reator foram analisados quantitativamente por um cromatógrafo de gás usando-se cromatógrafo CG mod. 3537-s acoplado a um registrador e integrador HP VDC 3390A. As colunas utilizadas para separação da mistura foram de aço inoxidável de 2m de comprimento e 3mm de diâmetro, com enchimento de Chromossorb-102; utilizando-se nitrogênio como gás de limpeza.

O catalisador foi previamente ativado com uma mistura gasosa de $\text{H}_2:\text{N}_2$ (5% H_2 vol) segundo a programação apresentada na figura 3.4.

O grau de conversão do etanol nos produtos de reação, efluentes do reator, foi calculado utilizando-se a expressão A.1, no anexo A. As expressões para cálculo de seletividade e rendimento nos diversos produtos também são apresentados neste anexo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - A obtenção dos precursores pelo método de complexação

Os precursores foram obtidos conforme descrito no item 3.2. Mas antes de se escolher o equipamento mais adequado e a forma de condução deste processamento, foram tentadas algumas modificações no método proposto por COURTY et alii (15). O que se tentava era obter o precursor em um tempo mais curto e, se possível, com um menor número de equipamentos.

A partir daí passou-se a tentar modificações operacionais utilizando o roto-evaporador (figura 3.1), mas sem a utilização de vácuo. Produzia-se a solução aquosa e a submetia a uma concentração provocada apenas pela temperatura, que era mantida a 140°C. Uma vez concentrada a solução, a mesma era diluída com etanol. O motivo de se usar outro solvente era a tentativa de se arrastar compostos nitrosos. Assim diminuía-se a concentração destes compostos após diluições e evaporações consecutivas. Mas em praticamente todas as tentativas, quando a solução já adquirira uma viscosidade alta, a decomposição dos nitratos produzia uma alta exotermia que causava o arraste do material para fora do balão de carga. Tentou-se a substituição de etanol por acetona, mas assim tornou-se necessária a utilização de mais uma etapa no processamento: filtração ou centrifugação. Como o pó era muito fino, parte do material acabava sendo arrastado.

Em função destas observações decidiu-se obter os precursores da forma apresentada no item 3.2, descrito por COURTY et alii (15).

4.2 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho

(EIV) de precursores

Na figura 4.1 estão apresentados os espectros de absorção na região do infra-vermelho dos precursores preparados nas três proporções de ácido cítrico (medidas em equivalentes de ácido pelo somatório de equivalentes dos metais).

As bandas características deste material se localizaram em 1400 e 1600 cm^{-1} e seriam atribuídas a vibrações simétricas e assimétricas do grupamento COO^- . A banda referente a grupamentos NO_3^- aparece superposta a banda de citrato na região de 1400 cm^{-1} (23).

Com o aumento da proporção de ácido cítrico há o aparecimento gradual da banda situado a 1725 cm^{-1} característico de funções carboxílicas não ligadas (COOH).

Observando-se o espectro referente ao precursor com proporção $P=0,7$ percebe-se que esta banda surge como um ombro na região de 1641 cm^{-1} . Com o aumento da proporção de ácido cítrico, este ombro se transforma em uma banda cada vez mais intensa na região de 1725 cm^{-1} .

As bandas referentes as funções carboxílicas ligadas a metais são atribuídas nas regiões de 1386 e 1641 cm^{-1} (para $P=0,7$), 1391 e 1631 cm^{-1} (para $P=1,1$) e 1384 e 1631 cm^{-1} (para $P=1,5$). As bandas a 1386 cm^{-1} ($P=0,7$), 1391 cm^{-1} ($P=1,1$) e 1384 cm^{-1} ($P=1,5$) sobrepõem-se a banda referente aos íons nitrato (NO_3^-). Neste particular observa-se que até a proporção de ácido igual a 1,1 estas são pontiagudas e aumentam de intensidade nas proporções de ácido cítrico de 0,7 a 1,1. Na proporção de ácido de 1,5 esta banda é bem mais arredondada. Isto leva a acreditar que há um aumento da incorporação de nitratos

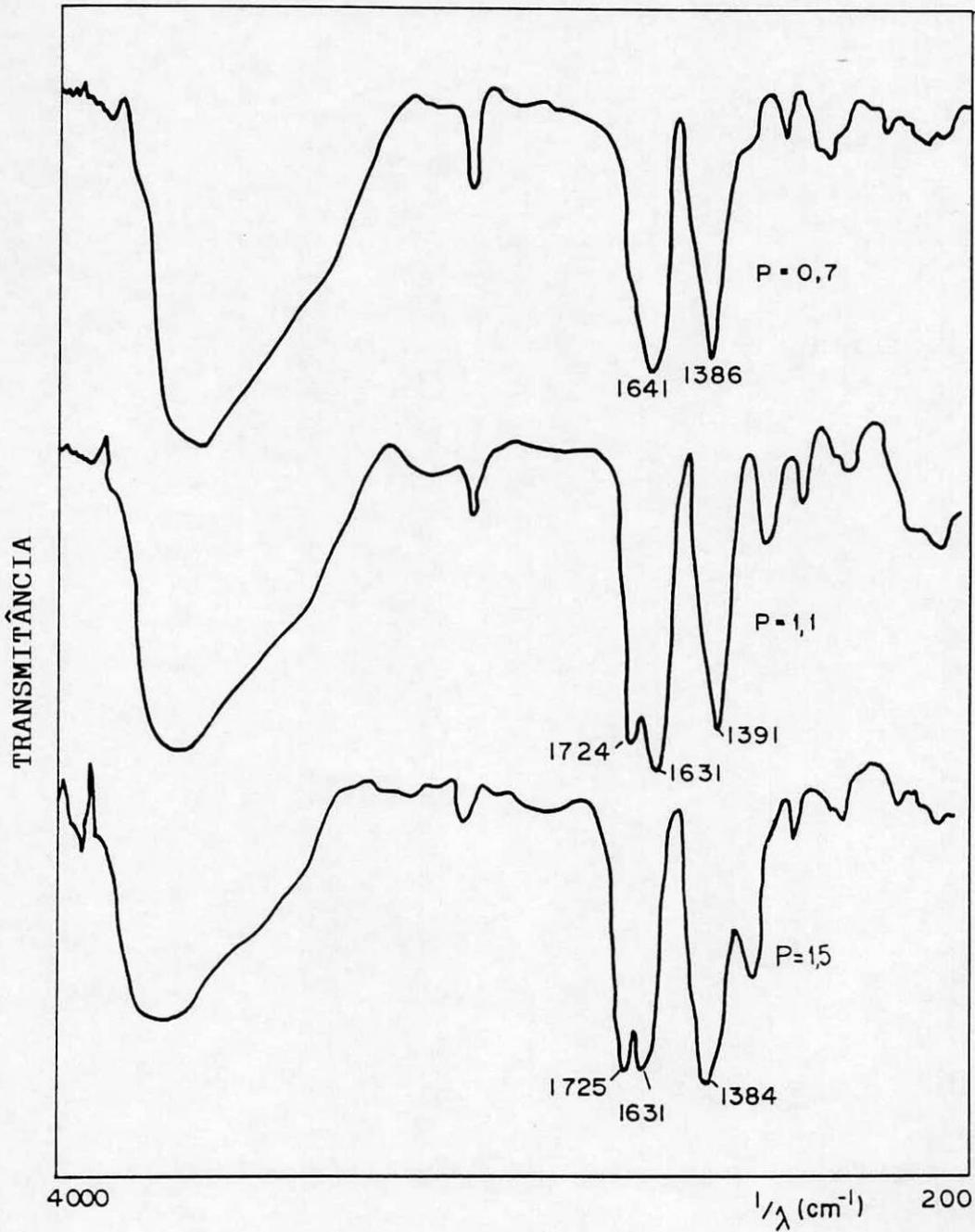


Figura 4.1 - Espectro de absorção na região do infra-vermelho dos precursores com diferentes proporções P de ácido cítrico.

até a proporção P=1,1.

Para todos os espectros dos precursores, mostra-se na tabela 4.1, as diferenças de frequência entre as vibrações COO^- assimétricas e simétricas.

Tabela 4.1 - Diferenças de frequência das vibrações assimétricas e simétricas do grupamento COO^- dos precursores orgânicos.

P equ. ácido Σ equ. M	$\frac{1}{\lambda} \text{COO}^-_{\text{as}}$ (cm^{-1})	$\frac{1}{\lambda} \text{COO}^-_{\text{sim}}$ (cm^{-1})	$\Delta(\frac{1}{\lambda})$ (cm^{-1})
0,7	1641	1386	255
1,1	1631	1391	240
1,5	1631	1384	247

As vibrações referentes ao grupamento COO^- assimétrico, segundo APESTEGUIA (23), são mais características para avaliar os grupos carboxílicos ligados covalentemente a metais.

As vibrações referentes ao grupamento COO^- simétricos podem estar incorporando grupos NO_3^- . As diferenças de frequência indicadas na tabela 4.1 mostram que os precursores preparados com a proporção de ácido cítrico de 1,1 apresentam um valor inferior com relação aos demais precursores. Isto, possivelmente, se deva a uma maior incorporação de NO_3^- nas vibrações simétricas, de forma covalente.

A figura 4.2 apresenta uma possível estrutura do precursor preparado pelo método de complexação. Lá estão indicadas as bandas que caracterizam este precursor e as diferentes formas que os íons nitrato podem se incorporar ao mesmo (41).

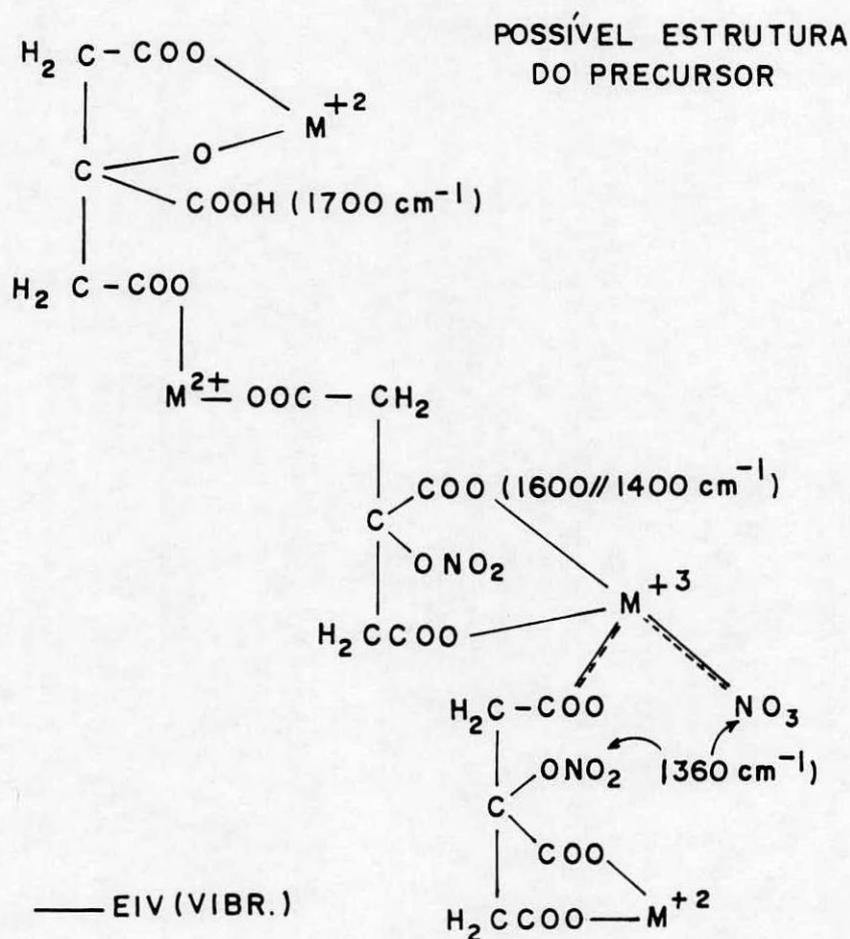


Figura 4.2 - Possível estrutura do precursor com as bandas características dos principais grupamentos (41).

4.3 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termo-gravimétrica (ATG) de precursores

As análises termo-diferenciais (ATD) são apresentadas na figura 4.3. Lá estão os perfis de temperatura da decomposição térmica dos precursores, preparados com as três proporções de ácido cítrico ($P=|$ 0,7; 1,1; 1,5), nas atmosferas de nitrogênio e ar.

Para o precursor preparado com a proporção de ácido $P=0,7$ as curvas de ATD em N_2 e ar mostram

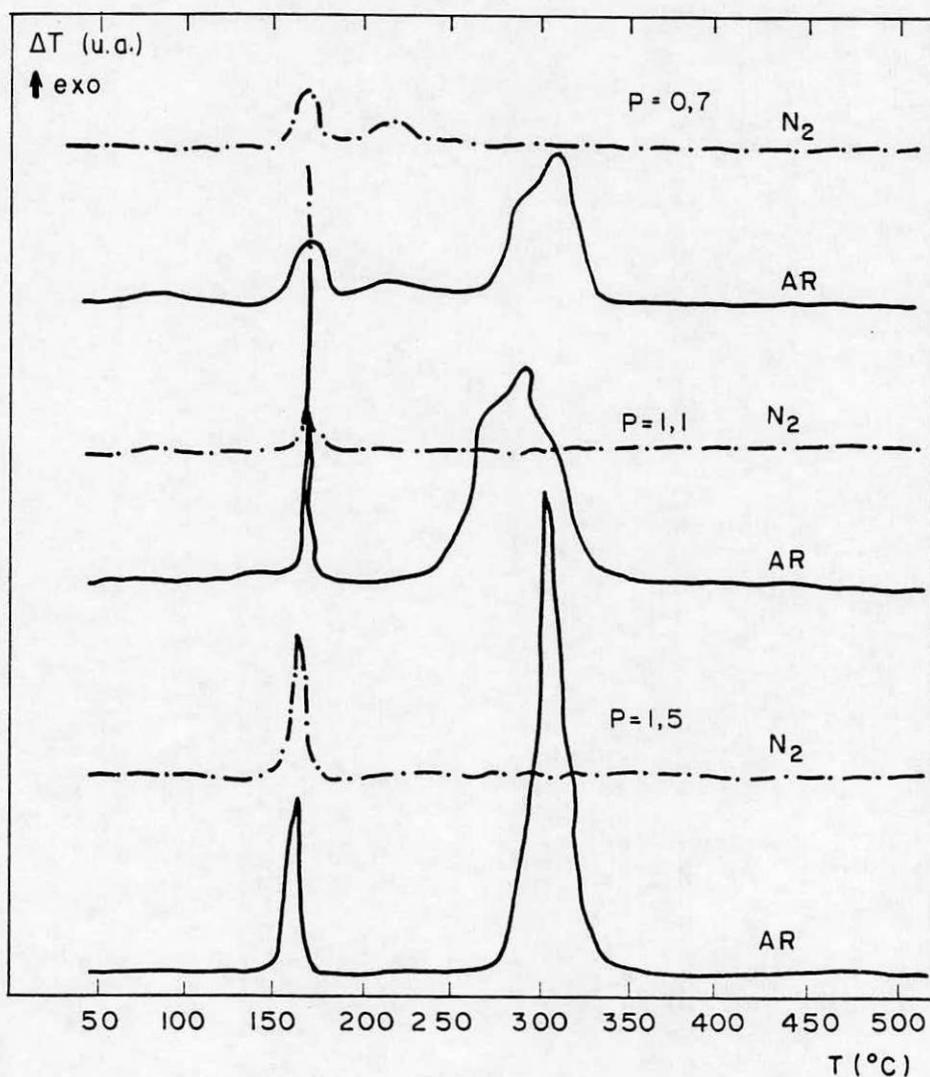


Figura 4.3 - Curvas de ATD em N_2 e ar dos precursores com diferentes proporções P de ácido cítrico.

perfis de decomposição similares até a temperatura de 250°C . O primeiro pico exotérmico, que ocorre entre as temperaturas de 150 e 190°C , tanto em nitrogênio como em ar, corresponde a uma reação entre as funções nitrato e carboxílica não ligada a metais (APESTEGUIA (24)). Esta reação é exotérmica e libera gases nitrosos e CO_2 (24). O segundo pico exotérmico, que corresponde a 220°C , também não depende da atmosfera. Este pico é atribuído, segundo a literatura (23), pelo calor gerado de uma

desidratação interna da matriz vítrea. Isto é discutível, porque o processo de desidratação é endotérmico. De qualquer forma, este pico pode estar vinculado a alguma reação residual, ocorrida na matéria orgânica, entre os nitratos e as funções carboxílicas.

