



ESTUDO DO EFEITO DA SONIFICAÇÃO POR ULTRASSOM NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

William da Silva Menezes

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fabio Toniolo, D.Sc.

Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

Janeiro de 2020

ESTUDO DO EFEITO DA SONIFICAÇÃO POR ULTRASSOM NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

William da Silva Menezes

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

João Paulo da Silva Queiroz Menezes, M. Sc

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Orientado por:

Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Janeiro de 2020

Menezes, William da Silva.

Estudo do efeito da sonificação por ultrassom na síntese de nanopartículas de cobre. William da Silva Menezes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

viii, 53 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019. Orientadores: Fábio Souza Toniolo e Clarissa Perdomo Rodrigues.

1. Catalisadores a base de cobre. 2. Sonificação por ultrassom. 3. γ -alumina. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fabio Souza Toniolo. 6. Clarissa Perdomo Rodrigues. I. Título.

“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência,
e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse
amor, nada seria.”

Coríntios 13:2

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus por me proporcionar saúde, força e sabedoria para lidar com os obstáculos e as dificuldades dos dias.

Aos meus pais, agradeço sempre, pois, lutaram por mim desde pequeno, investiram em minha educação, abriram mão de objetivos pessoais, de adquirir objetos desejados e dedicaram seu dinheiro na minha educação. Agradeço por todo suporte que meus pais e demais familiares, como minha tia, que me ensinaram, que estavam do meu lado quando tive dificuldades nos deveres escolares na minha infância.

Agradeço à minha companheira e meu amor, Lívia, me apoiando nos momentos necessários, sempre me dando suporte e força, me ajudando e me ensinando a como ser uma pessoa melhor.

Agradeço a todos os meus amigos do colégio Pedro II, principalmente à Thayane, companheiros de longa data que sempre estiveram ao meu lado, sempre me apoiaram, deram forças e lutaram esta batalha comigo.

Aos amigos e colegas de classe, os quais estiveram ao meu lado ao longo desses últimos anos, um profundo obrigado por todo apoio e por todos os momentos de felicidade e de luta.

Agradeço aos meus orientadores Fábio e Clarissa, a Clarissa em especial, pois durante a minha caminhada pela graduação foi uma mestra excepcional, paciente e atenciosa que pode me engrandecer e munir de conhecimento. Agradeço aos demais professores por quais passei na escola de química da UFRJ, obrigado por compartilharem seu conhecimento.

Agradeço a toda equipe técnica do laboratório de catálise, do laboratório de catálise combinatória e CENANO do Instituto Nacional de Tecnologia que auxiliaram nas caracterizações.

Por fim, agradeço a banca examinadora por disponibilizarem seu tempo para avaliarem este projeto final.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DO EFEITO DA SONIFICAÇÃO POR ULTRASSOM NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

William da Silva Menezes

Dezembro, 2019

Orientadores: Prof. Fabio Toniolo, D.Sc.

Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

Os catalisadores devem apresentar propriedades adequadas para que se tenha uma maior otimização do processo. Maiores conversões e seletividades podem estar relacionadas a alta área específica de um catalisador e a sua alta dispersão da fase ativa. Tais propriedades estão diretamente relacionadas ao método de síntese dos catalisadores. Este trabalho explora a síntese dos catalisadores 20% p/p de CuO suportados em alumina obtidos por diferentes formas: (1) método de impregnação seca, (2) co-precipitação assistida de ultrassom. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP-H₂) seguido por difração de raios X (DRX *in-situ*), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), redução a temperatura programa de H₂ (RTP-H₂), difração de raios X (DRX), análise textural pelo método BET, análise da superfície por espectroscopia foto eletrônica de raios X (XPS) e imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, os catalisadores foram utilizados na reação de decomposição do isopropanol para avaliar sua seletividade e propriedades catalíticas. Os resultados mostraram que o método de co-precipitação assistida de ultrassom gerou catalisadores com uma maior área específica, um maior volume de poro, um menor diâmetro de poro, uma maior dispersão da fase ativa na superfície do suporte, todas essas propriedades foram superiores aos catalisadores obtidos por impregnação seca. Por consequência, o desempenho dos catalisadores co-precipitados levou a uma maior conversão para decomposição do isopropanol. Portanto, o método de co-precipitação assistida não só diminuiu as partículas de CuO dos catalisadores de CuO/Al₂O₃ como favoreceu a dispersão da fase ativa no suporte, acarretando assim, um desempenho mais satisfatório e uma mais alta taxa de reação para conversão do isopropanol.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	4
3.1.1 Método de co-precipitação para obtenção de catalisadores suportados...5	
3.1.2 Método de impregnação seca para obtenção de catalisadores suportados.	
.....	7
3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	9
3.2.1 Fisissorção de N₂.....	9
3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	13
3.2.3 Redução de Temperatura Programada (RTP) de H₂.....	17
3.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica por Raios-X (XPS).....	19
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	22
3.3 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 EQUIPAMENTOS	28
4.3 METODOLOGIA	28
4.3.1 Co-precipitação dos catalisadores via sonificação por ultrassom	28
4.3.2 Preparação dos catalisadores por Impregnação seca:.....	30
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	31
4.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	31
4.4.2 Fisissorção de N₂.....	31
4.4.3 Difração de Raio X.....	32
4.4.4 Redução a Temperatura Programada de H₂ (RTP).....	33
4.4.5 Espectroscopia Foto eletrônica de raios X (XPS).....	33
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura em Campo de Emissão (FEG-SEM) 34	

4.5 TESTE CATALÍTICO.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	37
5.2 TESTE CATALÍTICO.....	47
6 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS	50
APÊNDICE A1 – CÁLCULOS PARA SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	54

1 INTRODUÇÃO

Catalisadores de cobre são comumente utilizados em diversas reações orgânicas e processos industriais como hidrogenação de óleos vegetais, ácidos graxos, bem como decomposição ou desidratação de álcoois (RAO *et al.*, 1997 LUO *et al.*, 2005;).

Suportes podem ser utilizados em conjunto com a fase ativa da reação. Um dos papéis de um suporte é melhorar a deposição das fases ativas na sua superfície. Para ser considerado um bom suporte, o mesmo deve apresentar algumas características específicas tais como: estabilidade química, elevada área específica e capacidade de dispersar a fase ativa em sua superfície. Diferentes tipos de suporte podem ser utilizados tais como: alumina, sílica, óxido de titânio, entre outros (CORMA; FORNÉS; REY, 1994; GRABOWSKI *et al.*, 1995; SAKATA *et al.*, 2006; BÁLSAMO *et al.*, 2010; PLATONOV *et al.*, 2012). Dentre esses, a alumina é um suporte bastante utilizado, pois, é um material de baixo custo que possui alta estabilidade térmica e também alta área específica, possibilitando assim, a deposição de fases ativas em sua superfície. Entretanto, as propriedades e o desempenho do catalisador estão intimamente ligados ao método de como as fases ativas foram agregadas ao suporte (ZHU *et al.*, 2012).

O método utilizado para obtenção do catalisador está diretamente relacionado com sua área específica, volume e diâmetro de poros e sua dispersão da fase ativa no suporte (CORMA; LÓPEZ NIETO; PAREDES, 1993). Diferentes métodos podem ser utilizados para obtenção dos catalisadores, dentre os quais se destacam impregnação seca, sol gel, co-precipitação, deposição, entre outros (BOYD *et al.*, 2005; FERREIRA; RANGEL, 2009; ROSSIGNOL *et al.*, 2005). Neste trabalho serão estudados mais detalhadamente dois dos métodos citados: a impregnação seca e a co-precipitação.

A impregnação seca é um método que consiste na adição da fase ativa sobre um suporte através de uma solução aquosa e é comumente utilizado para obtenção dos catalisadores. Entretanto, algumas desvantagens podem ser atribuídas a esta técnica, como por exemplo, a perda de propriedades devido a ocupação dos poros do suporte pela impregnação da solução aquosa contendo precursor da fase ativa, e a baixa dispersão da fase ativa (WANG *et al.*, 2011). Já o método de co-precipitação consiste na obtenção da solução aquosa contendo os precursores dos metais a serem precipitados adicionada a uma base para que ocorra a precipitação. Algumas desvantagens são atribuídas a esta técnica, tais como: o crescimento não controlado de partículas, a falta de controle de seu tamanho e a tendência a aglomeração.

Como alternativa aos métodos citados, visando diminuir as desvantagens que ambos apresentam, surge a possibilidade do uso do ultrassom. O efeito de seu uso na síntese por co-

precipitação leva a melhorias relevantes, tais como: desaglomeração e melhor dispersão das partículas, controle do tamanho. Alguns autores também citam que o impacto gerado por cavitação, na síntese assistida por ultrassom, pode ser benéfico para a síntese de partículas com tamanhos pequenos de cristais, pois há a desaglomeração destas partículas devido aos efeitos mecânicos do impacto acústico (MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010; RAHBAR SHAMSKAR; MESHKANI; REZAEI, 2017).

Para avaliar a eficiência do método utilizado, diferentes técnicas de caracterização podem ser utilizadas. Dentre as mais utilizadas tem-se a Fisissorção de N₂, para obtenção da área específica, volume de poro e diâmetro de poro; a Difração de Raios X, para identificação da estrutura e quantificação do tamanho dos cristalitos; a Redução a Temperatura Programada de H₂, para obtenção de informações da redução das amostras; a Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X para obtenção de informações sobre a superfície das amostras (SIMPLÍCIO *et al.*, 2006 MAIA; RODRIGUES; PASSOS, 2007 KUMAR *et al.*, 2008 LÓPEZ-SUÁREZ; BUENO-LÓPEZ; ILLÁN-GÓMEZ., 2008; BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017).

Além das técnicas de caracterização citadas acima, a Desidrogenação do Isopropanol também pode ser utilizada para sondagem das propriedades ácidas e básicas dos sítios ativos dos catalisadores obtidos. A decomposição do isopropanol é uma reação bastante utilizada para obtenção de acetona e seus derivados para utilização como solvente (REKOSKE; BARTEAU, 1997) (HMDB0000863, 2020). As duas rotas para esta reação são: a desidratação direta a partir de sítios ácidos com obtenção do propeno ou a desidrogenação a partir de sítios ácidos e básicos para a formação de acetona e do metilisobutilcetona (MIBK). Tais produtos também são utilizados como solventes e intermediários químicos. O MIBK é considerado um importante produto obtido indiretamente a partir da decomposição do isopropanol (EL-MOLLA, 2006)

Diante desses aspectos, esse trabalho foi então desenvolvido realizando a síntese dos catalisadores de cobre suportados em alumina (20% p/p CuO-Al₂O₃) por métodos distintos: impregnação seca e co-precipitação assistida por ultrassom. Diferentes técnicas foram utilizadas a fim de avaliar os catalisadores obtidos acerca de suas propriedades, bem como sua capacidade catalítica para desidrogenação do isopropanol. Ademais, será ainda apresentada uma correlação entre as propriedades do catalisador e o método de síntese utilizado, apresentando qual fora mais vantajoso.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho de conclusão de curso dividem-se em objetivos gerais e objetivos específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é obter catalisadores de cobre suportados em alumina a partir de métodos distintos citados na literatura, caracterizar as amostras, realizar a desidrogenação do isopropanol, a fim de avaliar suas propriedades catalíticas e correlacionar as propriedades estruturais e catalíticas das amostras com o método de síntese utilizado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter os catalisadores através da síntese por impregnação seca e co-precipitação assistida por ultrassom.
- Realizar a difração de raios X para caracterizar a estrutura cristalina das amostras obtidas.
- Caracterizar pela fluorescência de raios X para determinar a composição química das amostras sintetizadas.
- Utilizar microscopia eletrônica de varredura para obtermos imagens da morfologia dos catalisadores, bem como realizar o mapeamento dos elementos presentes nas amostras para avaliar a dispersão nos catalisadores.
- Utilizar da fisissorção de N₂ para obter a área específica, volume de poros e diâmetro de poros dos catalisadores.
- Caracterizar pela espectroscopia fotoeletrônica de raios X para avaliar a composição da superfície do catalisador.
- Realizar redução a temperatura programa para adquirir os perfis de redução das amostras e identificar as fases presentes durante a reação após o pré-tratamento.
- Avaliar o desempenho catalítico das amostras frente a reação de desidrogenação do isopropanol e correlacionar o desempenho com as propriedades físico-química dos catalisadores.
- Analisar os desempenhos catalíticos das amostras obtidas frente a reação de desidrogenação do isopropanol e realizar uma correlação com suas propriedades estruturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente, nesta revisão serão apresentados tópicos sobre a síntese dos catalisadores, e a importância do método de síntese. Em seguida, serão apresentados tópicos acerca da importância e principais técnicas de caracterização dos catalisadores e seu uso para identificação das propriedades dos mesmos. Além da utilização de técnicas de caracterização, será também apresentada uma revisão sobre os catalisadores utilizados na desidrogenação do isopropanol, sendo esta uma reação utilizada para avaliação das propriedades ácido-base dos catalisadores.