Em temperaturas acima de 250°C , a decomposição realizada em nitrogênio não produziu nenhuma transformação exotérmica. A decomposição térmica realizada em ar, ao contrário, produziu uma forte exotermia provocada pela combustão das funções carboxílicas ligadas a metais (citratos) com liberação de CO_2 , segundo APESTEGUIA (24). Esta exotermia representada por picos sobrepostos na região de 270 a 340°C é a mais forte que ocorre durante a decomposição térmica deste precursor em ar. A sobreposição destes picos é observada devido, possivelmente, a formação de uma estrutura heterogênea causada pelo calor operado no primeiro pico exotérmico a 150°C . A estrutura do precursor pode ter sido quebrada provocando segregação de fases no sistema.

Para o precursor com proporção de ácido cítrico com $P=1,1$ também ocorre a exotermia na região próxima a 160°C independente da atmosfera. Mas esta curva apresenta um pico exotérmico extremamente mais intenso do que o ocorrido com o precursor com proporção de ácido cítrico $P=0,7$. Isto talvez se explique pelo fato de ocorrer com este precursor uma maior incorporação de nitratos durante a sua secagem. A análise de infra-vermelho (EIV), mostrada no item 4.2 aponta para esta possibilidade, mas a razão desta incorporação é desconhecida. O pico a 220°C presente na decomposição térmica do precursor preparado com proporção de ácido cítrico $P=0,7$ não aparece neste precursor com $P=1,1$, talvez em função da alta energia e do alto consumo de massa (que será

mostrado a seguir) que remove uma quantidade maior de material.

Nas temperaturas maiores que 250°C , também como ocorrido com o precursor com $P=0,7$, não há transformações térmicas significativas na decomposição térmica conduzida em nitrogênio. Na decomposição em ar aparece um pico exotérmico na região de 250 a 350°C , similar ao que ocorre com o precursor com $P=0,7$, apenas sendo mais intensa. Também verifica-se nesta curva, que o pico exotérmico que ocorre na região de 250°C apresenta sobreposição bem mais saliente que no verificado com $P=0,7$, devido a energia do primeiro pico exotérmico (160°C) ser muito alta.

Finalmente, para o precursor com $P=1,5$, também ocorrem transformações térmicas similares às ocorridas com os outros precursores em ambas atmosferas (nitrogênio e ar). As faixas de temperatura onde ocorrem os picos são aproximadas. O que difere é que neste precursor não há tanta incorporação de nitratos, fato este que não origina sobreposição de picos na exotermia em torno de 270°C na decomposição em ar. Isto confirma a observação registrada no item 4.2. O espectro de infra-vermelho deste precursor mostra uma menor incorporação de nitratos.

As figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram as análises térmicas gravimétricas dos precursores realizadas em nitrogênio e ar. Nestas curvas apresentam-se a perda de massa ocorrida durante a decomposição térmica dos precursores como função da temperatura.

A figura 4.4 mostra uma análise termo-gravimétrica realizada no precursor preparado com proporção de ácido cítrico $P=0,7$ em nitrogênio e ar.

Na decomposição térmica realizada em ar a perda de massa observada foi de 57%. A perda de

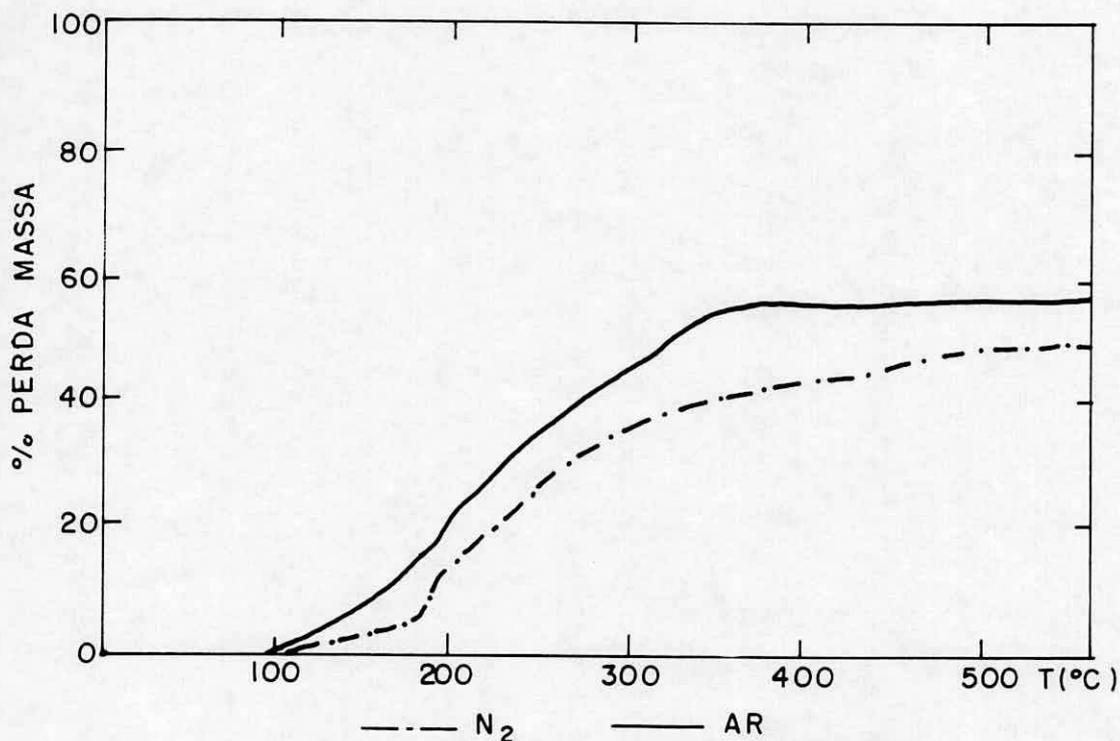


Figura 4.4 - Curvas de ATG em N₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=0,7.

massa teórica estipulada para este precursor foi de 46%.

A análise térmica gravimétrica em ar deste precursor apresentou suas inflexões nas faixas de temperatura onde ocorreram as exotermias (figura 4.3 - P=0,7).

Na análise térmica gravimétrica em nitrogênio deste precursor a inflexão ocorreu devido ao primeiro pico exotérmico. O restante da perda de massa se deu por degradação da matéria orgânica conforme observada em APESTEGUIA (24). O total da perda de massa para esta decomposição foi de 50%.

A diferença de perda de massa da decomposição em ar entre a teórica e a real se deve a diferenças de umidade do sólido e incorporação de íons nitrato

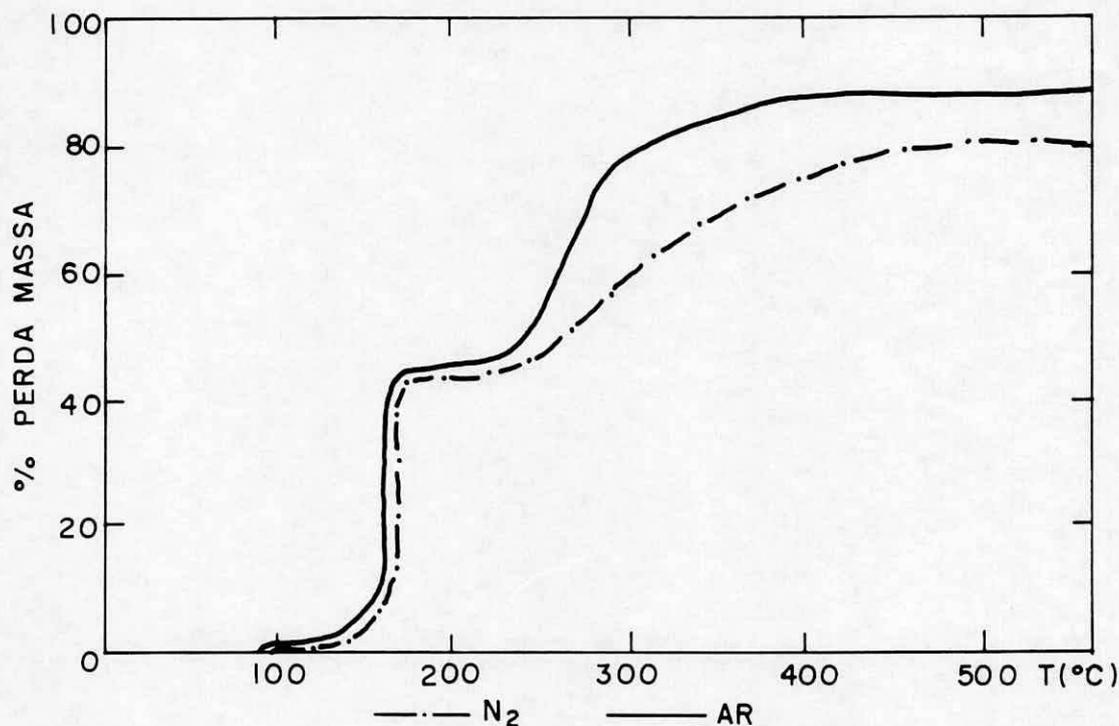


Figura 4.5 - Curvas de ATG em N₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=1,1.

(NO₃⁻). A diferença de perda de massa entre a decomposição térmica em ar e nitrogênio está relacionada com o fato de que o material decomposto em nitrogênio mantém ainda um teor de carbono mais elevado em função de não haver a combustão total do material.

A figura 4.5 mostra uma análise térmica gravimétrica do precursor com proporção de ácido cítrico P=1,1 em nitrogênio e ar. A primeira decomposição térmica ocorrida neste precursor é fortemente exotérmica (figura 4.3, P=1,1). Analisando e confrontando as análises termo-gravimétricas e termo-diferenciais deste precursor, isto pode ter sido provocada por uma grande incorporação de nitratos. Estes nitratos, juntamente com às funções carboxílicas livres, ao decomporem-se produzem uma alta liberação

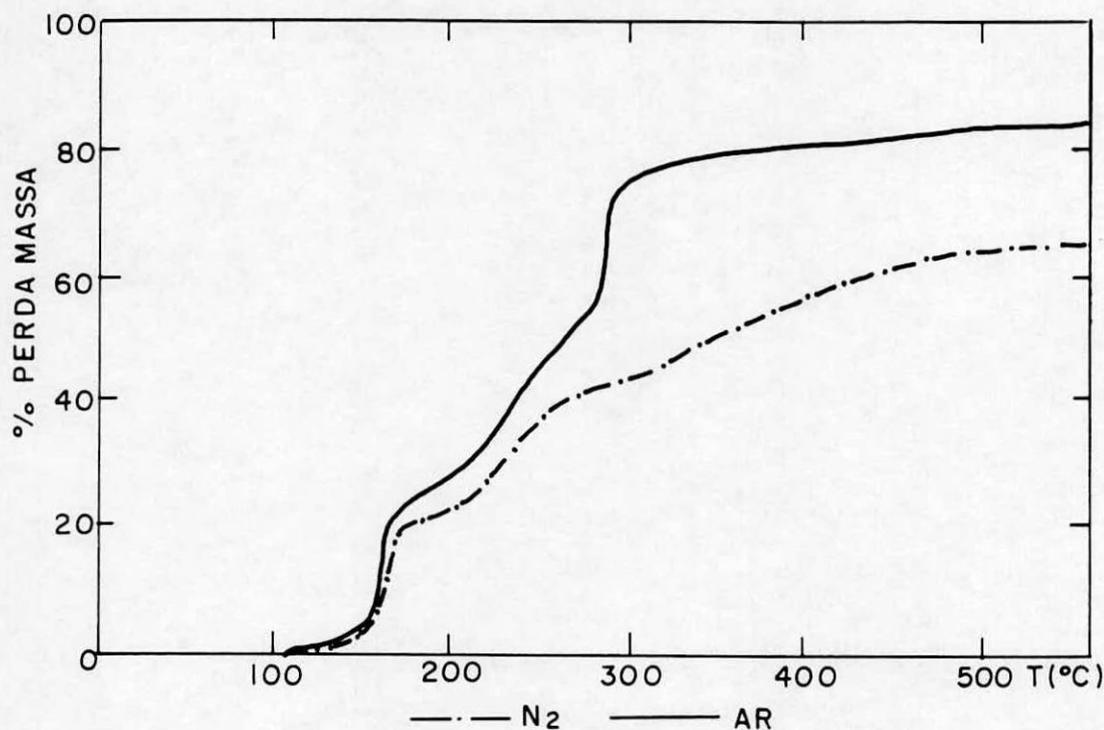


Figura 4.6 - Curvas de ATG em N₂ e ar do precursor com proporção de ácido cítrico P=1,5.

de energia. Ambas funções estão em maior quantidade. Assim sendo, a liberação de massa foi maior.

A partir da temperatura de 250°C na decomposição em ar há um maior consumo de matéria orgânica que na decomposição em nitrogênio. Como obtido em APESTEGUIA (24) a decomposição em N₂ leva a um sólido com teor de carbono maior. A perda de massa teórica esperada era de 51% e foi em N₂, de 80% e em ar 88% .

A figura 4.6 mostra a análise termogravimétrica (ATG) do precursor preparada com proporção de ácido P=1,5 em nitrogênio e ar. Este precursor já não apresenta uma perda de massa tão alta devido ao primeiro pico exotérmico. Constata-se que, comparando-se o espectro de infra-vermelho do precursor,

não há tanta incorporação de nitratos à sua molécula. A perda de massa mais substancial que ocorreu durante a decomposição em ar foi devido ao segundo pico exotérmico. Nota-se que a perda de massa referente a grupamentos COOH^- e NO_3^- é menor que do precursor com $P=1,1$. Com o aumento da proporção de ácido cítrico há uma maior e melhor distribuição dos íons metálicos na estrutura. Ocorre também uma maior quantidade de ligações dos metais com as funções carboxílicas incorporando menos NO_3^- . Talvez seja em função disto que se obtenha o segundo pico exotérmico na decomposição em ar homogêneo (fig. 4.3, P-1,5), não ocorrendo sobreposição de picos.

As perdas totais de massa foram de 65% em nitrogênio e de 84% em ar. A perda de massa teórica foi de 62%.

4.4 - A obtenção dos óxidos mistos pela decomposição térmica de precursores obtidos pelo método de complexação

A figura 4.7 mostra esquematicamente a variação da temperatura durante a decomposição térmica do precursor em ar em condições normais de operação. Observa-se a formação de dois picos exotérmicos. O primeiro ocorreu entre 140 e 200°C e o segundo, sendo bem mais exotérmico, ocorreu entre 240 e 300°C. Quando a decomposição térmica foi realizada em nitrogênio houve apenas o aparecimento do primeiro pico.

Na decomposição térmica dos precursores obtidas pelo método de complexação, devido a mesma ser extremamente exotérmica, principalmente quando realizada em ar, surgiram dificuldades para realização desta etapa. As dificuldades fixaram-se no

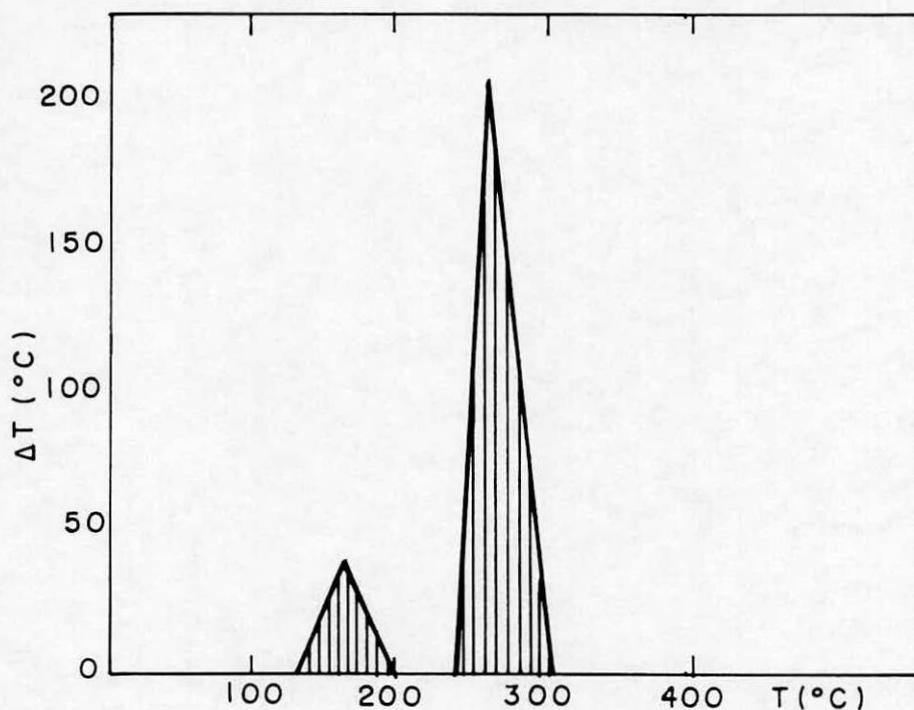


Figura 4.7 - Decomposição térmica dos precursores em ar.

estabelecimento da geometria do reator, atmosfera de decomposição, velocidade de aquecimento e vazão de gás através do leito de decomposição.

A necessidade de um controle de temperatura rígida levou à escolha do reator já apresentado na figura 3.3 e detalhado no item 3.3.

O posicionamento da forma de aquecimento, juntamente, com o reator, foi vertical com fluxo de gás ascendente possibilitando uma maior homogeneidade do gás em contato com o leito de decomposição.

Como atmosferas de tratamento térmico foi tentada a utilização de nitrogênio, pois o ar aumenta a taxa de calor gerado, levando a um controle mais difícil na temperatura. Mas o nitrogênio conduz a um sólido com alto resíduo carbonoso, além de

ter provocado a redução do cobre na decomposição térmica. O nitrogênio provoca degradação no precursor deixando o material, em função da redução parcial, bastante heterogêneo.

Ainda cabe ressaltar que a quantidade de massa de precursor no leito também foi avaliado, já que quanto maior fosse a mesma, maior o descontrole na temperatura.

Assim sendo, os resultados a seguir correspondem a caracterização de óxidos por tratamento térmico em ar dos precursores.

4.5 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho (EIV) dos óxidos

A figura 4.8 mostra os espectros de infra-vermelho dos óxidos obtidos dos precursores decompostos em diferentes temperaturas finais de calcinação (400, 550 e 700°C).

Verifica-se, neste caso, que a proporção de ácido cítrico não mostra influências significativas sobre os espectros dos óxidos. Em função disto estão apresentados apenas os espectros dos óxidos preparados a partir de precursores com proporção de ácido cítrico igual a 1,5. Estes espectros são bastante semelhantes aqueles dos óxidos preparados com as demais proporções de ácido.

As intensidades características dos grupamentos COO^- diminuem com o aumento da temperatura de calcinação.

Nos óxidos calcinados a 700°C percebe-se a banda característica da estrutura espinélio na região entre 500 e 800 cm^{-1} . FORZATTI (40) também obtiveram esta estrutura, sendo identificada na mesma região de infra-vermelho, trabalhando com cromatos.

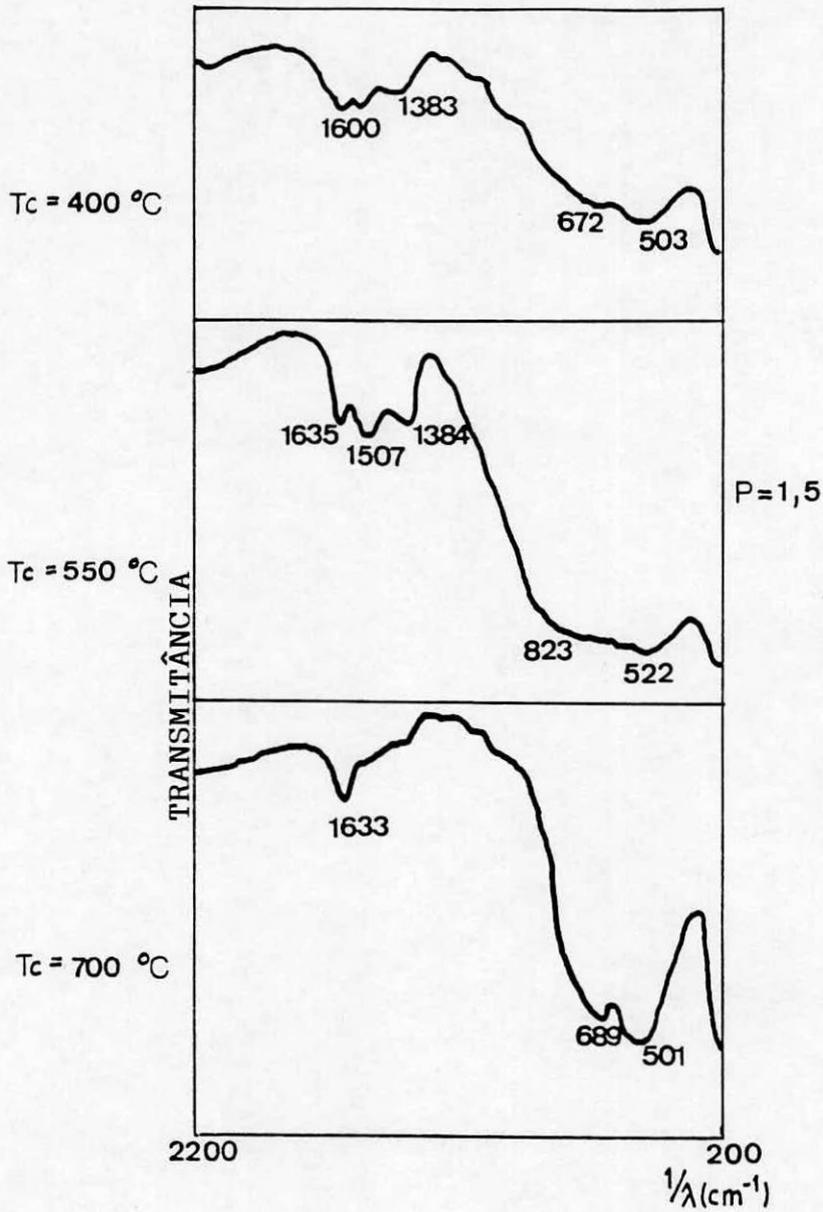


Figura 4.8 - Espectros de absorção de infra-vermelho dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700 $^\circ\text{C}$, de precursor preparado com proporção de ácido cítrico $P=1,5$.

4.6 - Análise térmica diferencial (ATD) dos óxidos

A figura 4.9 mostra a análise térmica

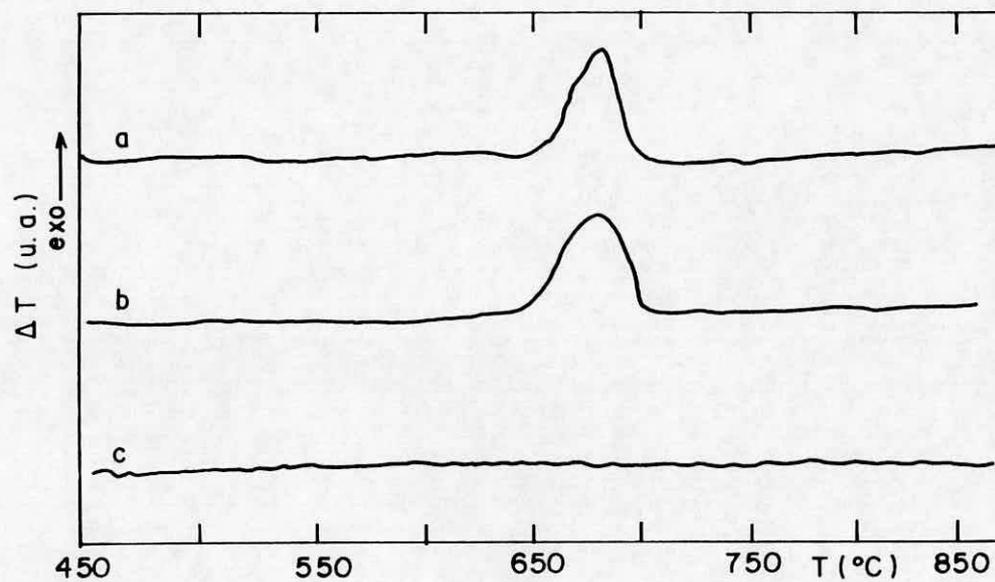


Figura 4.9 - Curvas de ATD dos óxidos calcinados nas temperaturas de a) 400°C; b) 550°C e c) 700°C obtidos de precursor com proporção de ácido cítrico P=1,5.

diferencial (ATD) dos óxidos calcinados nas temperaturas de 400, 550 e 700°C preparados a partir de precursores com proporção de ácido P igual a 1,5.

Em todos os óxidos preparados através da decomposição térmica dos precursores sintetizados com proporção de ácido P igual a 0,7; 1,1 e 1,5 com temperaturas finais de calcinação até 550°C, ocorre o aparecimento de um pico exotérmico na região de 650 a 700°C. Nos óxidos calcinados a 700°C este pico não aparece.

Este comportamento também é observado no mesmo sistema preparado via coprecipitação por BUENO (9).

Este resultado será melhor discutido no próximo item.

4.7 - Difração de raios-X (DRX) dos óxidos

A figura 4.10 mostra os difratogramas dos óxidos preparados nas proporções de ácido cítrico P de 0,7 obtidos por calcinação nas temperaturas de calcinação (T_c) de 400, 550 e 700°C.

A tabela 4.2 apresenta as fases encontradas nestes difratogramas indicando as distâncias interplanares características respectivas a cada uma delas juntamente com as intensidades relativas.

Analisando-se estes resultados verifica-se que, comparativamente ao mesmo óxido preparado por coprecipitação (que contém os mesmos teores de Cu, Zn e Al) por BUENO (9), estes óxidos apresentam fases bem mais segregadas. O Al que deveria agir como um estabilizante da estrutura permitiu que a fase CuO, principalmente, segregasse a temperaturas de calcinação baixas ($T_c=400^\circ\text{C}$).

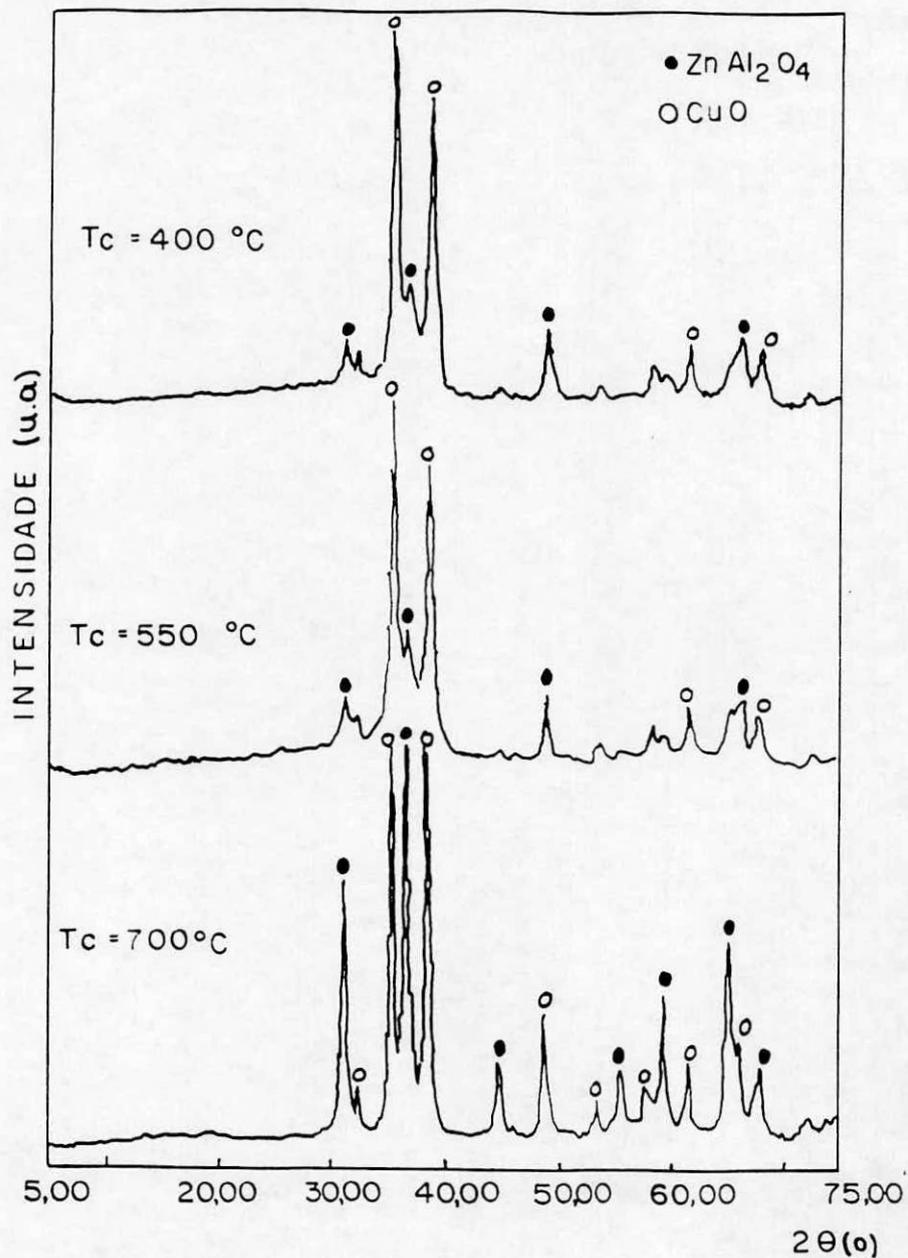


Figura 4.10 - Difratoogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursores com proporção de ácido $P=0,7$.