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Diferentes tipos de catalisadores podem ser utilizados de acordo com a reação a ser estudada. Para a reação de desidrogenação do isopropanol, por exemplo, óxidos e metais tais como: Hidrotalcita (Al-Mg), Vanádio, Molibdênio, Cobre, Cerio-Níquel, entre outros. Para melhor dispersão desses elementos que possuem os sítios ativos são utilizados os suportes que podem ser alumina, sílica, óxido de titânio, entre outros.(*CORMA; FORNÉS; REY, 1994; GRABOWSKI et al., 1995; BÁLSAMO et al., 2010; PLATONOV et al., 2012*).

As características químicas e estruturais do suporte, bem como a natureza e a estrutura da fase ativa nos catalisadores suportados são de grande importância e dependem diretamente do método de preparação adotado. Os métodos mais utilizados para preparação de catalisadores são conduzidos em soluções aquosas, nos quais as partículas tendem a aglomerar e não espalham eficientemente na superfície do suporte, resultando em materiais com reduzidas propriedades estruturais como área específica, (*WANG et al., 2011*).

Diferentes métodos podem ser utilizados para a preparação dos catalisadores, entres os quais pode ser citado o método *sol-gel*, que consiste na hidrólise e condensação de precursores moleculares e tem grande importância para a preparação de nanomateriais (como óxidos nanoestruturados e cerâmicas nanoporosas), além de materiais híbridos. O método de coprecipitação consiste no preparo de uma solução com os precursores (fase ativa e suporte) onde é adicionada uma base com a finalidade de precipitar a fase ativa e o suporte em conjunto; esse precipitado é então lavado, seco e calcinado.

O método de impregnação pode ser dividido em impregnação seca e úmida, entretanto o princípio básico de ambas as técnicas consiste na indução do contato entre uma solução contendo o precursor e o suporte, levando a deposição do precursor na superfície do suporte. O método de deposição a vapor divide-se em deposição física e química do vapor; no qual o primeiro consiste num processo físico de deposição para a formação de nanocristais, e o

segundo é baseado na passagem de uma corrente de vapor contendo o precursor metálico volátil sobre o suporte, que reage quimicamente levando a formação da espécie ativa (BOYD *et al.*, 2005; FERREIRA; RANGEL, 2009; ROSSIGNOL *et al.*, 2005).

Neste trabalho apenas dois tipos de síntese serão abordados a fim de comparar qual dos dois métodos leva à síntese de catalisadores com propriedades mais interessantes para promoverem a desidrogenação do isopropanol; são eles a coprecipitação e a impregnação seca.

3.1.1 Método de co-precipitação para obtenção de catalisadores suportados.

O método de co-precipitação é uma síntese prática e bastante conhecida para catalisadores. O método possui vantagens como sua simplicidade de execução e rápida obtenção de catalisadores. Entretanto, este método possui algumas desvantagens, como por exemplo, o crescimento ilimitado das partículas gerando um descontrole em seu tamanho, o que resulta em uma forte tendência de agregação formando partículas maiores. Deste modo, é preferível utilizar uma modificação deste método através da adição de uma etapa em banho de ultrassom durante o método de preparação (PRASAD *et al.*, 2011). Alguns benefícios do uso deste método são: a obtenção de produtos amorfos, a possibilidade da inserção de nanomateriais em materiais mesoporosos, deposição de nanopartículas em superfícies cerâmicas, rápida cinética (que evita o crescimento de núcleos) e formação de novos centros de nucleação devido ao colapso de bolhas. Além disso, o processo de ultrassom possui energia suficiente para quebrar fracas barreiras que promovem a aglomeração de partículas (GEDANKEN, 2004, MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010).

Shamskar, Meshkani e Rezaei (2017) avaliaram o efeito da sonificação e do pH da solução resultante para a obtenção do catalisador NiO-Al₂O₃. A síntese dos catalisadores consistiu numa preparação de uma mistura aquosa homogênea contendo os precursores destes óxidos. Após a obtenção da mistura aquosa, uma solução de NaOH foi adicionada gota a gota à mistura para a precipitação dos componentes do catalisador, utilizando um equipamento sonificador para criar a irradiação de ultrassom. Em seguida o precipitado resultante foi filtrado, lavado com água, seco por uma noite e calcinado por 4 horas em fluxo de ar sintético. A Tabela 1 apresenta os resultados do efeito da potência do ultrassom no tamanho das partículas. É possível observar que ao dobrar a potência de 35W para 70W, houve um aumento significativo na área específica e o volume total do poro cresceu mais que o dobro. Entretanto, para aumentos maiores, o mesmo efeito de crescimento não foi observado. Os autores relatam que o aumento

da potência levou ao aumento do tamanho do cristalito. Esse aumento está relacionado a redução da área específica que pode ser explicado pela aglomeração das partículas (RAHBAR SHAMSKAR; MESHKANI; REZAEI, 2017).

Tabela 1: Efeito da potência nas propriedades estruturais das amostras.

Potência (W)	A _{BET} (m ² /g)	Volume total do poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (nm)	d _{DRX} (nm)			
				37°	45°	65°	d _{médio}
35	140	0,15	4,56	2,09	3,30	5,60	3,66
70	250	0,34	5,55	4,10	4,40	3,00	3,83
140	224	0,35	6,58	6,90	2,80	2,40	4,03
210	213	0,31	5,88	2,60	6,60	6,37	5,08

Fonte: RAHBAR SHAMSKAR; MESHKANI; REZAEI, (2017)

Majhi, Pugazhenthhi e Shukla (2010) compararam o efeito do ultrassom na síntese de nanopartículas de alumina com o método convencional de preparação. Neste estudo foi realizada a síntese das amostras de acordo com os seguintes passos. No primeiro, utilizando um precursor AlCl₃, foi obtido uma solução aquosa na qual foi adicionada uma solução de NH₄OH gota a gota. O objetivo desta etapa foi obter um precipitado quando a solução atingisse o pH 9. Este precipitado foi então separado em três partes: a primeira seguiu para a ultrassom mantendo-se sob efeito da sonificação em um processador; a segunda seguiu para um balão de fundo redondo e foi digerida em um condensador com refluxo durante duas horas; e a terceira parte foi envelhecida por duas horas à temperatura ambiente. Todos os precipitados resultantes foram lavados, filtrados e secos sob as mesmas condições. As amostras resultantes foram denominadas S-D, 85-D e 25-D, respectivamente a ordem dos métodos apresentados anteriormente para obtenção da Boehmita. Por fim, todas as amostras resultantes foram calcinadas em fluxo de ar à 600 °C por 5 horas para se obter a alumina e então denominadas S-C, 85-C e 25-C. Na Tabela 2 são apresentados a área específica, o volume de poro, a porosidade, o diâmetro de poro (D_p) e o diâmetro de partícula (d_{BET}) das amostras obtidas pelos autores. Observa-se que a área específica das amostras, tanto a boehmita como a alumina obtida pelo método assistido por ultrassom possuem área específica, volume de poro, porosidade e diâmetro de poro superiores do que as amostras sem ultrassom (MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010).

Tabela 2: Área específica, volume de poro, porosidade, diâmetro de poro (D_p) e diâmetro de partícula (d_{BET}) das amostras.

Amostra	A_{bet} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Porosidade (%)	D_p (nm)	d_{BET} (nm)
S-D	351	0,287	46	3,23	5,7
85-D	325	0,243	42	3	6,1
25-D	201	0,143	N.D.	2,85	N.D.
S-C	256	0,388	59	6,06	6,4
85-C	219	0,307	53	5,61	7,5
25-C	191	0,245	47	5,13	8,6

Fonte: Adaptado de MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA (2010).

Wang *et al.* (2011) utilizaram do mesmo método assistido por ultrassom que Shamskar, Meshkani e Rezaei (2017) e Majhi, Pugazhenthhi e Shukla (2010) para a obtenção dos seus catalisadores de titânio suportados em alumina. Utilizando os precursores $AlCl_3$ e $TiCl_4$, estes autores obtiveram uma solução aquosa onde foi adicionada uma solução de $NH_3 \cdot H_2O$ (diluído) gota a gota, tal processo foi conduzido em um sonificador. Após a obtenção do precipitado, este foi lavado, seco e calcinado. E os resultados mostraram que as amostras que tiveram o processo conduzido em um sonificador apresentaram propriedades melhores como: maior área específica, maior volume de poro e um diâmetro de poro maior, os autores também concluíram que tal processo pode ser utilizado para a inibição de aglomerações e a preparação de nanopartículas (WANG *et al.*, 2011) (RAHBAR SHAMSKAR; MESHKANI; REZAEI, 2017). O resultado obtido pelos autores corrobora com os resultados anteriormente citados e apresentados por Majh, Pugazhenthhi e Shukla (2010) ao utilizar a técnica de co-precipitação assistida de ultrassom (MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010).

Os estudos citados anteriormente mostram uma tendência para síntese de nano estruturas, na qual estas podem propiciar um melhor desempenho devido a propriedades como alta área específica, um volume de poro maior. Portanto, neste trabalho utilizaremos a síntese assistida de ultrassom para avaliar as características obtidas.

3.1.2 Método de impregnação seca para obtenção de catalisadores suportados.

Yu *et al.* (2012) reportam em seus estudos dois métodos de síntese para os catalisadores Cu/Al, Cu/Zr e Cu/Zr/Al. Os três catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca utilizando alumina comercial e uma alumina precipitada, sendo o último feito por duas etapas de impregnação seca seguidas. A primeira etapa foi realizada adicionando Zr, e a segunda etapa adicionando Cu. Adicionalmente, o catalisador Cu/Al-Zr foi preparado

utilizando uma metodologia alternativa seguindo dois passos; o primeiro passo foi a síntese do suporte Al-Zr pelo método de co-precipitação, onde precursores dos respectivos componentes foram solubilizados em água, precipitados por uma solução de amônia e a solução resultante foi envelhecida antes de ser filtrada, lavada e calcinada. No segundo passo foi feita então a impregnação do cobre no suporte Al-Zr obtido anteriormente. Todas as amostras foram calcinadas em ar à 500°C por 5 horas. Os resultados das estruturas obtidas nos seus catalisadores são apresentados na Tabela 3. As amostras com o sufixo -c foram obtidas utilizando alumina comercial como suporte, e as amostras com -p foram amostras obtidas por impregnação a partir do suporte que fora precipitado. É possível observar que as amostras obtidas por impregnação, onde seu suporte foi sintetizado por precipitação, possuem uma área específica maior do que as amostras com a alumina comercial. Esse resultado pode estar relacionado as vantagens do uso do método de precipitação citadas no item 3.1.1. Também foi observado um decréscimo da área específica do catalisador após a adição da Zr e do Cu por impregnação seca em relação a área inicial do suporte comercial devido ao fato da impregnação seca ocupar os poros do suporte (YU *et al.*, 2012).

Tabela 3: Área BET e tamanho de grão das amostras.

Amostras	A _{BET} (m ² /g)	Tamanho de grão (nm)
Cu/Al-c	195	5-6
Cu/Al-p	294	~7
Cu/Zr/Al-c	115	<2-3
Cu/Zr/Al-p	174	<2-3
Cu/Zr-Al-c	196	<2-3
Cu/Zr-p	37	~20

Fonte: Adaptado de YU *et al.*, 2012

EL-MOLLA (2006) assim como Yu *et al.* (2012) também utilizou o método de impregnação seca para obter os catalisadores CuO/MgO. A síntese consistiu na preparação da dissolução do nitrato de cobre em uma quantidade de água necessária para criar uma pasta quando misturado ao Mg(OH)₂. Em seguida, a pasta resultante foi seca e calcinada. Os autores realizaram a dopagem do catalisador com Li e Zr, e concluíram que para as amostras dopadas de Li houve um decréscimo na área específica do catalisador devido há um aumento na cristalinidade e no tamanho de partícula para ambas as fases CuO e MgO. Para os catalisadores dopados de Zr era esperado um acréscimo na área específica, entretanto, não foi o resultado obtido experimentalmente. Houve um decréscimo na área específica do catalisador que os

autores relacionaram com a possibilidade dos pequenos cristalitos de CuO estarem localizados nos poros da fase MgO (EL-MOLLA, 2006).