A figura 4.11 mostra os difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700 °C preparados a partir de precursores com proporção de ácido $P=1,1$.

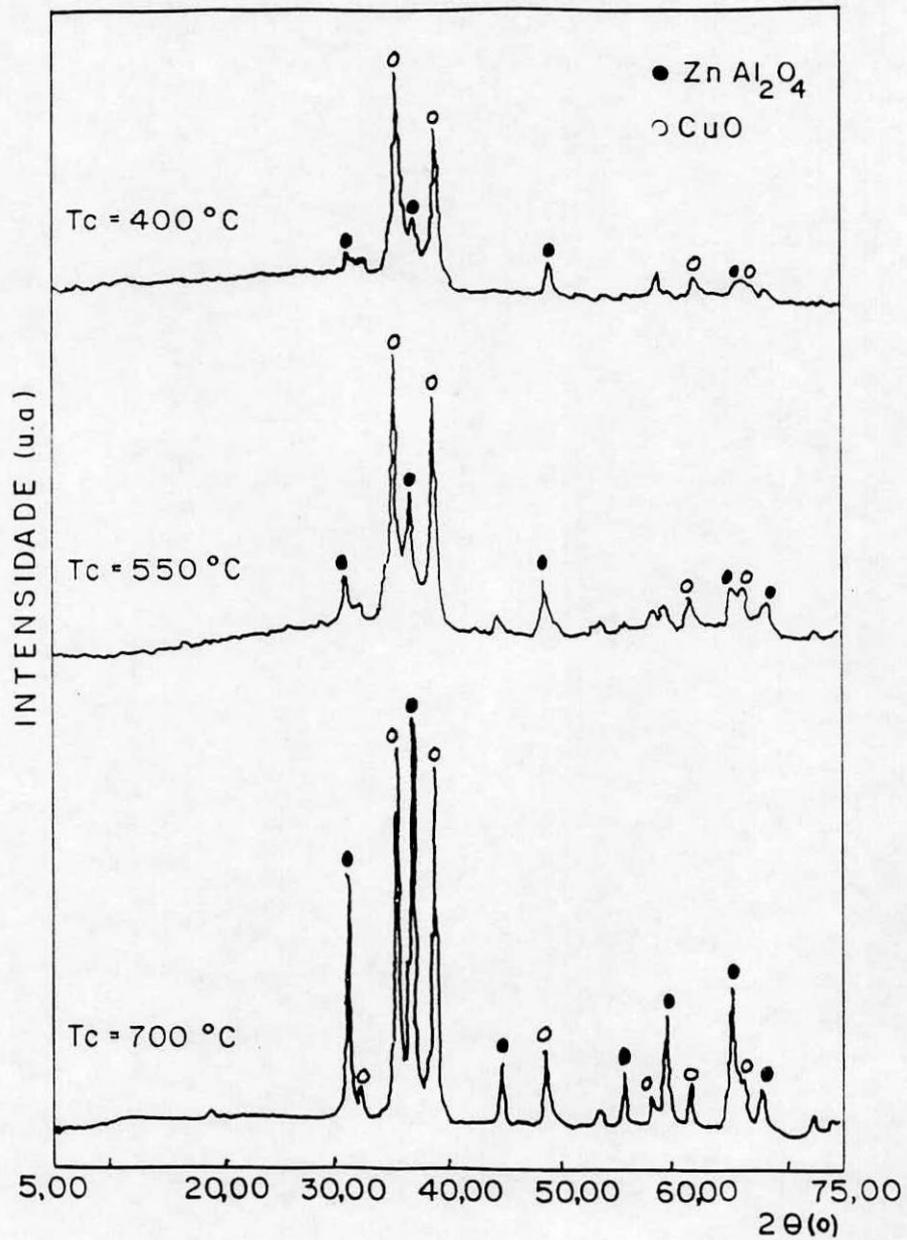


Figura 4.11 - Difratoogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursor com proporção de ácido P=1,1

Tabela 4.2 - Distâncias interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C preparados a partir de precursores com P=0,7.

Referência		P=0,7							
CuO (45)		ZnAl ₂ O ₄ (45)		T _c =400°C		T _c =550°C		T _c =700°C	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
		2,86	84	2,86	33	2,86	35	2,86	59
2,75	12							2,76	24
2,52	100			2,53	100	2,53	100	2,53	100
		2,44	100	2,44	47	2,44	51	2,44	97
2,32	96			2,32	85	2,32	86	2,33	94
		2,02	8					2,02	26
1,87	25			1,87	36	1,87	36	1,87	35
		1,65	24					1,65	26
1,58	20							1,58	23
		1,56	40					1,56	42
		1,43	43	1,43	30	1,43	31	1,43	48

A tabela 4.3 mostra as distâncias interplanares e as intensidades relativas dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C preparados com P=1,1.

Estes resultados também indicam a presença das fases CuO e ZnAl₂O₄ nos óxidos. Ainda percebe-se uma forte segregação de fases comparado com os óxidos preparados a partir de precursores com P=0,7.

A figura 4.12 mostra os difratogramas de raios-X dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C preparados a partir de precursores com proporção de ácido P=1,5.

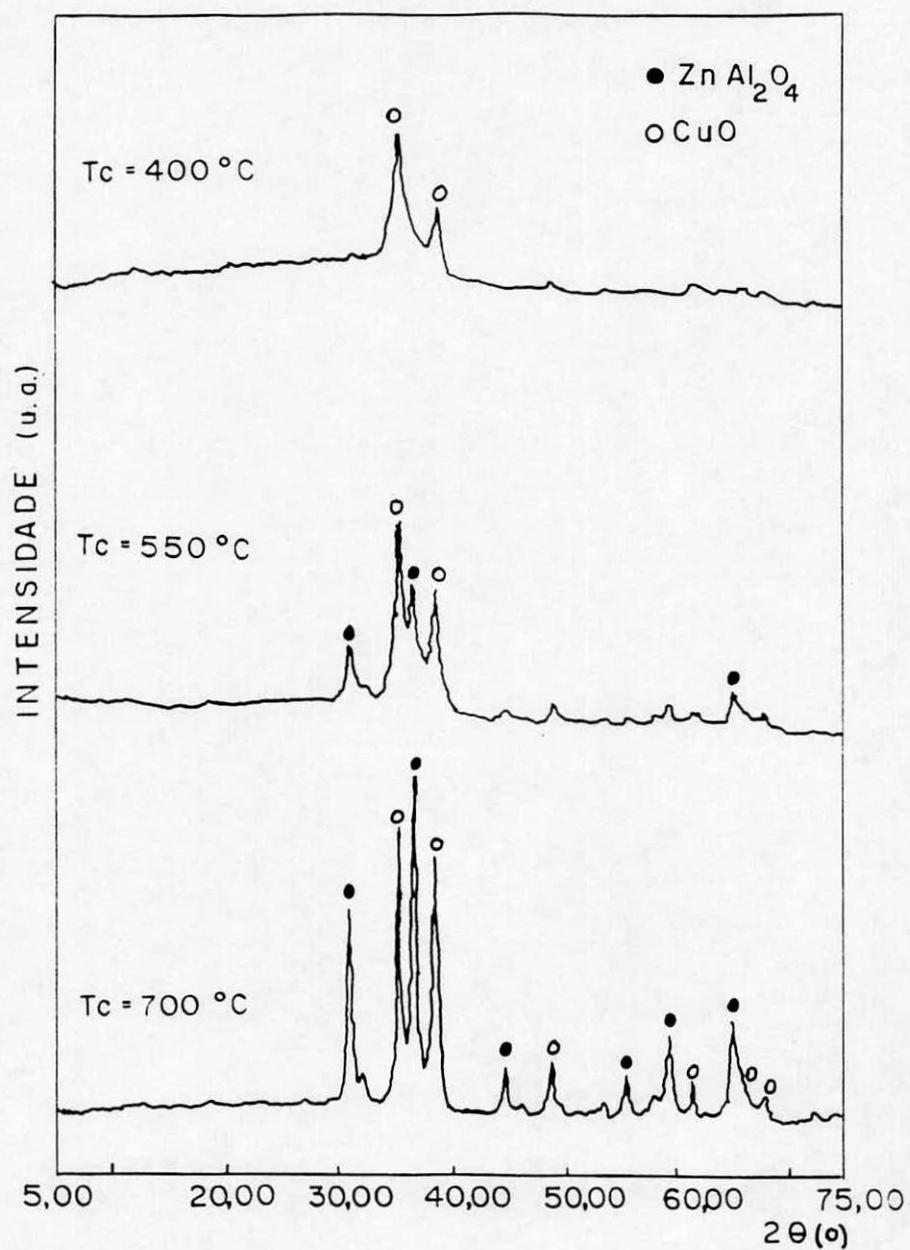


Figura 4.12 - Difratoogramas de raios-X dos óxidos calcinados preparados de precursor com proporção de ácido $P=1,5$.

Tabela 4.3 - Distâncias interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C preparados com P=1,1.

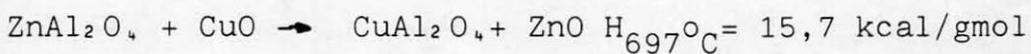
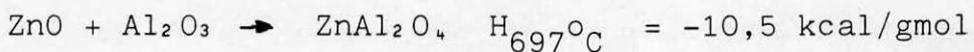
CuO(45)		ZnAl ₂ O ₄ (45)		P=1,1					
				Tc=400°C		Tc=550°C		Tc=700°C	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
		2,86	84	2,85	40	2,88	37	2,85	61
2,75	12			2,74	38			2,75	21
2,52	100			2,52	100	2,53	100	2,52	84
		2,44	100	2,44	49	2,44	60	2,43	100
2,32	96			2,32	78	2,33	85	2,32	81
		2,02	8					2,02	25
1,87	25			1,86	34	1,87	36	1,86	28
		1,65	24					1,65	23
1,58	20			1,58	27			1,58	19
		1,56	40					1,55	33
		1,43	43	1,43	28	1,43	36	1,43	39

Na tabela 4.4 estão apresentadas as distâncias interplanares e as intensidades relativas destes difratogramas.

Comparando-se todos os difratogramas de todos os óxidos nas diferentes proporções de ácido cítrico não constata-se em nenhum dos sistemas o surgimento da fase CuAl₂O₄. Esta fase poderia ter feito parte das possíveis transformações e reações que poderiam ter ocorrido nestes óxidos. Estas possíveis transformações seriam, juntamente com os calores de reação respectivas, as seguintes:

Tabela 4.4 - Distância interplanares e intensidades relativas dos óxidos calcinados a 400, 550 e 700°C preparados com precursores com P=1,5

CuO(45)		ZnAl ₂ O ₄ (45)		P=1,5					
				T _c =400°C		T _c =550°C		T _c =700°C	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
		2,86	84			2,86	54	2,86	65
2,75	12							2,75	26
2,52	100			2,53	100	2,52	100	2,52	86
		2,44	100			2,44	77	2,44	100
2,32	96			2,32	66	2,32	75	2,32	78
		2,02	8					2,02	27
1,87	25							1,86	28
		1,65	24					1,65	25
1,58	20								
		1,56	40					1,56	36
		1,43	43			1,43	36	1,43	38



Verifica-se pelos difratogramas que em todos os óxidos calcinados a 700°C há um aumento da cristalinidade da fase ZnAl₂O₄.

Pela análise térmica diferencial dos óxidos (ATD) o surgimento do pico exotérmico entre 650 e 700°C está relacionado com o aumento da

cristalinidade da fase ZnAl_2O_4 . Uma possível atribuição deste pico poderia ser dada à presença de CO_3^{2-} nos óxidos, já que nos sistemas obtidos por coprecipitação eles se fazem presentes e, ao se decomporem liberariam calor e massa. A análise térmico gravimétrica dos óxidos obtidos por complexação para verificação do teor de carbono, residual, não registrou perda significativa de massa nesta faixa de temperatura.

Pelas observações feitas através dos difratogramas de óxidos e também consideração anterior, pode-se supor que o calor liberado na análise térmica diferencial dos óxidos é devido a recristalização da fase ZnAl_2O_4 . Esta fase ficaria estabilizada pelos íons Cu^{+2} em uma forma amorfa. Quando o sistema é levado a temperatura de $650\text{--}700^\circ\text{C}$ este sistema se rearranjará e a fase ZnAl_2O_4 se cristalizaria.

Ainda se observa nos difratogramas dos óxidos e nas tabelas de distâncias interplanares e intensidades relativas que com o aumento da proporção de ácido cítrico há um aumento do grau de amorfismo. Isto se deve ao fato de que os materiais preparados com proporções de ácido mais altas levam a óxidos com volume poroso e tamanho de poros mais altos. Segundo COURTY (15), o sistema se constitui em uma textura mais caótica levando-o a um grau de amorfismo maior.

4.8 - Curvas de termo-redução programada (TPR)

A figura 4.13 apresenta as curvas de termo-redução dos óxidos preparados a partir de precursores com proporção de ácido cítrico igual a 0,7. Os precursores foram calcinados a 400 , 550 e 700°C .

A curva de termo-redução do óxido obtido a 400°C apresenta um pico de redução a 250°C . Apresenta

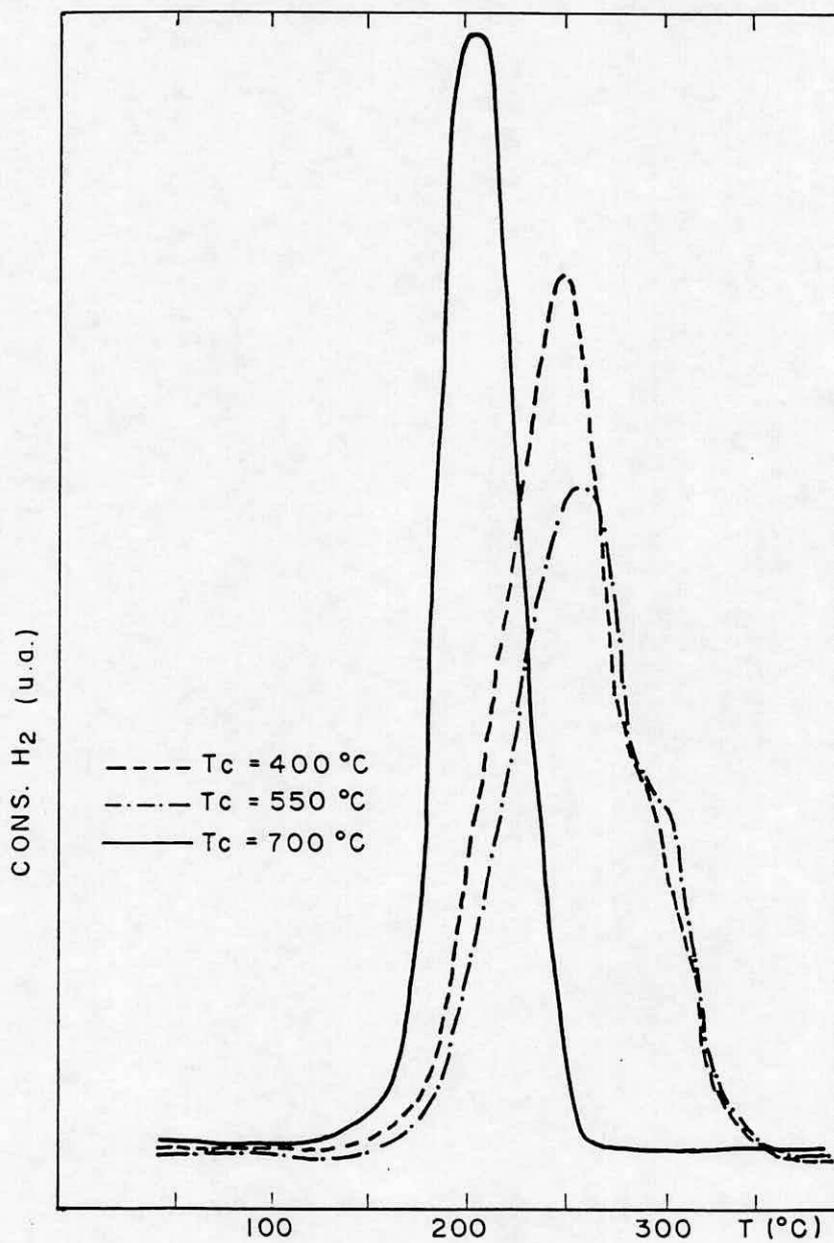


Figura 4.13 - Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico $P=0,7$.

ainda um ombro a 290°C que indica a sobreposição de picos de redução.

A curva de termo-redução do óxido obtido a 550°C apresenta um pico a 260°C e verifica-se para este sistema um ombro mais pronunciado, em relação ao óxido calcinado a 400°C , na temperatura de 300°C .

Já o óxido obtido a 700°C apresenta um único pico de redução a 210°C .

Através destes resultados verifica-se que o óxido de cobre apresenta-se sob duas formas distintas de redução nas amostras calcinadas até temperaturas de calcinação inferiores a da recristalização do óxido:

1º) reduzível na região de 200°C , atribuída à fração de CuO segregado, possivelmente com incorporação de Zn (44);

2º) reduzível na região de 250°C , atribuída à fração de óxido de cobre contida na mistura de óxidos amorfos, com alta interação com os demais óxidos (43).

No óxido, após recristalização, verifica-se a presença de apenas CuO cristalino e totalmente segregado.

A figura 4.14 apresenta as curvas de termo-redução dos óxidos preparados a partir de precursores com proporção de ácido cítrico igual a 1,1 e calcinados a 400 , 550 e 700°C .

A curva de termo-redução do óxido obtido a 400°C apresenta-se um pouco diferente em relação ao mesmo óxido da figura 4.13. Neste óxido aparece um ombro a 220°C e um pico de redução a 250°C .

A curva de termo-redução do óxido obtido a 550°C mostra a evolução do ombro registrado no sistema calcinado a 400°C para um pico sobreposto

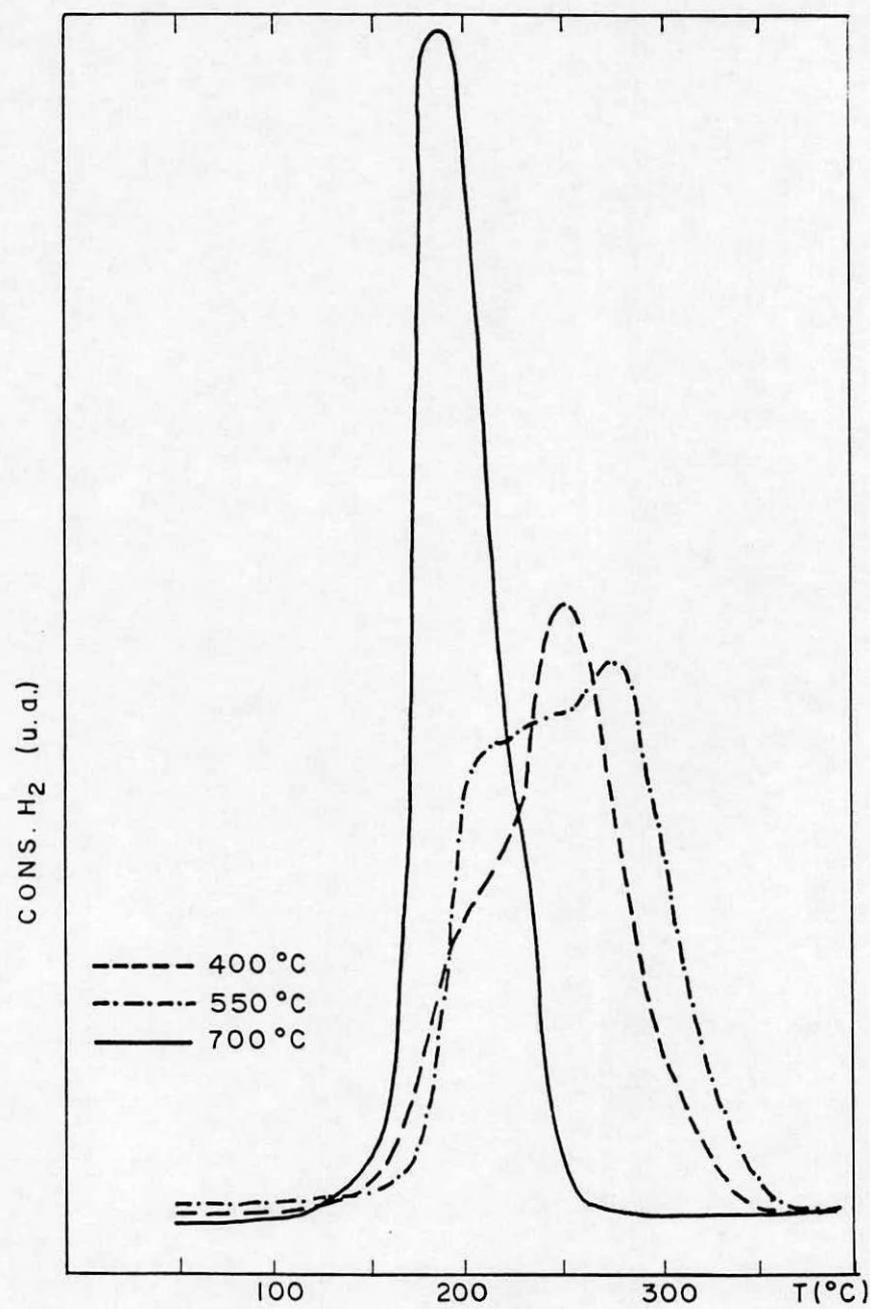


Figura 4.14 - Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico P=1,1.

com máximo a 210°C . O outro pico sobreposto aparece a 280°C .

O óxido obtido a 700°C apresenta uma curva de termo-redução com um único pico de redução a 190°C .

Os óxidos avaliados nesta figura (4.14) apresentam uma maior evidência da segregação paulatina, com o aumento da temperatura de calcinação, do CuO .

A figura 4.15 apresenta as curvas de termo-redução dos óxidos preparados a partir de precursores com proporção de ácido cítrico igual a 1,5 e calcinados a 400 , 550 e 700°C .

A curva de termo-redução do óxido obtido a 400°C apresenta um pico de redução a 260°C .

O óxido calcinado a 550°C apresenta um pico de redução a 240°C e um ombro próximo a 300°C .

Mais uma vez, o óxido calcinado a 700°C apresenta um pico a 210°C , evidenciando a segregação da fase CuO .

O comportamento da termo-redução de todos os óxidos podem ter sofrido a influência da variação da proporção de ácido P e da temperatura de calcinação T_c na variação da relação Cu/Zn nas misturas amorfas. Comparando-se com o comportamento de óxidos obtidos por coprecipitação (BUENO (9)) verifica-se que nos óxidos segregados razões com teor de cobre baixo e zinco alto podem levar a formação de ombros na região de $300-320^{\circ}\text{C}$. Além disto o processo de redução pode ter formado CO , por degradação da matéria orgânica, não adsorvido na peneira molecular. Este CO pode formar ombros nas curvas de TPR.

Este método de preparação conduz a reduções de óxidos à temperaturas mais baixas do que os mesmos óxidos preparados pelo método de coprecipitação

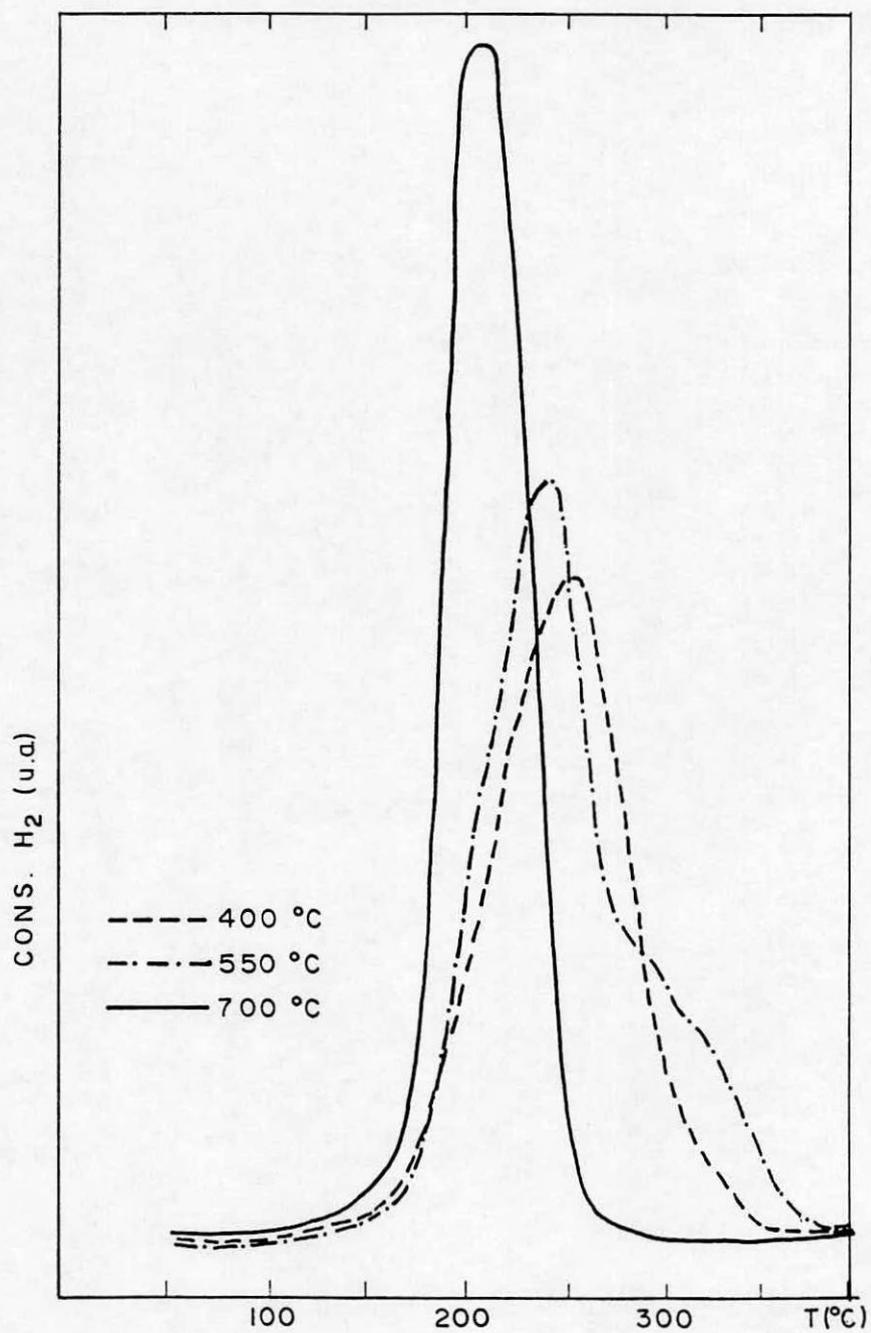


Figura 4.15 - Curvas de TPR dos óxidos preparados de precursor com proporção de ácido cítrico P=1,5.

(BUENO (9)).

Pelo método de complexação obtém-se a total redução do CuO até a temperatura de 340°C . Por coprecipitação o mesmo óxido teve o CuO totalmente reduzido somente a 400°C .

Cabe ainda ressaltar que este mesmo óxido obtido por coprecipitação apresenta nos materiais calcinados até 600°C três picos de redução. Este pico a mais em relação aos sistemas obtidos por complexação se deve a uma forma de redução do cobre contendo carbonatos. Como o procedimento de complexação não induz a sistemas contendo carbonatos, o pico de redução, referente a estrutura carbonatada com cobre, não aparece.

4.9 - Área superficial específica total dos óxidos(S_{BET})

A tabela 4.5 apresenta os resultados de medidas de área superficial específica total dos óxidos. Nesta tabela os valores são apresentados simultaneamente como função da temperatura de calcinação e como função da proporção de ácido cítrico do precursor.

Os resultados não apresentam uma relação unívoca com proporção de ácido cítrico. Em relação à temperatura de calcinação percebe-se uma leve tendência ao aumento da área com o aumento da temperatura de calcinação.

Este aumento da área superficial específica total dos óxidos está relacionada com o aumento de suas mudanças de fases e, também, com o aumento da limpeza da superfície provocado pela queima do material orgânico presente na superfície desobstruindo os poros.

Com relação à ordem de grandeza das medidas

Tabela 4.5 - Área superficial específica total dos óxidos em m^2/g como função da proporção P de ácido cítrico e da temperatura Tc de calcinação.

Tc(°C)	P(eq.g.ác.cítrico/ Σ eq.g.Metals)		
	0,7	1,1	1,5
400	19,0	11,9	16,3
550	22,9	33,6	14,7
700	25,1	24,7	25,8

os óxidos apresentaram áreas nas faixas obtidas por outros autores que também trabalharam com o método de complexação (16,25).

4.10 - Microscopia eletrônica de varredura

A figura 4.16 mostra uma micrografia de um óxido calcinado a 400 °C obtido de um precursor preparado com proporção de ácido cítrico igual a 1,5.

Percebe-se através desta micrografia que o material apresenta ainda uma morfologia vítrea, aforme, com uma textura bastante irregular em função do aspecto vítreo que o precursor obtido pelo método de complexação apresenta.

Foram realizadas ainda outras micrografias de óxidos preparados com os parâmetros P e Tc diferentes. Estas micrografias mostraram materiais bastante aformes e sem nenhuma relação com estes parâmetros de estudo (P e Tc).