Luo *et al.* (2005) sintetizaram CuO/Al₂O₃ por impregnação seca utilizando nitrato de cobre como precursor para obter a solução aquosa a ser impregnada no suporte γ -Al₂O₃. Os autores avaliaram a influência da temperatura de calcinação no preparo das amostras, bem como a variação da concentração de CuO nas amostras. Os resultados apresentam um decréscimo da presença da fase CuO com o aumento da temperatura de calcinação das amostras e o aparecimento da fase CuAl₂O₄ (LUO *et al.*, 2005).

Através dos estudos de Luo *et al.* (2005) e EL-MOLLA (2006) é possível observar que o método de impregnação seca possui uma desvantagem, na qual as características como área específica e volume de poros foram reduzidas após a adição de uma nova fase. Além da técnica de impregnação seca, a co-precipitação também apresenta desvantagens como crescimento não controlado de partículas e aglomeração das mesmas, para contornar essas desvantagens da co-precipitação será adicionada uma etapa de ultrassom. Neste trabalho discutiremos os efeitos do método sobre os catalisadores e como influência em seu desempenho catalítico.

3.2 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para se avaliar as propriedades dos catalisadores. As técnicas mais utilizadas para determinar estrutura do catalisador são: a técnica de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Para a determinação da composição química tem-se a espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). As técnicas de fisissorção de N₂, de espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS), redução a temperatura programada de H₂ (RTP), entre outras, indicam o comportamento da superfície e também podem ser utilizadas para obtenção de informações sobre a área específica (MAIA; RODRIGUES; PASSOS, 2007; KUMAR *et al.*, 2008; LÓPEZ-SUÁREZ; BUENO-LÓPEZ; ILLÁN-GÓMEZ., 2008; EL-MOLLA, 2006, SIMPLÍCIO *et al.*, 2006, LUO *et al.*, 2005). As caracterizações foram dadas em sub tópicos para melhor discussão das propriedades que cada uma delas fornece.

3.2.1 Fisissorção de N₂

A adsorção seguida pela dessorção de gases é importante para a caracterização de materiais porosos, sendo mais comum a utilização do nitrogênio (N₂). A adsorção do gás no sólido gera alterações na pressão do gás e da massa do sólido, revelando assim informações relevantes quanto à morfologia do material. A técnica é vantajosa pois permite a avaliação da

área específica, bem como informações sobre a distribuição e formas dos poros. (SING, 2001; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Através do estudo da Fisissorção de gases, a IUPAC criou uma classificação para as isotermas e correlacionou com o possível material utilizado. Na Figura 3 estão representados os tipos de isotermas e suas histereses.

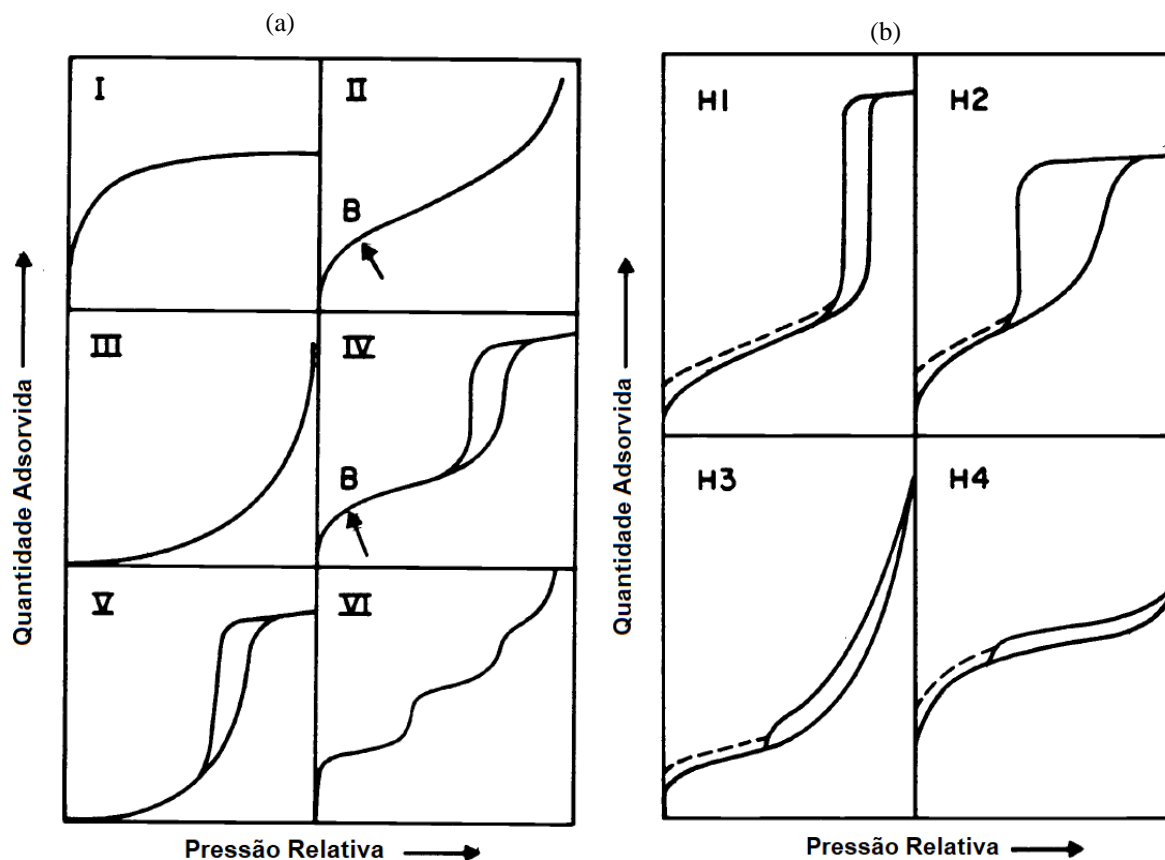


Figura 3: (a) Tipos de isotermas de fississorção e (b) Tipos de Histereses

Fonte: Adaptado de SING *et al.* (1985)

As isotermas podem ser agrupadas em seis tipos. A isoterma reversível do tipo I pode ser atribuída a materiais microporosos que possuem uma superfície externa reduzida. O tipo II também é uma isoterma reversível que pode ser associada a materiais macroporosos ou isento de poros. A isoterma reversível do tipo III não é comum, esta é atribuída a sistema como nitrogênio em polietileno, onde a interação adsorbato-adsorbato possui um papel fundamental. O tipo IV é característico de materiais adsorventes mesoporosos, esta curva também apresenta histerese, na qual está associada a condensação capilar que ocupa os poros do material. A curva V apresenta uma isoterma incomum e está relacionada com a curva III, diferencia-se pela presença da histerese associada a poros presentes na estrutura. A curva VI caracteriza-se por

apresentar uma formação de multicamada em uma estrutura linear e não porosa (SING *et al.* 1985).

As classificações também são estendidas para as histereses. O tipo H1 é associado a estruturas porosas regulares e que possuem uma distribuição de tamanho de poro pequena. O tipo H2 é atribuída a estruturas porosas que não possuem formas e distribuição bem definidas. O tipo H3 é correlacionado com materiais em formas de placas que geram poros em formas de fendas. O tipo H4 representam poros estreitos e é um indicativo para presença de microporosidade. (SING *et al.* 1985).

Cejka *et al.* (2001) realizaram a adsorção de N₂ em aluminas mesoporosas preparadas em laboratório e descreveram os fenômenos decorrentes da mesma. As amostras foram denominadas OMA/1, OMA/2, OMA/3 para as diferentes temperaturas de calcinação 450 °C, 600 °C e 800 °C, respectivamente. A amostra OMA/4 foi preparada utilizando dodecano. As isotermas das amostras obtidas são apresentadas na Figura 1, nas quais os autores observaram serem compostas por duas partes lineares: a primeira parte estaria relacionada a formação da monocamada de gás no sólido e o início das multicamadas; já para a segunda parte linear, a adsorção e dessorção assumem os mesmos valores. Este platô que se formou, corresponderia então, a formação de multicamadas. A amostra D, apresentou comportamento divergente das amostras A, B e C. Essa diferença ocorreu principalmente após a inflexão da curva. De acordo com os autores, tal comportamento estaria relacionado ao fato da amostra possuir parte de sua distribuição de poros acima de 8 nm (Figura 2). Os autores observaram ainda que com o acréscimo da temperatura de calcinação, as amostras A, B, e C que foram calcinadas à 450 °C, 600 °C e 800 °C, há um acréscimo no diâmetro de poro e por consequência um decréscimo na área específica das amostras que são 489, 313 e 223 m².g⁻¹, respectivamente. (ČEJKA *et al.*, 2001)

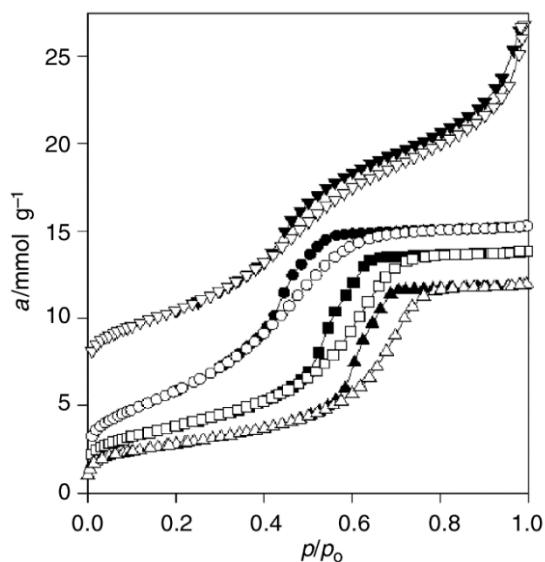


Figura 1: Adsorção de N₂ a -196°C para as amostras OMA/1(o), OMA/2(Δ), OMA/3(\square), OMA/4(\blacktriangledown)

Fonte: Adaptado de ČEJKA *et al.*, (2001)

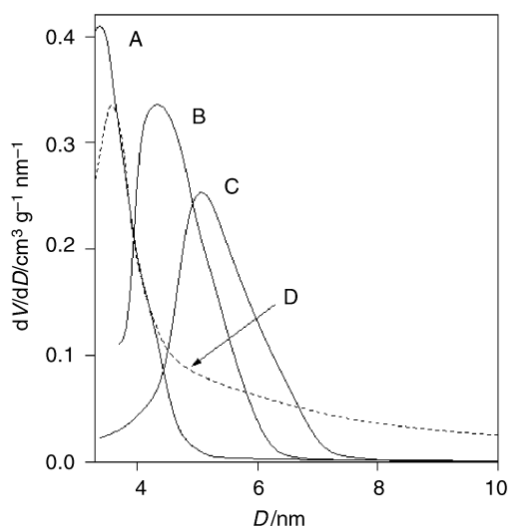


Figura 2: Distribuição de tamanho de poros para as amostras OMA/1(A), OMA/2(B), OMA/3(C), OMA/4(D)

Fonte: Adaptado de ČEJKA *et al.*, (2001)

Diferentemente dos autores acima, os autores Bayat, Rezaei e Meshkani (*et al*) (2017) estudaram a dissociação do metano (CH₄) em catalisadores Ni-Cu/Al₂O₃. A alumina utilizada como suporte foi preparada pelo método *sol-gel*. Já a preparação dos catalisadores contendo Ni-Cu deu-se pelo método de impregnação seca. Na Tabela 5 estão apresentadas as características estruturais do suporte e dos catalisadores obtido através da fisissorção de N₂. A área específica dos catalisadores foi obtida pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e

o volume e tamanho de poros foram obtidas pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017).

Tabela 4: Características estruturais do suporte e dos catalisadores.

Catalisadores	A_{BET} (m ² /g)	Tamanho de partícula (nm)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
Al ₂ O ₃ (Suporte)	188	8,06	0,65	8,05
50%Ni/Al ₂ O ₃	89	12,27	0,20	7,93
50%Ni- 5%Cu/Al ₂ O ₃	72	14,86	0,18	8,33
50%Ni- 10%Cu/Al ₂ O ₃	70	15,00	0,17	8,59
50%Ni- 15%Cu/Al ₂ O ₃	52	19,92	0,15	9,35

Fonte: Adaptado de BAYAT; REZAEI; MESHKANI (2017)

Os autores observaram que o suporte sintetizado possuía alta área específica e volume de poro, entretanto, após a impregnação seca obteve-se uma redução dessas características. Além disso, o acréscimo da concentração do cobre nos catalisadores acarretava no decréscimo da área específica e do volume de poros. De acordo com os autores isso ocorre devido ao recobrimento e o bloqueio que as partículas de cobre fazem nos poros da alumina. Este dado corrobora com os resultados obtidos por Yu *et al.* (2012) no item 3.1.2. Na dissociação do CH₄ os autores observaram que a adição de cobre aumentou a desempenho dos catalisadores, não pelo aumento da atividade catalítica, mas sim pelo fato de que o cobre evita que uma fina camada de carbono se deposite sobre o níquel, o qual é o sítio ativo desta reação (YU *et al.*, 2012, BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017;).