4.11 - Teor de carbono (%C)

O teor de carbono residual dos óxidos medido por análise térmica gravimétrica realizada em ar está apresentado na figura 4.17. Nesta figura aparecem

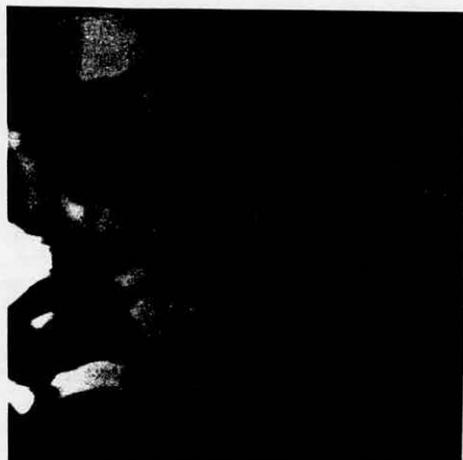


Figura 4.16 - Micrografia de óxido calcinado a 400°C preparado de precursor com proporção de ácido cítrico $P=1,5$.
(aumento de 12500 vezes)

dois gráficos: o primeiro mostra o teor de carbono como função da proporção de ácido cítrico e, o segundo, como função da temperatura de calcinação.

Os resultados se apresentam em concordância com a literatura (15). Verifica-se que quanto maior a proporção de ácido cítrico no precursor, menor o teor de carbono residual nos óxidos. O mesmo acontece com a temperatura de calcinação que ao aumentar provoca a redução do teor de carbono.

4.12 - Difração de raios-X (DR-X) dos catalisadores

Na figura 4.18 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores obtidos dos óxidos calcinados nas temperaturas de 400 , 550 e 700°C e preparados com proporção de ácido cítrico de $1,5$. Estes difratogramas são similares aqueles obtidos dos óxidos preparados com as demais proporções de ácido ($P=0,7$ e $P=1,1$). Ou seja, não houve um comportamento unívoco com a T_c e P de ácido. Além disso, os difratogramas de raios-X não foram sensíveis com a temperatura. Em todos eles o Cu°

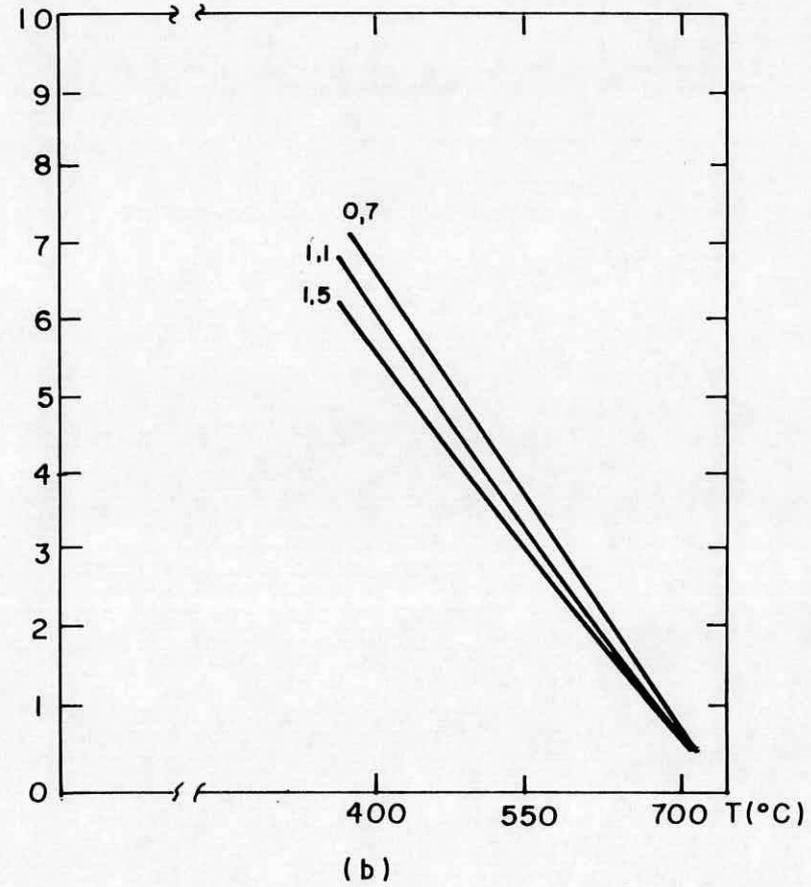
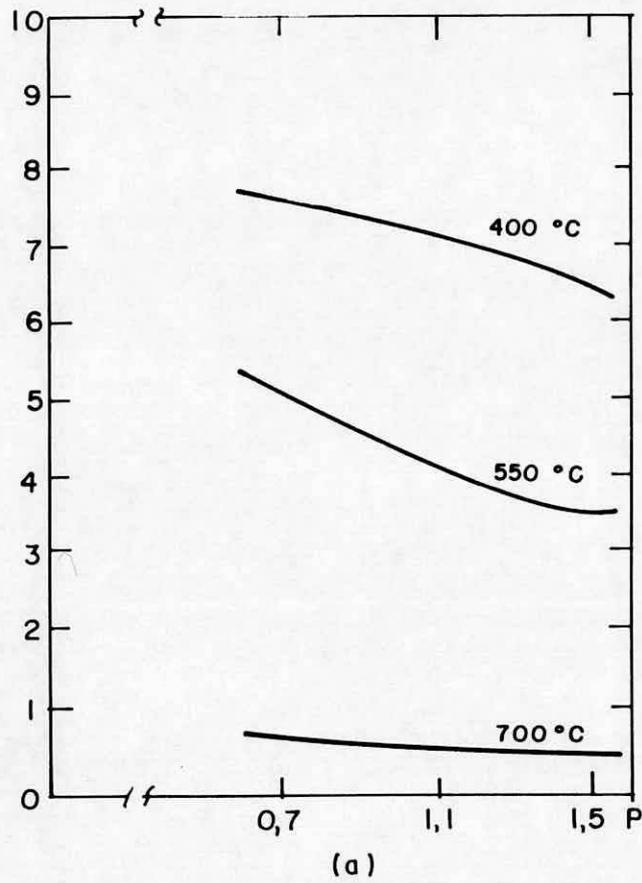


Figura 4.17 - a) teor de carbono (%C) dos óxidos X P nas diferentes temperaturas de calcinação (T_c); b) Teor de carbono (%C) dos óxidos X T_c nas diferentes proporções de ácido P.

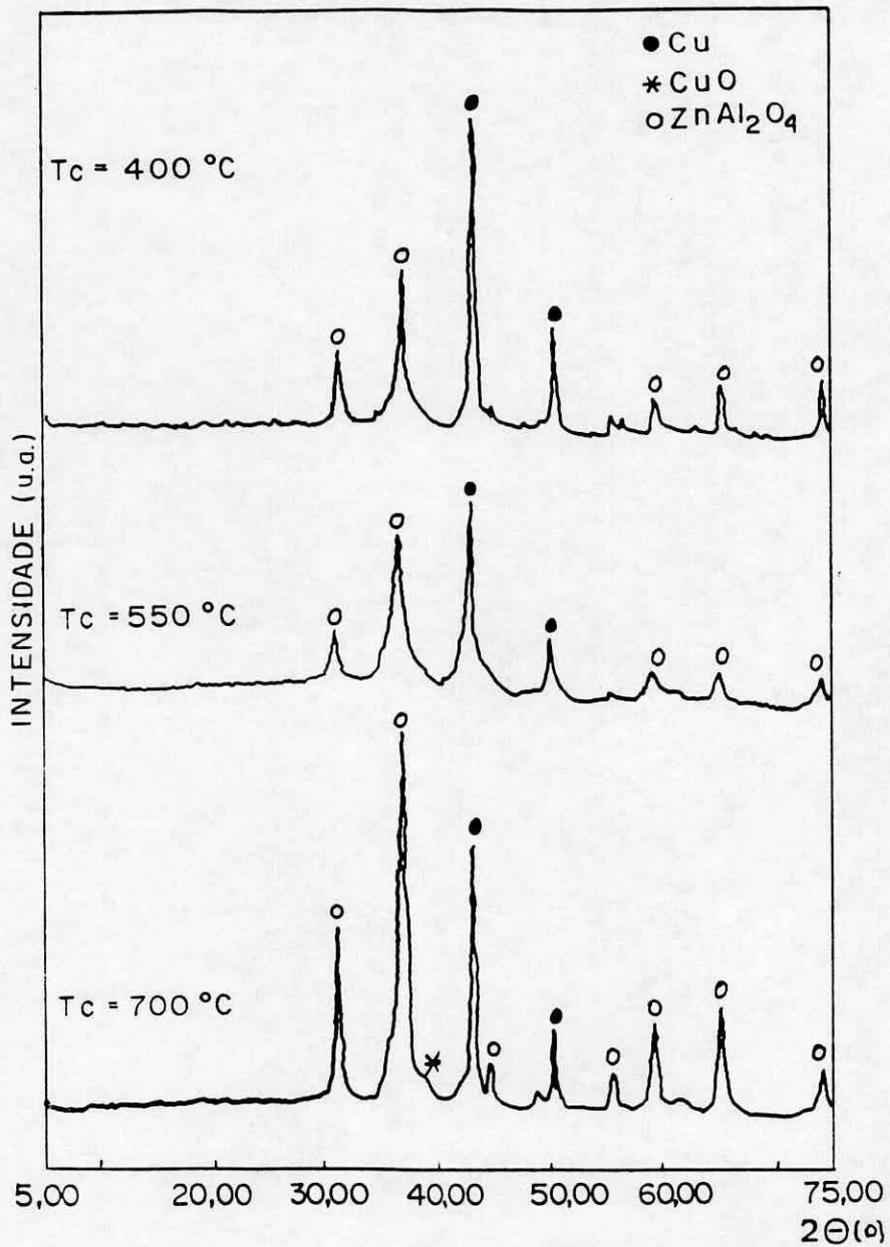


Figura 4.18 - Difratoogramas de raios-X dos catalisadores preparados de precursor com proporção de ácido cítrico $P=1,5$.

está segregado.

A tabela 4.6 apresenta as distâncias interplanares e a intensidades relativas destes difratogramas. As principais fases encontradas foram o Cu^0 , traços de CuO e a fase ZnAl_2O_4 .

4.13 - Área superficial específica de cobre (S_{Cu}) e tamanho médio de cristal de cobre L_{Cu} dos catalisadores

Assim como citado no item anterior, o Cu apresenta-se bastante segregado. Em parte, isto possivelmente se deva ao fato de que este catalisador apresenta uma quantidade alta de cobre.

Isto pode ser confirmado pelos valores obtidos (por quimissorção de N_2O) das áreas metálicas de Cu. Estes valores, assim como os difratogramas de raios-X, não foram sensíveis à proporção P de ácido e à temperatura de calcinação.

Os valores das áreas superficiais específicas de cobre se mantiveram em torno de, aproximadamente, $23\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Este resultado é mais alto que as medidas de área superficial total (S_{BET}), como será mostrado no próximo item. Verifica-se, assim, que esta medida realizada com N_2O , foi feita supondo-se que esta reação se tenha dado em monocamada. Isto talvez não tenha ocorrido e o processo de adsorção se deu em multicamadas. Isto leva a um valor superdimensionado. Mas de qualquer forma esta medida foi utilizada como um parâmetro relativo entre os óxidos mistos. Além disto, a técnica de medida de área metálica de cobre com N_2O foi desenvolvida (28-35) para o cobre, sem a influência de outros metais. Assim sendo, o íon Zn^{+2} influencia a redução do íon Cu^{+2} (44) e este fato pode induzir as modificações no processo de medida da área superficial de cobre.

Tabela 4.6 - Distâncias interplanares e intensidades relativas dos catalisadores calcinados a 400, 550 e 700°C preparados de precursores com P=1,5.

Cu (45)	CuO (45)	ZnAl ₂ O ₄ (45)	P = 1,5					
			T _c = 400°C		T _c = 550°C		T _c = 700°C	
d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	d(Å) I/I ₀	
		2,86 84	2,85 34	2,86 51	2,85 56			
	2,75 12							
	2,52 100							
		2,44 100	2,43 54	2,44 88	2,44 100			
	2,32 96					2,33 23		
2,09 100			2,09 100	2,09 100	2,09 74			
		2,02 8	2,02 29			2,02 25		
	1,87 25							
1,81 46			1,81 40	1,81 47	1,81 33			
		1,65 24	1,65 17			1,65 23		
	1,58 20							
		1,56 40	1,55 21	1,56 35	1,55 34			
		1,43 43	1,43 23	1,43 36	1,43 38			

Um outro parâmetro que mostra a segregação do cobre é o tamanho médio de cristal de Cu (L_{Cu}), medido por difração de raio-X e calculado pela equação de SCHERRER. O tamanho médio de cristal de cobre também não foi sensível com a proporção P de ácido e a temperatura de calcinação. Os valores encontrados apresentaram-se de forma praticamente constante ficando em torno de 124 Å.

4.14 - Resultados de atividade catalítica

4.14.1 - Considerações iniciais

As amostras empregadas para ensaios de

atividade catalítica foram aquelas preparadas a partir de óxidos calcinados de precursores com proporção de ácido $P=1,5$. Alguns fatores levaram a esta escolha:

- a decomposição térmica destes precursores com $P=1,5$, apesar de ser mais exotérmico, não apresenta os problemas da decomposição térmica dos demais precursores discutidos no item 4.3;

- em função do acima exposto, o tempo gasto para se obter material suficiente para corridas de atividades catalíticas, também foi um fator importante;

- além das questões operacionais, as propriedades de todos os óxidos preparados, como tamanho de cristal de cobre e área específica superficial de cobre, não apresentaram-se sensíveis a variação da proporção de ácido cítrico e temperatura de calcinação.

Assim sendo, trabalhou-se com os catalisadores preparados com proporção de ácido igual a 1,5. As áreas específicas superficiais totais de 20,4; 12,9 e 4,9 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para os catalisadores obtidos dos precursores calcinados a 400, 550 e 700 °C, respectivamente.

4.14.2 - A transformação do etanol

A figura 4.19 apresenta o comportamento da seletividade dos produtos da reação de transformação do etanol em função da sua conversão na temperatura de reação de 300 °C, para o catalisador calcinado a 400 °C. Observa-se para baixas conversões de etanol (até 30%), que o catalisador mostra-se seletivo apenas para o acetaldeído. Este comportamento se dá em tempos de contato (W/F) baixos.