A avaliação de propriedades como: a área específica, o volume de poro, o diâmetro de poro e o diâmetro de grão são relevantes para o entendimento de um catalisador, pois preciso compreender o bulk e a superfície das amostras para avaliar seu desempenho em determinada reação. Neste trabalho, será feita uma correlação dos métodos impregnados nestas características.

3.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Para a identificação de fases presentes no sistema catalítico, uma técnica de grande importância é a difração de raios X com a utilização de softwares específicos. A técnica é

comumente empregada para materiais cristalinos. Quando se utiliza catalisadores sólidos, a técnica pode ser empregada para indicar, a partir do tamanho dos cristalitos, tanto o grau de dispersão quanto a interação do material com o suporte. (OLIVEIRA, C. F. 2007; SILVA, I. P. P.; RODRIGUES, 2019).

El-Molla (2006) avaliou a dopagem de Li e Zr em amostras de CuO/MgO obtidas através do método de impregnação seca. Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X. Os picos de difração referentes a amostra contendo o sólido puro são linhas referentes a fase de MgO bem cristalinas, que compõem maior parte do catalisador. Já os picos restantes são referentes a fase cristalina de CuO em menor concentração. Ademais, com a adição da dopagem com Li_2O é possível perceber o desaparecimento dos picos de difração referentes ao CuO. Esse acontecimento, segundo os autores, pode ter sua causa relacionada a diluição da fase de CuO na fase MgO que está presente em maior quantidade. Outra possibilidade, deve-se ao fato de que com o acréscimo de Lítio, a fase CuO estaria gerando uma interação cobre-lítio formando outro composto (EL-MOLLA, 2006).

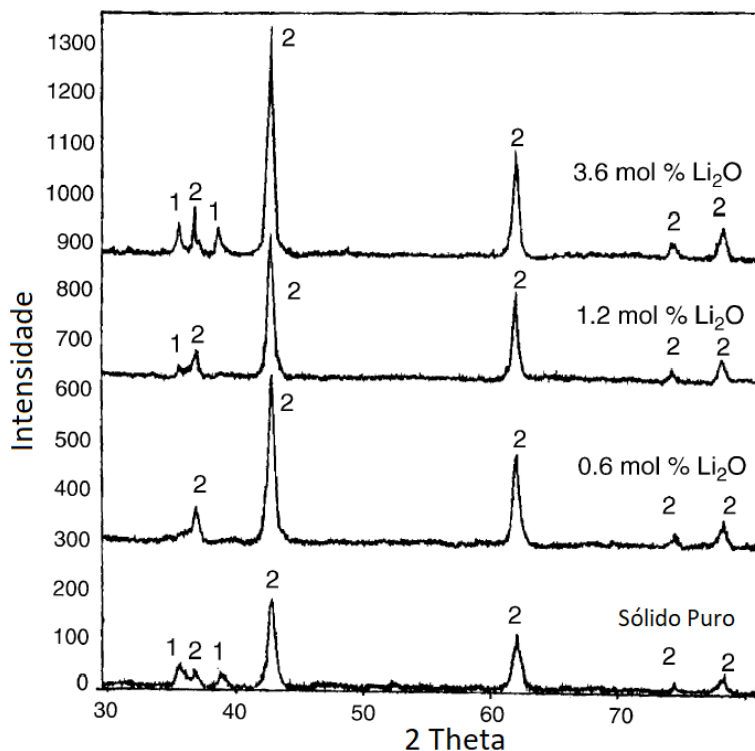


Figura 4: Difrações de Raio X para o catalisador 0.2CuO/MgO puro e tratado com diferentes concentrações de Li_2O . Linhas (1) se referem ao CuO e (2) se referem as fases de MgO.

Fonte: Adaptado de EL-MOLLA, 2006.

Simplício *et al.* (2006) estudaram o efeito dos precursores de paládio para obtenção do catalisador PdO-Alumina. Foram utilizados os precursores cloreto de paládio, nitrato de paládio e acetilacetonato de paládio, e as técnicas de impregnação seca e a síntese pelo método polioliol para obtenção dos catalisadores. Este último método consiste na dispersão da alumina em um polioliol, comumente o etilenoglicol, onde o precursor contendo o metal a ser impregnado é adicionado ao polioliol e a mistura é centrifugada para obtenção do precipitado. O material é então seco e calcinado (SIMPLÍCIO *et al.*, 2006).

Na Figura 5 estão apresentados os difratogramas das amostras obtidas por impregnação seca e pelos precursores cloreto de paládio, nitrato de paládio e acetilacetonato de paládio (PAC, PAN, PAA, respectivamente) e a amostra obtida pelo método polioliol (PAAP). Os resultados apresentaram que a intensidade do pico PdO (2 Theta = 33,8°) decresce de acordo com a seguinte ordem: PAC > PAN > PAA. Os autores observaram que a maior intensidade do pico de PAC deve-se a presença de partículas maiores e mais cristalinas de PdO. Já a amostra PAA apresentou o menor tamanho de partícula de PdO, o que, segundo os autores, sugere que o precursor acetilacetonato acarretou em uma melhor dispersão das partículas metálicas. Sendo assim, a partir dos resultados da técnica de DRX, é possível observar que a estrutura cristalina do material obtido é diretamente influenciada pelo tipo de precursor utilizado (SIMPLÍCIO *et al.*, 2006).

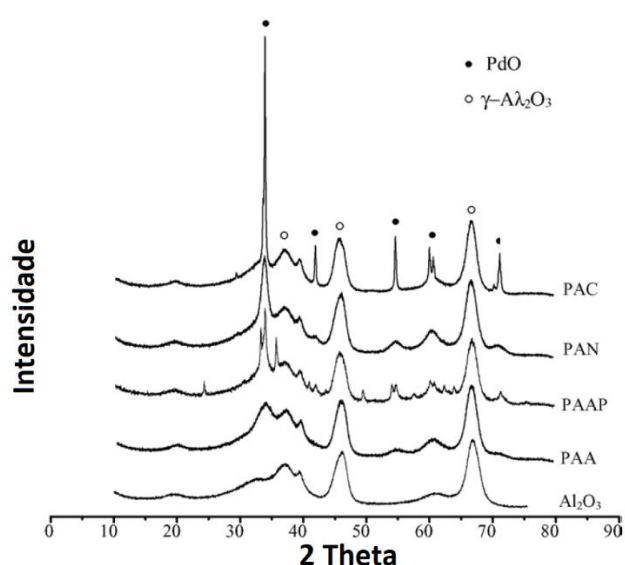


Figura 5: Difratograma dos catalisadores PAC, PAN, PAAP, PAA e Al₂O₃.

Fonte: Adaptado de SIMPLÍCIO *et al.*, (2006)

Luo *et al.* (2005), assim como EL-MOLLA (2006), avaliaram as fases de CuO por difração de raios X nos catalisadores de CuO/Al₂O₃ para oxidação do monóxido de carbono. As amostras estudadas foram obtidas por impregnação seca utilizando γ -Al₂O₃ como a fase suporte. A Figura 6 apresenta a difração de raios X para as amostras 33,3% p/p CuO suportado em Al₂O₃ para diferentes temperaturas de calcinação (LUO *et al.*, 2005). A partir dos difratogramas das amostras de CuO(33,3%)/Al₂O₃ observa-se o aparecimento da fase CuAl₂O₄ a partir da temperatura de calcinação igual a 700 °C. Por outro lado, os picos da fase CuO decrescem com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. De acordo com Luo *et al.* (2005) a fase CuAl₂O₄ formada a partir da interação sólido-sólido entre CuO e Al₂O₃ inibe a difusão da fase CuO no suporte Al₂O₃, o que leva a menor intensidade do pico relativo a fase de CuO em temperaturas de calcinação mais elevadas (a partir de 700 °C) (LUO *et al.*, 2005).

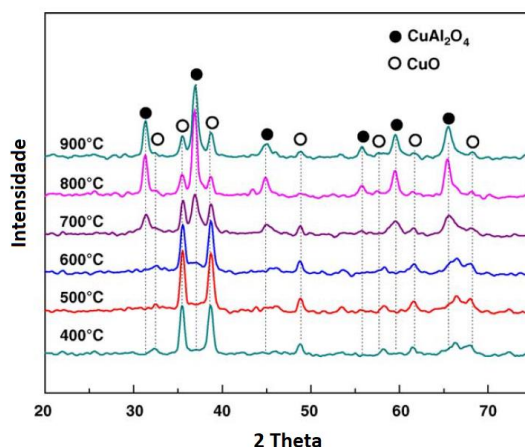


Figura 6: Difratograma para o catalisador CuO(33,3%)/Al₂O₃ com diferentes temperaturas de calcinação.

Fonte: Adaptado de LUO *et al.*, (2005).

Os trabalhos anteriores mostram a importância da técnica de DRX para avaliação da interação das fases nos catalisadores. LUO *et al.*, (2005) relata o aparecimento do CuAl₂O₄ para amostras calcinadas a partir de 700°C, devido a isso, as amostras obtidas nesse trabalho foram calcinadas a temperaturas abaixo desta faixa. Além disso, é importante observar de acordo com Simplício *et al.*, (2006) que picos não definidos estão relacionados a fases dispersas. Neste trabalho observaremos que tais resultados são pertinentes para técnicas de síntese impregadas

3.2.3 Redução de Temperatura Programada (RTP) de H₂

A técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) é bastante empregada para a caracterização de catalisadores metálicos devido as informações que podem ser extraídas, como o estudo da redutibilidade das espécies no intervalo de temperatura onde ocorre a redução tanto do precursor quanto do suporte utilizado. Basicamente, a RTP consiste no monitoramento do consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa em um diluente (Ar) que escoar pelo catalisador enquanto varia-se linearmente a temperatura da amostra estudada (NUERNBERG, G. D. B. 2007, JESUS, A. S. 2016).

Para avaliar o perfil de redução das amostras, Luo *et al.* (2005) utilizaram a técnica de Redução a Temperatura Programada (Figura 7). De acordo com a Figura 7, é possível observar três picos de redução, nomeados, α_1 (230–255 °C), α_2 (275–300 °C), e β (450–490 °C). Os autores associaram os picos α_1 à redução da fase CuO bem dispersa na superfície do catalisador, os picos α_2 referentes a fase CuO interna das amostras e os picos β para a redução do CuAl₂O₄. Observa-se ainda, que a fase CuAl₂O₄ está presente nos perfis de redução para os catalisadores calcinados a partir de 700 °C, como mostrado anteriormente no difratograma das amostras (Figura 6) (LUO *et al.*, 2005).

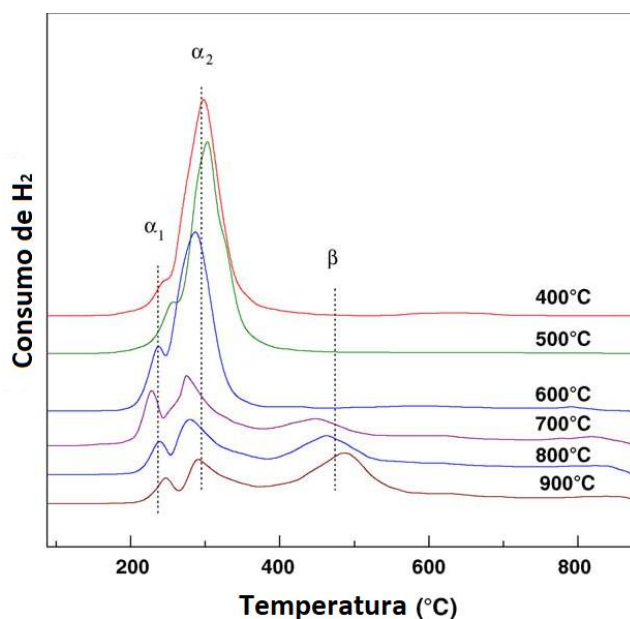


Figura 7: Redução a temperatura programada para o catalisador CuO(33,3%)/Al₂O₃ com diferentes temperaturas de calcinação.

Fonte: Adaptado de LUO *et al.*, 2005.

Maia, Rodrigues e Passos (2007) avaliaram a redução catalítica do nitrato em água utilizando nióbia suportada em paládio-cobre. As amostras foram preparadas por impregnação seca a partir dos precursores de cloreto de cobre e cloreto de paládio. Para as amostras bimetalicas, a impregnação foi simultânea. As amostras foram então calcinadas a 400 °C por 2 horas e denominadas como (A) γ -Al₂O₃, (B) Pd/ γ -Al₂O₃, (C) Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, (D) Cu/ γ -Al₂O₃. Uma das técnicas utilizadas para a caracterização dos suportes foi RTP. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 8 (MAIA; RODRIGUES; PASSOS, 2007).

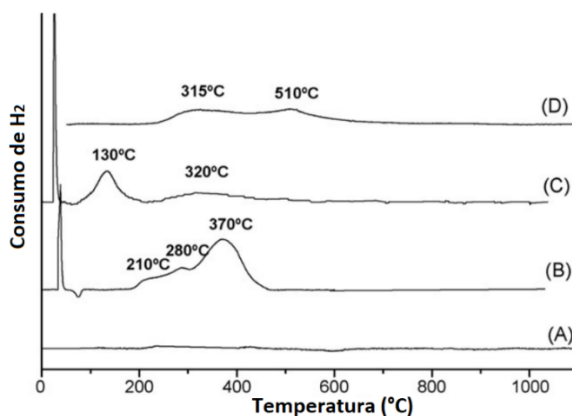


Figura 8: Redução a temperatura programada para o catalisador (A) γ -Al₂O₃; (B) Pd/ γ -Al₂O₃; (C) Pd-Cu/ γ -Al₂O₃; (D) Cu/ γ -Al₂O₃
 Fonte: Adaptado de MAIA; RODRIGUES; PASSOS (2007)

Para a amostra B, os autores relataram que a presença dos picos em 210 °C e 280 °C são referentes a espécie PdO_xCl_y provenientes dos precursores utilizados na preparação. Os íons de cloreto são comumente removidos com calcinações a altas temperaturas, entretanto, foi possível observar que a temperatura de calcinação não foi suficiente para removê-los completamente. Os picos invertidos em torno de 70 °C são referentes ao hidreto de paládio (PdH); com a adição de cobre nas amostras, não foi observada a presença dos picos PdH, indicando assim uma inibição para formação dessa espécie. Para amostra D, dois picos foram observados referentes aos dois estágios de redução do cobre: o primeiro pico (315 °C) está relacionado a redução parcial dos íons Cu²⁺, altamente dispersos, gerando íons Cu¹⁺ nos quais ao reduzirem são responsáveis pelo presença do segundo pico (510 °C). A amostra bimetalica (C) apresentou um pico de redução (133 °C) em uma temperatura abaixo da redução da amostra D, isso se deve a formação das espécies bimetalicas Pd-Cu que diminuíram a temperatura de redução do Cu. Já a presença de espécies PdO_xCl_y não são observadas nesta amostra devido a presença do cobre,

que favorece a incorporação do oxigênio na coordenação do Pd substituindo os átomos de Cl (MAIA; RODRIGUES; PASSOS, 2007).

Nos estudos deste sub tópico é possível observar que há uma diferenciação para redução das diferentes fases presentes nas amostras. Através destes resultados iremos avaliar a interação da fase ativa e do suporte para os diferentes métodos.

3.2.4 Espectroscopia fotoeletrônica por Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (XPS) permite investigar a superfície de catalisadores, sendo sua principal utilidade a obtenção de informações de mudanças químicas ou estruturais dos elementos presentes na superfície do material a ser analisado. A utilização do XPS para determinação do estado químico é bem conhecida; há bases de dados que fornecem informações para facilitar tal determinação. As bases mais utilizadas são *Technology* (NIST) *database* e *Phi Handbook*. Entretanto, o espectro 2p dos metais de transição podem apresentar problemas que não são discutidos nessas bases de dados, como a presença de satélites, dubletes e outros. Tais problemas podem dificultar a interpretação e determinação do estado químico de uma dada amostra (RIBEIRO *et al.*, 2018, BIESINGER, 2017).

Kumar *et al.* (2008) utilizaram a técnica XPS a fim de corroborar os resultados obtidos pelas imagens MEV e obter um melhor entendimento da superfície das amostras. O espectro fotoeletrônico do Cu 2p é apresentado na Figura 9. Os autores observaram que com o acréscimo da concentração de Cu, o pico referente ao Cu 2p se desloca para valores menores de energia de ligação. De acordo com os autores, a amostra com a maior concentração de Cu apresenta um pico em 932.7 eV, sendo este referente a fase Cu₂O. Por outro lado, para amostras com menores concentrações de Cu, o espectro se desloca para valores maiores de energia de ligação. A concentração mínima de cobre apresentou picos em 933.8 eV e 935.0 eV, o que segundo os autores estão relacionados a fase CuO e CuAl₂O₄, respectivamente (KUMAR *et al.*, 2008).

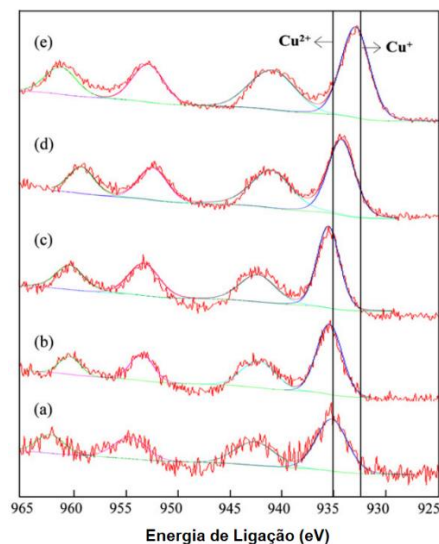


Figura 9: Espectro XPS dos catalisadores (a) Cu-Al (1:9) (b) Cu-Al (2:8), (c) Cu-Al (3:7), (d) Cu-Al (4:6); (e) Cu-Al (7:3)

Fonte: Adaptado de KUMAR *et al.*, 2008.

Na Tabela 4 são apresentadas as intensidades obtidas por Kumar *et al.* (2008) para o espectro Cu 2p. A fase Cu²⁺ referente a soma das intensidades das espécies CuAl₂O₄ e CuO sofre um acréscimo da amostra Cu-Al (1:9) até Cu-Al (3:7), e após isso decresce. Enquanto que a fase Cu⁺ referente a intensidade do Cu₂O é crescente a partir da amostra Cu-Al(3:7). A amostra Cu-Al (3:7) possui a maior intensidade de espécie ativa (Cu²⁺) para os diferentes catalisadores estudados. Tal resultado corrobora com os estudos realizados pelos autores através da técnica do MEV (item 3.2.5). Estes catalisadores também apresentaram um crescimento na atividade catalítica para conversão de NO em NO₂ até a amostra Cu-Al (3:7), e para as amostras seguintes houve um decréscimo. Este fato pode ser explicado devido a aglomeração das partículas e ao decréscimo da presença da espécie Cu²⁺ na superfície para amostras com altas concentrações de Cu. (KUMAR *et al.*, 2008).

Tabela 5: Intensidade do espectro Cu 2p das amostras.

Catalisador	Intensidade do Cu 2p		
	Cu ²⁺ em CuAl ₂ O ₄ (935.0 eV)	Cu ²⁺ em CuO (933.8 eV)	Cu ²⁺ em Cu ₂ O (932.7 eV)
Cu-Al (1:9)	12	77	11
Cu-Al (2:8)	30	62	8
Cu-Al (3:7)	44	54	2
Cu-Al (4:6)	30	46	24
Cu-Al (7:3)	2	19	79

Fonte: Adaptado de KUMAR *et al.*, 2008.

López-Suárez, Bueno-López, Illán-Gómez (2008) estudaram a variação da concentração de cobre nos catalisadores Cu/Al₂O₃ para oxidação da fuligem. Os catalisadores foram preparados por impregnação seca utilizando o precursor Cu(NO₃)₂.3H₂O para solução de fase aquosa e γ -Al₂O₃ como suporte. Os autores preparam as amostras com diferentes concentrações de peso de cobre (1, 3, 5, 7, 10 e 15 %). Na Figura 10 estão apresentados os espectros do Cu 2p_{3/2} dos catalisadores contendo 1%Cu (a) e 3%Cu (b). Os autores realizaram a deconvolução em três picos diferentes (932.0, 933.5 e 935.1) para o ajuste do espectro do Cu 2p_{3/2}. As espécies metálicas e Cu₂O costumam apresentar picos abaixo de 933 eV enquanto que as espécies CuO apresentam picos acima deste valor. Portanto, por existir dois picos localizados em 933.5 e 935.1 eV, é possível afirmar que há duas espécies diferentes de óxido de cobre. Este resultado corrobora com o resultado obtido pela técnica de TPR, onde foram observados dois picos de redução em diferentes temperaturas referentes a espécies CuO. Segundo os autores, a espécie de CuO que é mais facilmente reduzida apresenta uma maior atividade catalítica para oxidação da fuligem e sua concentração aumenta com o acréscimo da de Cu nas amostras. (LÓPEZ-SUÁREZ; BUENO-LÓPEZ; ILLÁN-GÓMEZ., 2008).

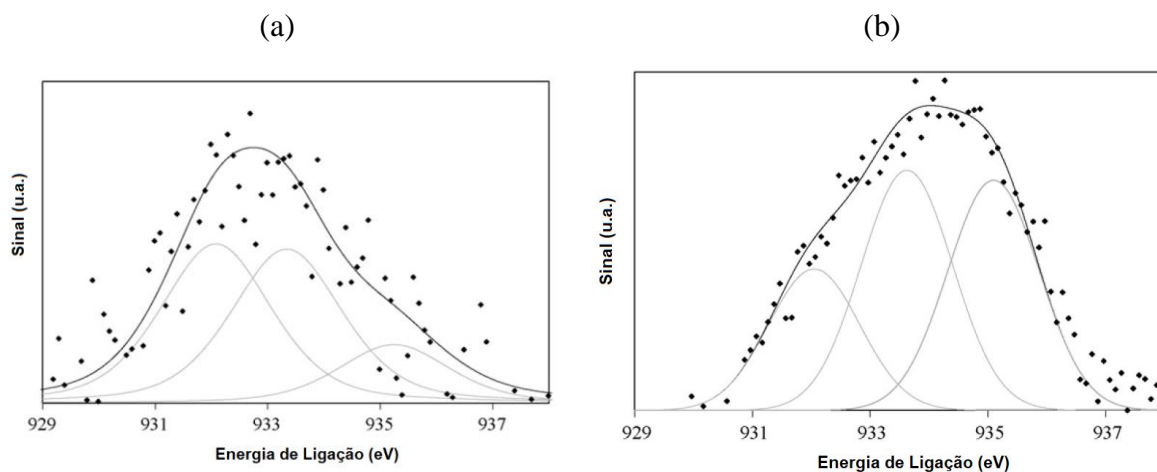


Figura 10: Caracterização XPS para o Cu 2p_{3/2} para os catalisadores (a) 1%Cu e (b) 3%Cu.

Fonte: Adaptado de LÓPEZ-SUÁREZ; BUENO-LÓPEZ; ILLÁN-GÓMEZ., (2008)

O estudo da superfície do catalisador é fundamental, sendo necessário avaliar as espécies presentes para melhor entendimento do comportamento das amostras. Nos estudos deste sub tópico é possível observar que para as diferentes composições de amostra observa-se

uma alteração relevante no comportamento das espécies na superfície. Neste trabalho, essa técnica será utilizada para avaliação e quantificação das espécies na superfície

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é uma importante técnica de caracterização para obtenção de informações detalhadas das microestruturas. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X emitidos pela amostra é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região desejada. Sendo assim, é possível identificar precipitados e a variação da composição no interior de um grão (MALISKA 2020).

Li *et al.* (2015) estudaram a eficiência da captura de monóxido de carbono e de óxido nítrico através de nanoestruturas de céria dopadas com cobre. Na Figura 11 são apresentadas as nanoestruturas sintetizadas e suas morfologias. A análise de mapeamento apresentada na Figura 12 revela a nanoestrutura híbrida onde é possível observar que as espécies Cu^{2+} ficaram bem dispersas nos poros dos nanocristais de céria, pois por toda nanoestrutura é observada a presença da fase Cu. Segundo os autores os catalisadores de CeO_2 dopados com Cu^{2+} são os mais importantes e predominantes no controle de gases de emissão de escape de veículos e de células a combustível. As amostras apresentaram alta atividade para conversão do CO em CO_2 devido a sua alta dispersão da fase Cu^{2+} nas nanoestruturas (LI *et al.*, 2015).