Com o aumento do tempo de contato, a conversão

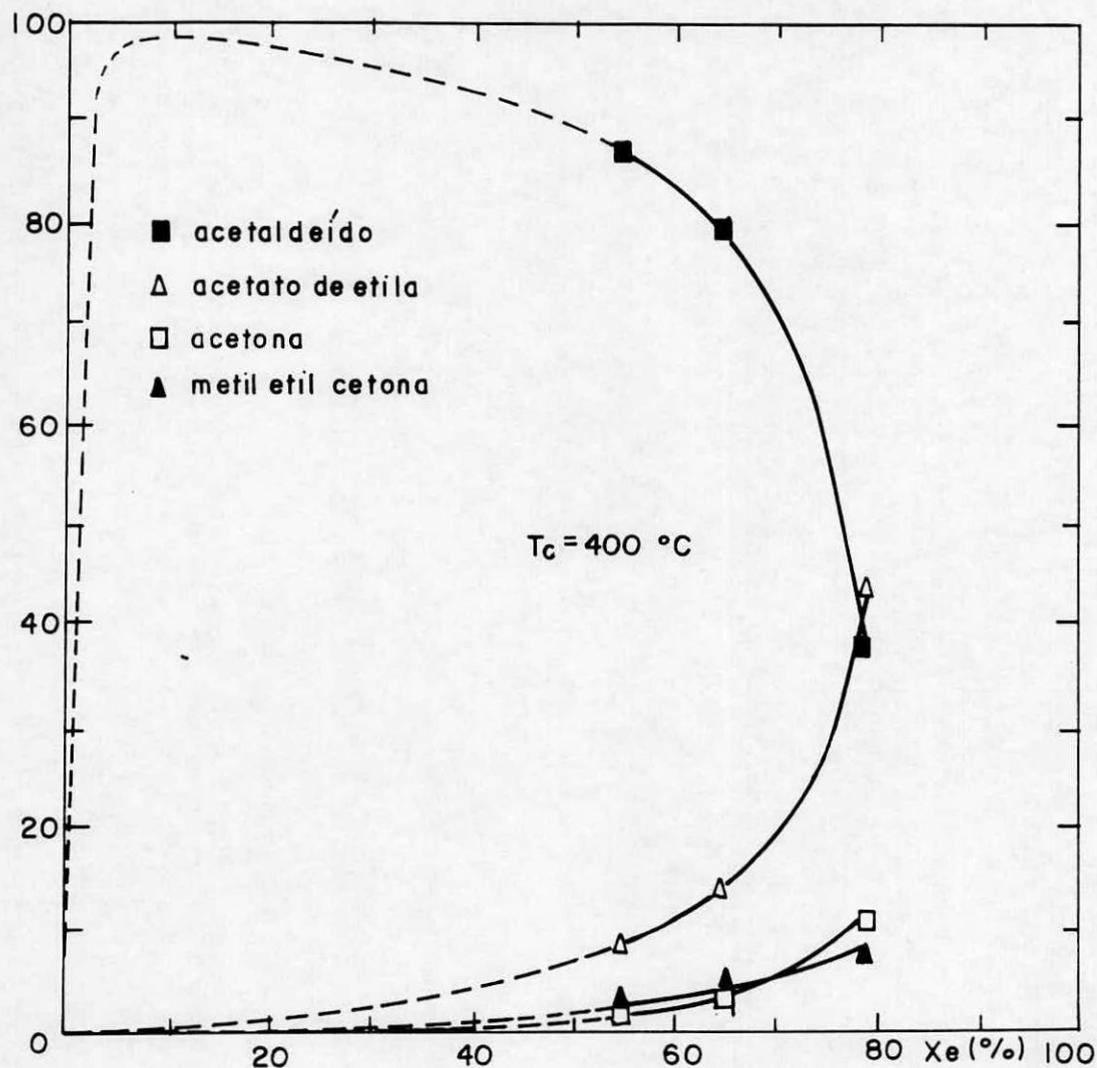


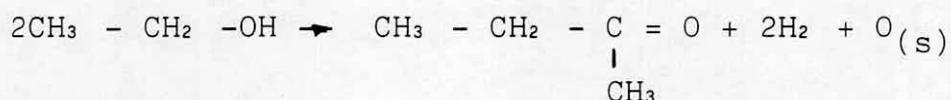
Figura 4.19 - Curvas de seletividade (S(%)) dos produtos de reação como função da conversão do etanol (Xe(%)) em catalisadores calcinados a 400°C .

de etanol aumenta. Para conversões de etanol maiores que 30%, a figura 4.19 mostra o aumento da seletividade para o acetato de etila, metil-etil-cetona e acetona e diminuição da seletividade em acetaldeído com o aumento da conversão do etanol. Com este comportamento, o acetaldeído entra como um intermediário na obtenção dos demais produtos. ELLIOT & PENNELLA (7) sugerem mecanismos para a formação de acetato de etila, metil-etil-cetona e acetona.

Para a formação de acetato de etila, estes autores não esclarecem suficientemente a sua formação. Citam, apenas, que o acetato de etila se formaria da reação entre o acetaldeído e o etanol

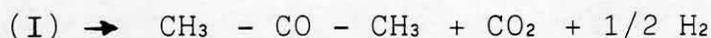
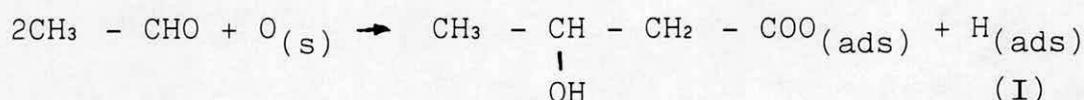


A metil-etil-cetona se formaria por condensação aldólica do acetaldeído (7),



onde o $\text{O}_{(s)}$ é um oxigênio estrutural.

O acetaldeído pode se condensar de uma outra forma, produzindo acetona



4.14.3 - Influência da temperatura de calcinação

Nas figuras 4.20 e 4.21 estão apresentados os rendimentos dos produtos de reação como função do tempo de contato, respectivamente, para os catalisadores obtidos a 550 e 700°C.

Comparando-se estas figuras verifica-se que há uma modificação de rendimentos entre as cetonas. Até a temperatura de calcinação de 550°C observa-se que os rendimentos em acetona e em m.e.c. são praticamente iguais com o aumento do tempo de contato. Já sobre o catalisador obtido a 700°C percebe-se que o rendimento em acetona cai praticamente à metade com relação à metil-etil-cetona (m.e.c.).

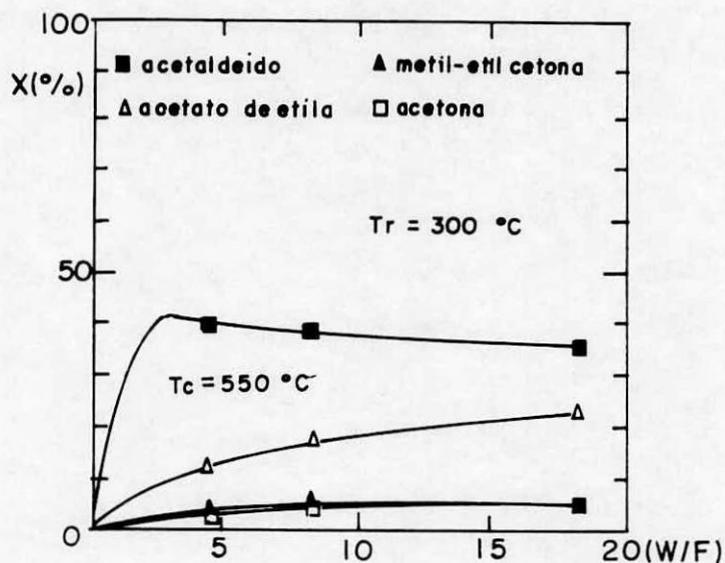


Figura 4.20 - Curvas de rendimento (X(%)) dos produtos de reação CO com função do tempo de contato (W/F) em catalisadores calcinados a 550°C .

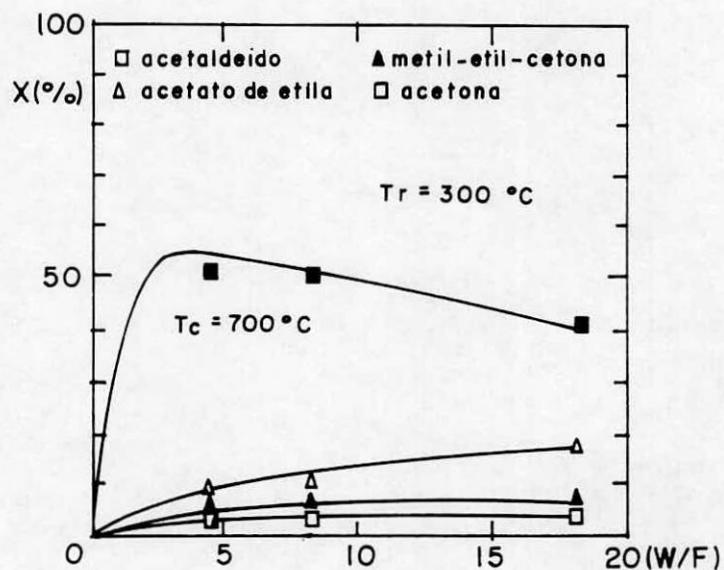


Figura 4.21 - Curvas de rendimento (X(%)) dos produtos de reação CO com função do tempo de contato (W/F) em catalisadores calcinados a 700°C .

Este fato pode estar relacionado com a total segregação do Cu^0 no catalisador obtido a 700°C e, também, com a cristalização da fase ZnAl_2O_4 , observada por difração de raios-X e pela análise térmica diferencial dos óxidos (pico exotérmico entre 650 e 700°C nos óxidos obtidos até 550°C). Além disto observa-se a queda dos rendimentos em acetato de etila e cetonas e o aumento do rendimento em acetaldeído com o aumento da temperatura de calcinação.

O tamanho médio de cristal de cobre não registra a influência da segregação do Cu^0 na atividade do catalisador. Isto possivelmente se deva pelo fato desta medida representar um valor médio. Portanto, os catalisadores podem apresentar cristais de Cu^0 menores, com maior interação com os demais íons, nos catalisadores obtidos a temperatura de calcinação mais baixas (400 e 550°C), provocando aumento em suas atividades catalíticas.

A figura 4.22 mostra o rendimento dos produtos de reação como função da temperatura de calcinação em três temperaturas de reação. Nesta figura, percebe-se melhor a influência da temperatura de calcinação.

A segregação do Cu^0 , provocada pelo aumento da temperatura de calcinação, diminui a sua interação com os íons Zn^{+2} e Al^{+3} , conduzindo a um menor sinergismo no catalisador. Isto diminui os rendimentos dos produtos de interesse (acetato de etila e cetonas) e aumenta o rendimento em acetaldeído. Este comportamento é verificado nas temperaturas de reação de 300 e 280°C . Na temperatura de reação de 260°C este comportamento é invertido, possivelmente pelo fato do Cu^0 estar mais segregado e na temperatura de 260°C diminuir a energia de ativação do catalisador, influenciado o mecanismo de reação.

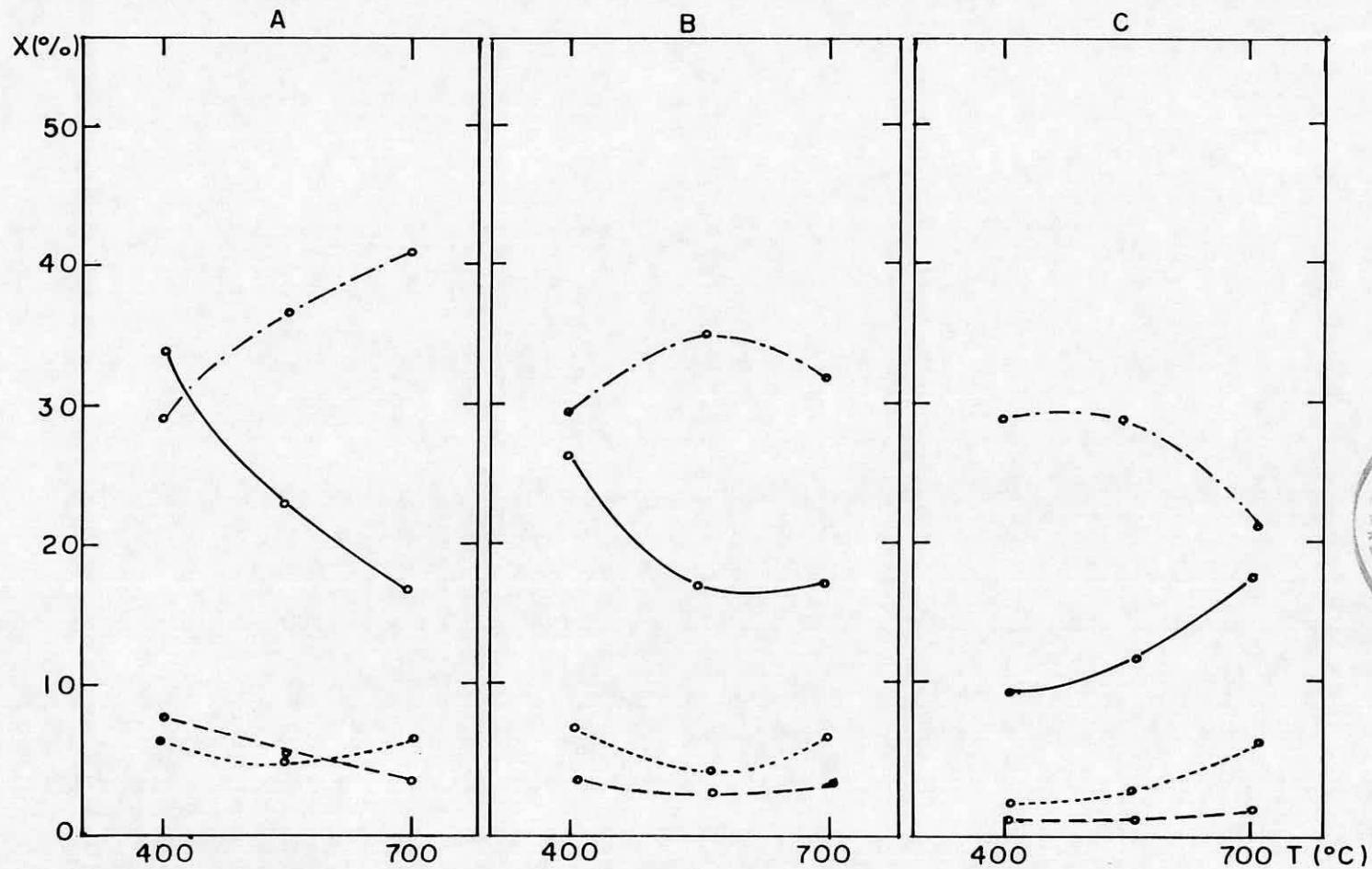


Figura 4.22 - Curvas de rendimento (X(%)) dos produtos de reação como função da temperatura de calcinação (T_c) nas temperaturas de reação (T_R) de: A=300°C; B=280°C e C=260°C, com (W/F)=18,2 g_{cat}.h.gmol⁻¹ (- . - . (acetaldeído); — (acetato de etila); - - - (acetona); (m.e.c.)).

4.14.4 - Comparação com o catalisador coprecipitado

A tabela 4.7 mostra uma comparação de resultados de rendimento dos produtos de reação sobre catalisadores coprecipitados obtidos a 600°C por BUENO (9) e sobre catalisadores obtidos por complexação ($T_c=550^\circ\text{C}$), respectivamente, com S_{Cu} de 16 e de 23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Tabela 4.7 - Comparação entre rendimentos do catalisador coprecipitado (9) e do catalisador obtido por complexação com (W/F) de 18,2 $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $T_R = 300^\circ\text{C}$

PRODUTOS	RENDIMENTO= X(%)	
	Cat.Copr.(9)	Cat.Comp.
Acetaldeído	30,8	36,8
Acetato de Etila	32,4	23,4
Acetona	8,0	5,6
Metil-Etil-Cetona	6,4	4,9

Analisando-se esta tabela verifica-se que os catalisadores coprecipitados apresentam melhores rendimentos com uma área metálica de Cu^0 inferior ao mesmo catalisador obtido por complexação. Estes resultados revelam que os catalisadores obtidos por complexação são menos ativos para a formação de cetonas e acetato de etila, comparados com o mesmo catalisador coprecipitado obtido por BUENO (9).

Esta menor atividade se explica pelo fato do catalisador obtido por complexação apresentar uma forte segregação do Cu^0 , fato este que foi observado em todos os catalisadores obtidos nas

diferentes temperaturas de calcinação.

Esta segregação não é verificada no sistema coprecipitado, dando ao catalisador uma maior interação entre os íons e provocando, assim, um maior sinergismo na transformação do etanol em acetato de etila e cetonas.

5 - CONCLUSÃO

O trabalho realizado com sistemas de Cu-Zn-Al com razões maiores $R=1,2$ e $r=3,0$, dentro das condições experimentais aqui utilizadas, permitiu obter as seguintes conclusões:

- Por difração de raios-X verifica-se a presença de duas fases cristalinas (CuO e ZnAl_2O_4) nos precursores tratados termicamente em ar a 400°C . A presença destas fases, possivelmente, deve-se a formação de pontos, de elevada temperatura, no interior das partículas de precursores em decomposição.

- A transformação exotérmica observada na região de 650 a 700°C , nos óxidos tratados termicamente até 550°C , é atribuída a cristalização da fase tipo aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) a partir de uma mistura de óxidos amorfos de Cu-Zn-Al, com alto teor de Cu.

- As curvas de termo-redução programada mostram, que os íons Cu^{+2} reduzem sob duas formas: a primeira referente ao CuO segregado que reduz a 200°C e a segunda, devido ao CuO presente em uma mistura amorfa dos óxidos de Zn e Al que reduz a 250°C . As curvas de termoredução programada também mostram que os íons Cu^{+2} presentes nos óxidos obtidos por tratamento térmico de precursores obtidos pelo método de complexação reduzem em temperaturas mais baixas do que aquelas obtidas pelos mesmos óxidos preparados por coprecipitação.

- Os catalisadores obtidos pelo método de complexação apresentaram atividade inferior ao mesmo sistema coprecipitado. A forte segregação que ocorreu com o Cu^0 , levou este agente (que é o elemento mais ativo na transformação do etanol) a uma

menor interação com o zinco e o alumínio, diminuindo o sinergismo entre estes elementos. Este fato é bastante evidenciado nos catalisadores tratados termicamente acima da temperatura de cristalização do aluminato de zinco. Nestes catalisadores os rendimentos em acetato de etila e cetonas foram bastante reduzidos.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obter precursores pelo método de complexação, com relação molar $r = \text{Cu}/\text{Zn} \ll 3$, verificando a influência do teor de cobre na decomposição térmica dos mesmos. O cobre, por ser um agente ativo na decomposição térmica de precursores orgânicos promove as transformações exotérmicas. Se estiver em menor quantidade pode-se ter uma decomposição térmica mais controlável.

- Realizar o processo de complexação orgânica utilizando-se outros sais contendo os íons metálicos como, por exemplo, acetatos, evitando-se o uso de nitratos. Além disto realizar o processo em um outro meio que não seja o aquoso utilizando-se de meio alcoólico, por exemplo. Com isto poderia-se ter menor incorporação de nitratos e conseqüentemente menores problemas no tratamento dos precursores.

BIBLIOGRAFIA

1. MOURE, G.T. Desidrogenação e esterificação do etanol São Paulo, 1984 (Tese, Instituto de Química USP).
2. KUNUGI, T.; KONOT (ref.4)
3. MOURE, G.T. & CIOLA, R. Desidrogenação e esterificação do etanol. Anais do 2º Seminário de Catálise São Paulo, p.301, 1983.
4. WANG, L.; EGUCHI, K.; ARAI, H.; SEYAMA, T. Studies of the oxidative esterification of ethanol over oxide catalysts. Applied Catal, 33 p.107 1987.
5. SIVARAJ, C. & KANTA RAO, P. Characterization of Copper/Alumina Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation Using Urea Hydrolysis. 1 Nitrous oxide Decomposition and Reaction of Ethanol. Applied Catal, 45 p.103, 1988.
6. NAKAJIMA, T.; TANABE, K.; TSUTOMU, Y.; MATSUZAKI, I & Conversion of ethanol to acetone over zinc oxide calcium oxide catalyst. Optimization of catalyst preparation and reaction conditions and deduction of reaction mechanism. Applied Catal, 52 p.237, 1989.
7. ELLIOT, D.J. & PENELLA, F. The formation of ketones in the presence of carbone monoxide over CuO/Al₂O₃ J. of Catalysis, 119:359, 1989.
8. COELHO, M.G. & BUENO, J.M.C. Reações do etanol sobre catalisadores de Cu-Zn-Cr coprecipitados. Anais da 12º Seminário Ibero-Americano de Catálise Rio de Janeiro, vol.1, p.43, 1990.
9. BUENO, A. & BUENO, J.M.C. Estudo da preparação e caracterização dos catalisadores de Cu:ZnO:Al₂O₃ na transformação do etanol. Comunicações do IX Encontro Regional de Química. São Carlos p.142 1990.

10. DOLGOV, B.N.; KOTON, M.M.; BORISOVA, E.A.; NOSOVA, M.A. Synthesis of esters by dehydrogenation of alcohols. The influence of preparation and activation of catalysts and separate components of the synthesis on the dehydrogenation process J. Gen. Chem. (USSR), 6, 1444-51, 1936. CA.31 (1937), 2169.
11. LEL'CHUCK, S.L. Effect of promoters in the catalytic dehydrogenation of alcohols to esters as related to their places in the dehydrogenation of alcohols to esters as related to their places in the periodic table. Compt. Rend. Acad. Sci. USSR 49:652-4, 1945. CA. 40 (1946), 5628.
12. CIOLA, R. Estudo de algumas reações catalíticas com álcoois e aldeídos. São Paulo 1961 (Tese, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP), p.37.
13. COURTY, P. & MARCILLY, C. A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts. Preparation of Catalysts III. Editors: PONCELET, G.; JACOBS, P.A.; DELMON, B. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam, p.485, 1983.
14. PARIS, J. & PARIS, R. Obtention d'oxides mixtes et de solutions solides d'oxides par décomposition de complexes organique mixtes. Bull. Soc. Chim. Fr. 4: 1138, 1965.
15. COURTY, P. ; AJOT, H.; MARCILLY, C.; DELMON, B. Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes. Powder Technol. 7:21, 1973.
16. COURTY, P.; DURAND, D.; FREUND, E.; SUGIER, A. C1-C6 alcohols from synthesis gas on copper-cobalt catalysts J. Mol. Catal. 17: 241, 1982.
17. NATTA, G. Synthesis of methanol Catalysis Eds. P.H.

- EMMET Reinhold, New York, vol.III, p.347, 1953.
18. HERMANN,R.G.; KLIER,K.; SIMMONS,G.N.; FINN,B.P.; BULKO,J.B.; KOBLINSKI,T.P. Catalitic synthesis of methanol from CO/H₂. I. Phase composition eletronic properties and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalysts J. of Catalysis, 56:407, 1979.
 19. DOESBURG,E.B.M.; HOPPENER,R.H.; KONING,XU XIADOING; SHOLTEN,J.J.F. Preparation and Characterization of copper/zinc oxide/ alumina catalysts for methanol synthesis. Preparation of Catalysts IV, Elsevier, Publishers B.V. Amsterdan, 1987, p.767.
 20. HOFSTADT,C.E.; SCHNEIDER,M; BOCK,O.; KOCHLOEFL,K. Effect of preparation methods and promoters on activity and seletivity of Cu-ZnO-Al₂O₃ -K catalysts in aliphatic alcohols synthesis from CO and H₂. Preparation of Catalysts III, Elsevier Publishers, B.V. Amsterdan, 1983, p.709.
 21. TRIFIRO,F.; VACARI,A.; RUGGERI,O.; GHERARDI,P. Preparation of Cu-Zn-Al mixed hydrocarbonates precursors of catalysts for the synthesis of methanol at low pressure. Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publishers, Amsterdan 1983 p.723.
 22. APESTEGUIA,C.R.; DI COSIMO,J.I.; MARCHI,A.J. Influencia des methodo de preparacion en la obtencion de catalizadores de oxidos mixtos ternarios homogeneos Anais do 11º Simp. Ibero Americano de Catálise. Guanajuato, vol 1 p.25, 1988.
 23. APESTEGUIA,C.R. & DI COSIMO,J.I. Preparation of ternary Cu/Co/Al catalysts by the amorphous citrate process. I. Decomposition of solid amorphous precursors. J.Catal. 116:71, 1989.

24. APESTEGUIA,C.R.; MARCHI,A.J.; DI COSIMO,J.I. Generacion y control de sitios activos en oxidos mixtos ternários e quaternários Anais do 12º Simpósio Ibero Americano de Catálise. Rio de Janeiro, vol.3 p.684, 1990.
25. SHEFFER,G.R. & KING,T.S. Effect of preparation parameters on the catalytic nature of potassium promoted Cu-Co-Cr higher alcohol catalysts. Applied Catal. 44:153, 1988.
26. CULLITY,B.D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley Publ. Co. Inc. Reading, Mas, USA 1967.
27. BAIKER,A. Experimentelle methoden der Katalysatorcharakterisierung. I Gasadsorptionsmethoden pyrometrie und porosimetrie. Chimio, 35(10):408-19. 1981.
28. SHOLTEN,J.J.F. & KONVALINKA,J.A. Reaction of nitrous with copper surfaces. J. A. Trans. Faraday Soc. 65:2465, 1965
29. DIVORAK,B. & PASEK,J. Determination of the specific copper surface area by chromatographic technique J. Catalysis 18:103-114, 1970.
30. OSINGA,T.J.; LINEK,B.G.; VAN BEET,W.A. The determination of the specific copper surface area in catalysts J. Catalysis 7:277, 1967.
31. DELL, R.M.; STONE,F.S.; TILEY,P.F. Trans Faraday Soc 49:195 (1953) (ref.34).
32. GIAMELLO,E.; FUBINI,B.; LAURO,P.; BOSSI,J. J.Catal. 18:108, 1970 (ref.34).
33. CHINCHEN,G.C.; HAY,C.M.; VANDERVELL,H.D.L.; VAUGH, K.C. The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography J.Catal. 103:79, 1987.
34. EVANS,M.S.; WAINWRIGHT,A.; BRIGEWATER.J.; YOUNG,D.J

On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide Applied Catalysis 7:75, 1983.

35. BOND, G.S. & MAMIJO, S.N. An improved procedure for estimation of the metal surface area of supported copper catalysts J.Cat1. 118:507, 1989.
36. SUGIER, A.; FREUND, E. Process for manufacturing alcohols particularly linear saturated primary alcohols, from synthesis gas, U.S. Patent, 4:122-110 (1978).
37. MONNIER, J.R.; HANRAHAN, M.J.; APAL, G. A study of the catalytically active copper species in the synthesis of methanol over Cu-Cr oxide. J.Catal. 92:119, 1985.
38. SHEFFER, G.R.; JACOBSON, R.A.; KING, T.S. Chemical nature of alkali-promoted copper-cobalt-chromium oxide higher alcohol catalysts J.Cat1. 116:85, 1989.
39. MASLOWSKA, J.; BIELAWSKI, M.; BARANOWSKA, A. Thermocatalytic investigation of citric acid and complex salts of the transition metals with citric acid. Thermoch. Acta, 92:235, 1985.
40. FORZATTI, P.; CRISTIANI, C.; PERLAZZO, N.; LIETTI, L.; PASQUON, I.; TRONCONI, E.; VILLA, P.L.; ANTONELLI, G.B.; SANFILIPPO, D.; CONTARINI, S. Synthesis of alcohols from carbon oxides on hydrogen. X. Characterization and catalytic behavior of pure and alkali-promoted Mn-Cr-O catalysts 11^o Simp. Ibero Americano Cat., Guanajuato p.671, 1988.
41. APESTEGUIA, C.R. (INCAPE-ARGENTINA) Comunicação particular.
42. CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. São Paulo, Ed. USP/Ed.Moderna, 1981, caps 4, 5 e 11.

43. GUSI, S.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Kinetic study of the reduction of copper-zinc-aluminium mixed oxide catalysts Reactivity of Solids 2:59, 1986.
44. MOL, J.C. & ROBINSON, W.R.A.M. Structure and activity in CO/H₂ of Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysis Applied Catal. 60:61, 1990.
45. Powder Diffraction File-Alphabetical Index Inorganic Phases JCPDS - International Center for Diffraction Data.
46. BUENO, J.M.C. Contribuição ao estudo da preparação e caracterização dos catalisadores de Al-Zn para transformação do etanol em butadieno (Tese, Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1987).

não

ANEXO A

O rendimento dos diversos produtos da reação foi calculado a partir da composição molar do efluente da reação, usando-se a seguinte relação: *utilizada* por BUENO, J.M.C. (46)

$$X_i (\%) = \frac{v_i C_i}{(-v_E) C_E + \sum_{i=1}^m v_i C_i} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

onde:

considera-se apenas um dos produtos de cada equação estequiométrica, que representam as reações ocorridas;

X_i = rendimento para o produto;

v_i = coeficiente estequiométrico;

v_E = coeficiente estequiométrico para o etanol comum a todas equações estequiométricas;

C_E = composição molar do etanol;

C_i = composição porcentual molar do efluente do reator catalítico calculada considerando-se um dos produtos de cada equação estequiométrica e mais o etanol não reagido.

m = nº de produtos da reação;

/ A seletividade dos diversos produtos da reação foi calculada a partir do rendimento de cada produto obtido pela equação A.1.

$$S_i (\%) = \frac{X_i}{\sum_{i=1}^n X_i} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

não

A conversão do etanol foi calculada pelo somatório dos rendimentos dos produtos da reação obtidos pela eq. A.1.

$$X_e(\%) = 100 \times \sum_{i=1}^n X_i \quad (\text{A.3})$$

ANEXO B

A forma de cálculo da área superficial total específica de cobre foi obtida através das seguintes expressões e relações:

$$V_g = \frac{a \cdot \text{Vof} \cdot 60 \cdot y(\text{H}_2)}{m_a \cdot a_{\text{cal}} \cdot t \cdot T_{\text{amb}}} \quad (42)$$

$$\text{Vof} = \frac{100.273,16}{760} \cdot \frac{(p_{\text{amb}} - p_w)}{T_{\text{amb}}}$$

Nas C.N.T.P.

$$\begin{array}{l} 1\text{mol} \text{-----} 22.400 \text{ cm}^3 \\ n \text{-----} V_g \\ 1\text{mol} \text{-----} 6,023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas} \\ n \text{-----} \text{at} \end{array}$$

que leva a

$$\text{at} = 2,69 \cdot 10^{19} V_g$$

onde at é o número de moléculas de gás consumidos nas C.N.T.P.

A área metálica de Cu será dada por:

$$S_{\text{Cu}} = n \cdot (S_m) \cdot \text{at}$$

onde n é a estequiometria de reação (n=2) e S_m é a superfície ocupada por um átomo metálico ($S_m = 5,8 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{átomo}$). Logo:

$$S_{\text{Cu}} = 1,16 \cdot 10^{-19} \text{ at} = 3,12 V_g$$

Combinando estas relações e expressões chega-se a:

$$S_{Cu} = 6719,125136 \frac{A (p_{amb} - p_w) \gamma H_2}{m_a \cdot A_{cal} \cdot t \cdot T_{amb}}$$