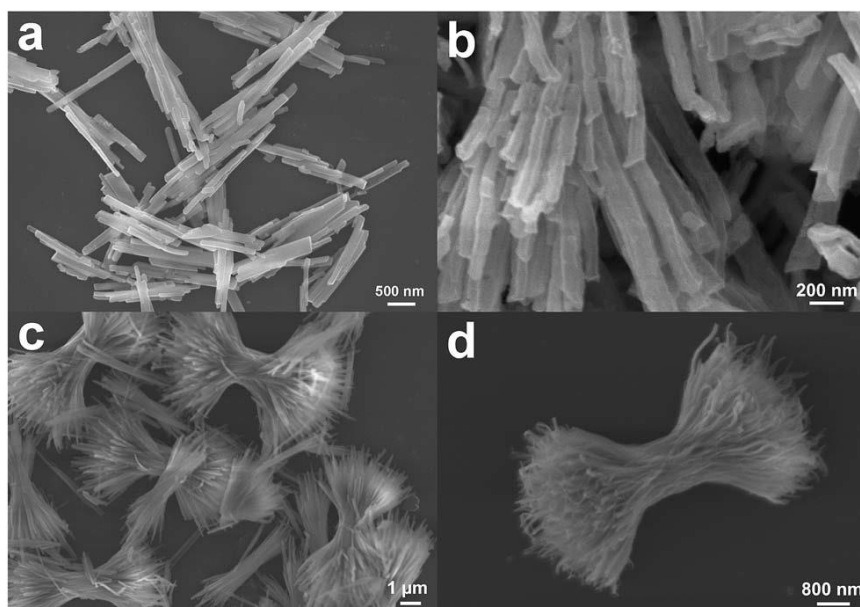


Figura 11: Imagens MEV das nanoestruturas de céria dopadas com cobre (a) e (b) nanotubos de céria; (c) e (d) nanopacotes de céria.

Fonte: Adaptado de LI *et al.*, 2015.

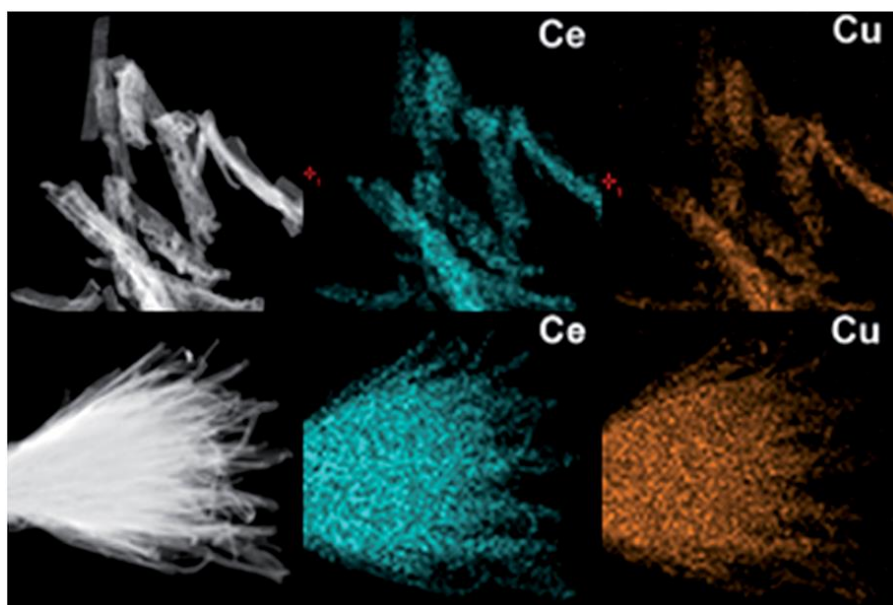


Figura 12: Mapeamento dos componentes Ce e Cu nas nanoestruturas.

Fonte: Adaptado de LI *et al.*, 2015.

Kumar *et al.* (2008) estudaram a redução de NO em N₂ pelo propileno (C₃H₆) utilizando catalisadores de Cu-Al. As amostras foram preparadas pelo método de co-precipitação a partir dos precursores de nitratos de Cu(II) e Al(III) contendo diferentes razões atômicas Cu²⁺/Al³⁺ (1:9, 2:8, 3:7, 4:6 e 7:3). Os autores observaram nas imagens dos catalisadores apresentados na Figura 13 que ao incrementar a concentração de Cu nas amostras, as partículas desta espécie se aglomeravam, diminuindo assim a área específica da espécie. Tal resultado influenciou na atividade de conversão de NO em N₂ devido a menor área da fase ativa (KUMAR *et al.*, 2008).

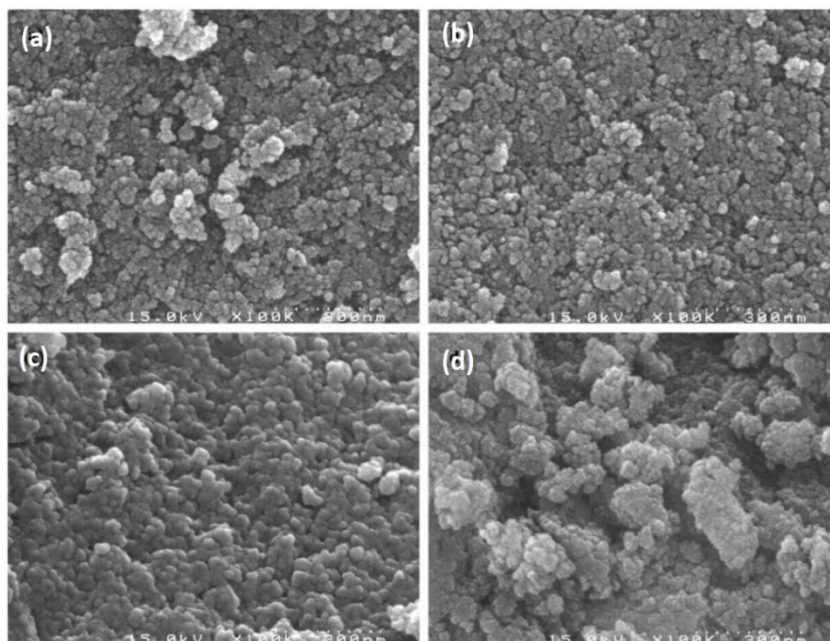


Figura 13:Imagens MEV dos catalisadores (a) Cu-Al (1:9) (b) Cu-Al (3:7), (c) Cu-Al (4:6), (d) Cu-Al (7:3)

Fonte: Adaptado de KUMAR *et al.*, 2008.

Nos estudos apresentados nesse sub tópico é possível observar que a dispersão e morfologia influenciam na atividade catalítica. Kumar *et al.* (2008) relataram uma aglomeração para grandes concentrações de Cu nas amostras, prejudicando a conversão de NO em N₂. Neste trabalho a concentração de cobre nas amostras não foi elevada para que não tenha aglomeração das partículas de cobre.

3.3 REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO ISOPROPANOL

O isopropanol é um álcool secundário de composição química C₃H₈O, além disso, é um líquido incolor, altamente inflamável e possui propriedades básicas fracas. A sua principal utilização é como solvente químico, podendo também ser utilizado para obtenção de acetona e seus derivados. A reação é comumente utilizada para sondagem dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores, pois a desidratação do isopropanol ocorre em sítios ácidos, enquanto que a desidrogenação do isopropanol ocorre tanto em sítios básicos e ácidos (REKOSKE; BARTEAU, 1997, HMDB0000863, 2020).

Já Cortez e Meira(2008) estudaram a decomposição do isopropanol para os catalisadores VO_x/Mg_yAlO_x. A reação de decomposição do isopropanol pode formar produtos de desidrogenação (acetona) e de desidratação (propileno e éter diisopropílico). De acordo com os autores a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos, E₁, E₂ e

E_{1B} (Figura 14). Adicionalmente, os autores citam que a formação de propeno pelo mecanismo E_1 ocorre sobre sítios ácidos fortes. Dependendo dos sítios ácidos e básicos dos catalisadores, a desidratação do isopropanol pode ocorrer por dois métodos distintos E_{1B} ou E_2 , sendo que pela rota E_{1B} dois produtos são possíveis o propeno e acetona. A formação do propeno por tal mecanismo precisa de sítios ácidos fracos e sítios básicos fortes, e a formação de acetona acontece em sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E_2 , ocorre a formação de propeno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes (CORTEZ; MEIRA, 2008).

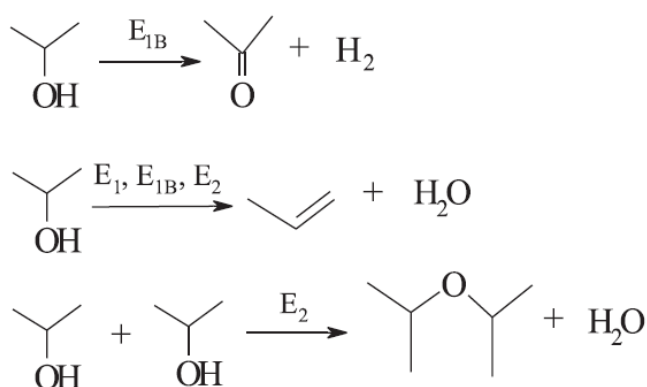


Figura 14: Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol.

Fonte: Adaptado de CORTEZ; MEIRA, 2008.

A partir dos resultados de atividade catalítica dos suportes apresentados na Tabela 6, observa-se que o aumento da quantidade de alumínio favorece a produção de propeno, e que a adição de magnésio acarretou em uma maior formação de acetona. Além disso, a adição de Vanádio nos catalisadores proporcionou um aumento nos sítios ácidos que participam na conversão do isopropanol em propileno. (CORTEZ; MEIRA, 2008)

Tabela 6: Efeito do pH nas propriedades estruturais das amostras.

Catalisador	Atividade catalítica específica ($\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)					
	Propileno			Acetona		
	270°C	280°C	290°C	270°C	280°C	290°C
$\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$	0,19	0,36	0,65	0,01	0,04	0,18
$\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$	0,27	0,45	0,67	0	0,01	0,01
$\text{Mg}_{0,50}\text{Al-PIC}$	0,43	0,76	1,29	0,03	0,05	0,15
$\text{V/Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$	1,0	18,0	40,0	30,0	29,0	21,0
$\text{V/Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$	9,0	29,0	38,0	26,0	23,0	21,0
$\text{V/Mg}_{0,50}\text{Al-PIC}$	38,0	40,0	41,0	12,0	11,0	9,0

Fonte: CORTEZ, MEIRA (2008)

O estudo dessas reações não é algo novo na literatura, sendo possível encontrar diversos trabalhos acerca do tema aplicado a diferentes tipos de catalisadores. Pepe *et al* (1985) estudaram a desidrogenação de isopropanol para os catalisadores de $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos pelo método de impregnação seca. Os autores avaliaram as espécies de cobre e o tratamento de redução, e como ambos afetam na conversão do isopropanol. Através da análise das atividades catalíticas de cada espécie os autores concluíram que a espécie responsável pela desidrogenação do isopropanol é a espécie Cu^0 . Além disso, observaram que o crescimento da atividade catalítica estava relacionado com o crescimento da concentração de cobre nas amostras. (PEPE *et al.*, 1985).

Assim como os autores acima, Rioux e Vannice (2003) também realizaram o estudo da reação de desidrogenação do isopropanol em catalisadores de cobre dispersos em carbono ativado tratados de diferentes formas. Uma amostra original de carbono designada AC-ASIS foi separada em duas partes: a primeira foi tratada com ácido nítrico gerando a amostra AC- HNO_3 , a segunda foi tratada a alta temperatura gerando a amostra AC-HIT- H_2 . O cobre foi adicionado as amostras pelo método de impregnação úmida utilizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e diferentes temperaturas de calcinação. Os autores observaram que as únicas amostras que apresentaram produção de propeno foram as amostras $\text{Cu}/\text{AC}-\text{HNO}_3$. Tal fato ocorre, pois, a desidrogenação do isopropanol para propeno ocorre em sítios ácidos. As atividades catalíticas das amostras 1% $\text{Cu}/\text{AC}-\text{HIT}-\text{H}_2$ e 5% $\text{Cu}/\text{AC}-\text{HIT}-\text{H}_2$ são apresentadas na Figura 15. (RIOUX; VANNICE, 2003)

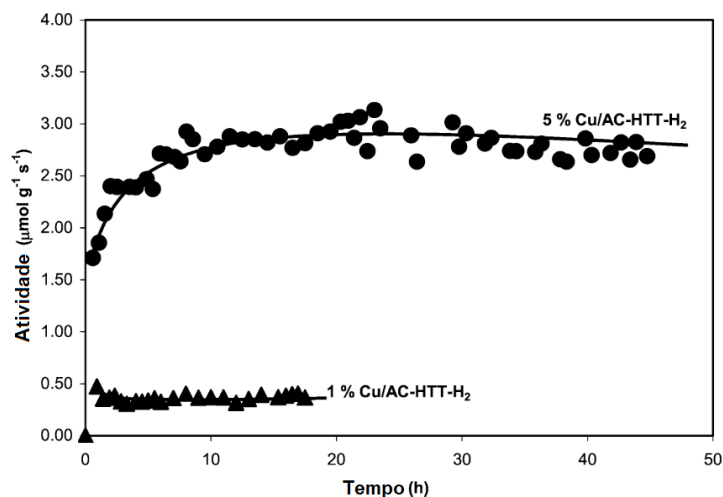


Figura 3.15: Atividade para desidrogenação do isopropanol catalisadores 1% $\text{Cu}/\text{AC}-\text{HIT}-\text{H}_2$ e 5% $\text{Cu}/\text{AC}-\text{HIT}-\text{H}_2$ a 573K

Fonte: Adaptado de RIOUX; VANNICE (2003)

Ao fim do estudo, Rioux e Vannice (2003) concluíram que o cobre seria o responsável pela atividade catalítica das amostras e que a maioria favorecerama a produção de acetona, exceto aquela tratada por ácido nítrico. Segundo os autores, esse fato ocorre pela seletividade para a produção do propeno nos sítios ácidos, e que está de acordo com o descrito por Rekoske e Barteau (1997). (REKOSKE; BARTEAU, 1997, RIOUX; VANNICE, 2003).

Portanto, através da análise dos estudos citados nesta revisão bibliográfica, é importante observar uma tendência da síntese de nanopartículas para utilizações diversas. Neste trabalho discutiremos dois métodos de síntese: um método comumente utilizado e um método recente com o auxílio do ultrassom. Posteriormente, as propriedades obtidas e o desempenho catalítico serão correlacionadas com o método utilizado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados para execução da metodologia, bem como a metodologia propriamente dita.

4.1 MATERIAIS

- Alumina comercial (Disperal, Sasol)
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich e MERCK)
- Hidróxido de sódio

4.2 EQUIPAMENTOS

- Banho de ultrassom (Sonics Unique, modelo USC-1600A, 40 kHz, 50 Watts)
- Unidade de adsorção de N_2 ASAP 2420, Micromeritics
- Equipamento D8 Advance, Bruker, com câmara de reação em alta temperatura, Modelo XRK900, Anton Parr
- Espectrômetro S8 Tiger, Bruker
- Estação de análise de espectroscopia foto eletrônica de raios X SPECS, equipado com um analisador esférico PHOIBOS-150 e fonte de raios X AlKa (ht = 1486.6 eV)
- Microscópio Quanta FEG 450, FEI.
- Unidade de teste catalítico

4.3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho consiste na preparação de catalisadores suportados em alumina utilizando duas técnicas diferentes citadas na literatura: A impregnação seca e a co-precipitação. Nesta seção, serão ainda apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização desses sistemas.

4.3.1 Co-precipitação dos catalisadores via sonificação por ultrassom

Foram utilizados os reagentes $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Sigma-Aldrich e MERCK, respectivamente) para o preparo de C-CuAl com 20% p/p de CuO. Ambos os reagentes foram

solubilizados em água destilada e homogeneizados. O cálculo realizado para determinar a massa de precursor e o volume de água destilada necessária para a preparação da solução estão descritas no Apêndice A. O esquema de preparação está apresentado na Figura 16.

Na solução contendo os sais dos precursores foi adicionado gota a gota, através de uma bureta, uma solução de hidróxido de sódio com concentração 4 M, até atingir pH=10 (Figura 17a). Em seguida, a solução resultante foi mantida em banho com ultrassom por 4 horas e envelhecida na solução mãe a temperatura de 50 °C pelo período de 12 horas (Figura 17b). O material precipitado foi lavado com água destilada até atingir o pH neutro e em seguida com etanol, e seco em estufa à 100 °C. A título de caracterização entre os suportes, também fora preparado o suporte de Al₂O₃ pelo método de precipitação utilizando esta mesma metodologia, esta amostra foi denominada C-Al₂O₃.

Todas as amostras preparadas foram calcinadas por 4 horas a 500 °C com fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.



Figura 16: Esquema de preparação para amostra de co-precipitação.

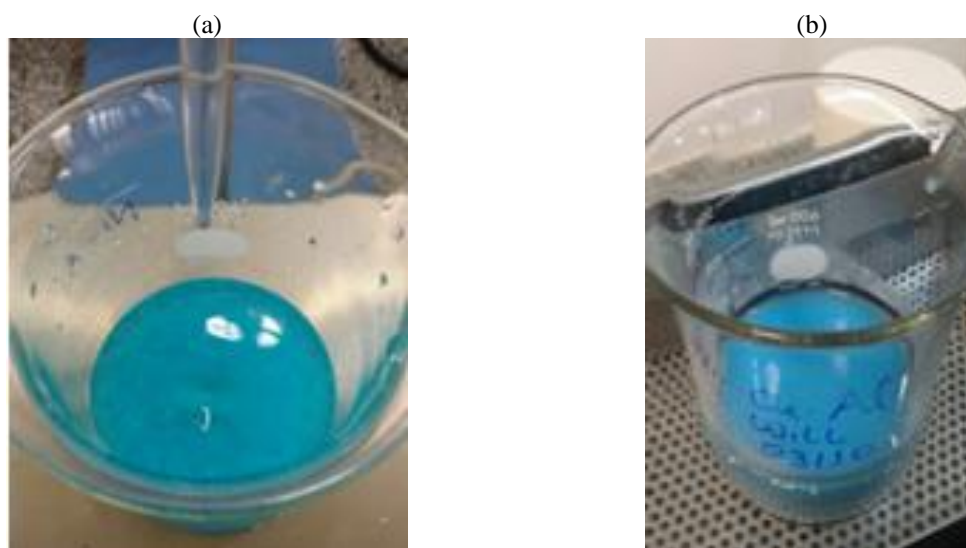


Figura 17: (a) Solução aquosa contendo Cu(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃ sendo co-precipitada com a adição da solução de NaOH.(b) Catalisador C-Al₂O₃ sendo envelhecido em solução mãe.

4.3.2 Preparação dos catalisadores por Impregnação seca:

Alumina comercial, denominada D-Al₂O₃ (Disperal, Sasol), foi previamente macerada e calcinada em ar sintético por 11 horas a 600 °C (10 °C min⁻¹), e utilizada como suporte. O reagente Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) foi utilizado como precursor para a fase cristalina de cobre. O catalisador foi preparado através do método de impregnação seca no qual foi utilizado um volume de solução aquosa contendo Cu(NO₃)₂ igual ao volume de poros da alumina. O cálculo realizado para determinar a massa de precursor e o volume de água destilada necessária para a preparação da solução está descrito no Apêndice A.

A solução aquosa de Cu(NO₃)₂ foi gotejada sobre o suporte e homogeneizada com um bastão de vidro até que a solução acabasse. Após a impregnação, a amostra foi seca em estufa e denominada D-CuAl. A amostra com 20% p/p de CuO e o esquema para preparação estão representadas na Figura 18 e Figura 19 respectivamente.

Todas as amostras preparadas foram calcinadas por 4 horas a 500 °C com fluxo de ar sintético (50 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

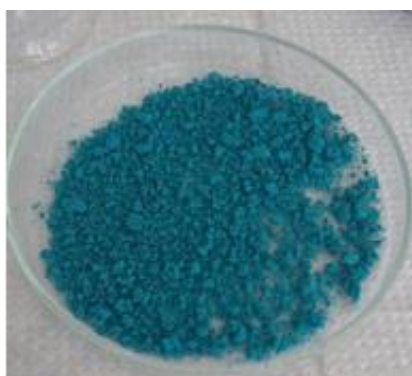


Figura 18: Catalisador D-CuAl após a impregnação da solução aquosa contendo Cu(NO₃)₂

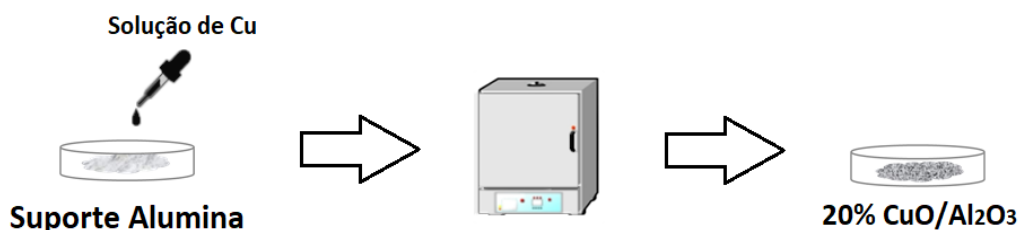


Figura 19: Esquema de preparação para amostra de impregnação seca.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.

As amostras foram caracterizadas com relação as suas propriedades texturais, estruturais e morfológicas, através das técnicas de Fisissorção de N₂ utilizando o método BET, Difração de Raios X, Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Espectroscopia fotoeletrônica por Raios X, Redução a Temperatura Programada de H₂ e Microscopia Eletronica de Varredura.

4.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

Para determinar a composição química dos catalisadores, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X S8 Tiger (Bruker) (Figura 20). As amostras foram analisadas em He, utilizando como fonte de raios X um tubo de Rh, operando com uma voltagem entre 30 e 60 kV, variando de acordo com as regiões medidas.



Figura 20: Espectrômetro S8 Tiger da Bruker

4.4.2 Fisissorção de N₂

As medidas de área específica foram obtidas segundo o método BET, o volume de poros e diâmetro de poros das amostras foram obtidos segundo o método BJH através da fisissorção de N₂ a -196 °C, em um equipamento ASAP 2420 (Micromeritics) (Figura 21). As amostras foram pré-tratadas em estufa a 100 °C por um período de 12 horas e, em seguida, foram submetidas ao tratamento *in situ* sob vácuo a 300 °C até atingir a pressão de 5 mmHg.



Figura 22: Equipamento ASAP 2420 da Micromeritics

4.4.3 Difração de Raio X

A identificação das fases presentes nas amostras foi feita por difração de raios X (DRX) utilizando o equipamento D8 Advance (Bruker) apresentado na Figura 23. As análises foram realizadas utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$, voltagem e corrente de 40 kV e 40 mA respectivamente, ângulo de varredura na faixa de $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e tempo de aquisição de 1 s/passos. O tamanho de cristalito das Al_2O_3 e do Cu^0 foi calculado empregando a curva Lorentziana com largura a meia altura (FWHM) (2θ) definida por $(180/\pi)\lambda/\cos(\theta)\text{CS}_L$ e o software TOPAS v. 4.2 (DIFFRACTOPAS/Bruker). O refinamento das estruturas convergiu considerando os seguintes fatores: $R_{wp} < 2,0$ e $\text{GOF} \leq 1,5$.

Para verificar as mudanças de fases durante o processo de redução das amostras foi utilizada a técnica de DRX-*in situ*, no D8 Advance operando com a câmara de reação modelo XRK900 (Anton Parr). As análises foram realizadas usando radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem e corrente de 40 kV e 40 mA respectivamente, ângulo de varredura na faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ e tempo de aquisição de 0,05 s/passos em quatro temperaturas diferentes, começando em 100 °C até 400 °C com um intervalo de 100 °C para cada varredura do difractograma. Em cada patamar a estabilização da temperatura durou 30 segundos antes da aquisição da análise. Previamente foi feita uma análise para referência a 25 °C. Todas as amostras foram analisadas sob fluxo de mistura 2% H_2/N_2 (15 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .



Figura 23: Equipamento D8 Advance – Modelo XRK900 da AntomParr

4.4.4 Redução a Temperatura Programada de H₂ (RTP)

A redutibilidade dos óxidos foi analisada pela técnica de redução a temperatura programada (RTP-H₂) em um equipamento AutoChem II 2920 (Micromeritics) (Figura 24). As amostras (30 mg) foram pré-tratadas com fluxo de ar (40 mL min⁻¹) a 150 °C por 1 hora. A redução a temperatura programada foi realizada usando uma mistura 10% H₂/N₂ (50 mL min⁻¹). O consumo de H₂ durante a redução foi medido por detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução foram normalizados usando a massa das amostras e foram realizados até 500°C.



Figura 24: Equipamento AutoChem II 2920 da Micromeritics.

4.4.5 Espectroscopia Foto eletrônica de raios X (XPS)

A estação de análise de superfícies (Figura 25) opera em UHV (Ultra alto vácuo), usando um espectrômetro eletrônico equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS 150,

um canhão de Raios X XR-50 de duplo anodo (Mg /Al-1,2-1,4 KeV), com feixe não monocromatizado, além de outras facilidades. As amostras foram analisadas com anodo de Al K α . Foram utilizadas como energia de passagem valores de 50eV, passo de 1 eV e 15 varreduras (*scans*), para o espectro de ampla varredura (*survey*). Para as regiões de interesse utilizou-se 20eV como energia de passagem e varreduras de pelos menos 25 scans. O passo foi mantido em 0,08 eV para a obtenção dos espectros das regiões de alta resolução. O nível eletrônico C1s foi tomado como referência para a calibração dos espectros obtidos. Para a quantificação foi utilizado o software CasaXPS 2.3.15.

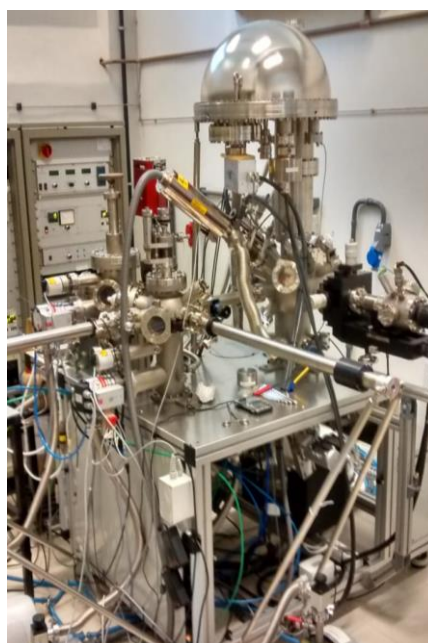


Figura 25: Estação de Análise de XPS.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura em Campo de Emissão (FEG-SEM)

Microscopia eletrônica de varredura em campo de emissão (FEG-SEM) foi realizada em um microscópio Quanta FEG 450 (FEI) (Figura 26) operando com voltagem máxima de 20 kV. As imagens foram adquiridas com detector BSED, HV 20.00kV, spot de 5.2, distância de trabalho (WD) de 11.1 mm, e HFW 597 μ m, com aumento de 5000x. Este microscópio é equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDXS) para as análises químicas.



Figura 26: Microscópio Quanta FED 450 (FEI).

4.5 TESTE CATALÍTICO

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo em uma unidade multipropósito (Figura 27) operando à pressão atmosférica e temperatura de 150 °C, em isoconversão de aproximadamente 50%. Todos os catalisadores foram primeiramente secos a 130 °C por 30 minutos em atmosfera de N₂ (90 mL min⁻¹). Após a secagem, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de 10% H₂/N₂ (100 mL min⁻¹) a 300 °C por 1 hora antes da reação. O isopropanol foi admitido no sistema a partir de um saturador mantido a 10 °C, empregando N₂ como gás de arraste (50 mL min⁻¹). A corrente de saída do reator foi analisada *on line* em um CG Agilent 6850 contendo um detector (FID) e um sistema com uma coluna Porapak-Q/60ft, a cada 20 minutos, durante 140 minutos de reação.



Figura 27: Unidade de teste catalítico.

A conversão percentual, a taxa de conversão e a distribuição dos produtos foram obtidas de acordo com as equações a seguir:

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol inicial} - n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol final}}{n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol inicial}}$$

$$\text{Taxa} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol inicial} - n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol final}}{\text{massa de catalisador} \times \text{tempo de contato}}$$

$$\text{Distribui\~{c}\~{a}o} = \frac{n^{\circ} \text{ de mols de produto}}{n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol inicial} - n^{\circ} \text{ de mols de isopropanol final}}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para as caracterizações que foram realizadas. Os sistemas 20%CuO/Al₂O₃ obtidos pelos métodos de impregnação seca e co-precipitação foram avaliados através da fisissorção de N₂ empregando o método BET para obter informações da superfície, bem como utilizamos das técnicas: microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia foto eletrônica de raios X para mesma finalidade. Para informações da composição e do bulk das amostras foram feitas as caracterizações de difração de raios X e espectroscopia de fluorescência de raios X. Os testes catalíticos foram realizados para poder avaliarmos a conversão e distribuição dos produtos de cada amostra e também analisar os sítios presentes nas amostras sintetizadas.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Na Tabela 7 são apresentados os catalisadores com o teor de 18 %p/p e de 17 %p/p, sendo eles D-CuAl e C-CuAl respectivamente, determinado por fluorescência de raios X (semi-quantitativo), e caracterizados quanto a propriedade textural. O suporte precipitado C-Al₂O₃ apresentou maior área específica (A_{BET}) e menor diâmetro de poro (d_{poro}) do que o suporte comercial (D-Al₂O₃). Este resultado corrobora com o resultado de Majhi, Pugazhenthil e Shukla (2010), onde os autores, ao também utilizar o método de sonificação, obtiveram uma alumina com alta área específica e pequeno volume de poro (MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010).

Tabela 7: Área específica (BET) e porosidade (BJH).

Amostra	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	D_{BET} (nm)	BJH _{desorção}	
			V_{poro} (cm ³ g ⁻¹)	\bar{d}_{poro} (nm)
C-Al ₂ O ₃	294	5,6	0,44	4,0
D-Al ₂ O ₃	151	10,9	1,04	22,1
C-CuAl	264	5,4	0,79	7,8
D-CuAl	102	13,9	0,64	19,8

Os catalisadores CuAl apresentaram resultados diferentes; enquanto que o C-CuAl manteve a alta A_{BET} e um baixo diâmetro de poro, a amostra D-CuAl apresentou uma área e um volume de poro significativamente menor do que o seu suporte. Isto ocorre pois, ao usar o método de impregnação seca as partículas de cobre depositadas na superfície bloqueiam os poros da alumina, diminuindo o volume e a área do suporte. O resultado obtido está de acordo

com outros estudos descritos na literatura utilizando o método de impregnação seca, onde, também foi observado um decréscimo na área específica dos catalisadores (EL-MOLLA, 2006; YU *et al.*, 2012).

De acordo com Majhi, Pugazhenthii e Shukla (2010) as vantagens do método de preparação com sonificação por ultrassom em relação ao método de impregnação seca incluem melhoria da área específica (A_{BET}), diminuição do diâmetro de poro (\bar{d}_{poro}), e menor tamanho de grão (d_{BET}). Observamos nos dados apresentados na (Tabela 7) uma significativa melhoria das propriedades texturais das amostras preparadas com sonificação com ultrassom, pois, o processo possui energia suficiente para quebrar fracas barreiras que promovem a aglomeração de partículas, criando assim uma maior área específica, uma melhor distribuição de poros. (MAJHI; PUGAZHENTHI; SHUKLA, 2010)

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os catalisadores D-CuAl e C-CuAl em conjunto com seus respectivos suportes são apresentados na Figuras 28. As isotermas das aluminas apresentam perfis bem diferentes entre si. De acordo com a Sing *et al.* (1985), C- Al_2O_3 apresenta o perfil de adsorção tipo IV e de dessorção tipo H₂ típicas de materiais mesoporosos; já a D- Al_2O_3 apresenta o perfil de adsorção tipo III e de dessorção tipo H₁ com as curvas quase verticais e paralelas em $P/P_0 \geq 0,8$ típicas de materiais adsorventes porosos (SING *et al.*, 1985). Além disso, é perceptível que após a adição de cobre nos suportes as isotermas das amostras C-CuAl e D-CuAl apresentaram, predominantemente, as características texturais da alumina, independente do tipo de método de preparação adotado.

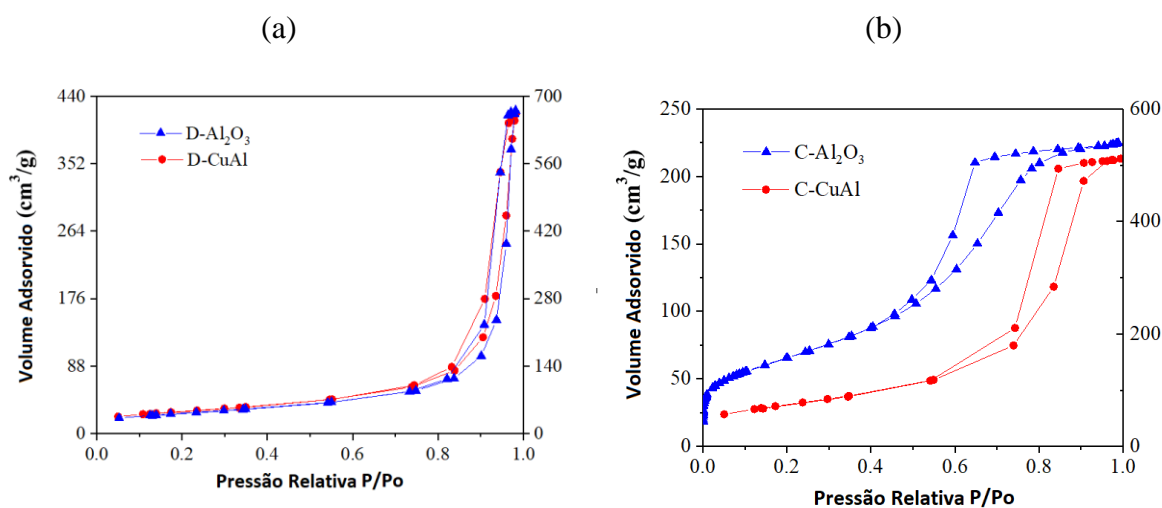


Figura 28: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras (a) D- Al_2O_3 e D-CuAl e (b) C- Al_2O_3 e C-CuAl.

A distribuição BJH de diâmetro de poro para as aluminas e os catalisadores CuAl é apresentada na Figuras 29, na qual os perfis confirmam que o tamanho de poros de todas as amostras estão na faixa de mesoporos ($2 \leq d_{\text{poro}} \leq 50$ nm). As distribuições de poros das amostras preparadas por coprecipitação com sonificação por ultrassom mostram que os poros predominantes apresentaram tamanhos em torno de 6 nm. Por outro lado, as amostras preparadas por impregnação seca apresentaram uma distribuição heterogênea com tamanhos variando na faixa entre 10 e 50 nm. Este resultado era esperado, pois a preparação utilizando ultrassom permite um controle do tamanho de partícula e evita a aglomeração das mesmas

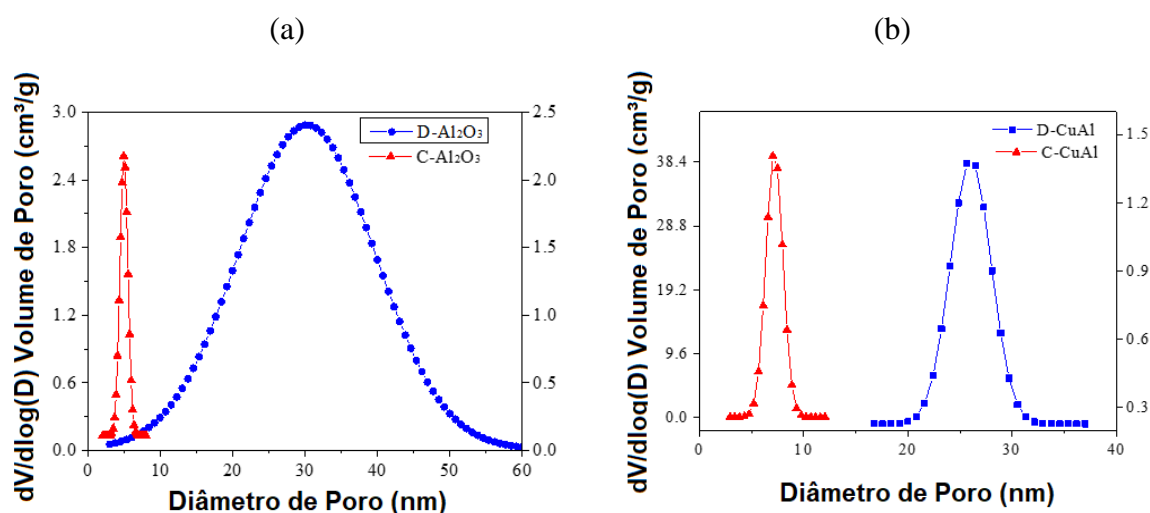


Figura 29: Distribuição do volume de poros das amostras de (a) D-Al₂O₃ e C-Al₂O₃ e (b) D-CuAl e C-CuAl

Os perfis de DRX do suporte D-Al₂O₃ e do D-CuAl são apresentados na Figuras 30 (a e b, respectivamente). As fases cristalinas foram identificadas por comparação com arquivos COD (Crystallography Open Data) (CuO, tenorita, COD 1011194; Al₂O₃, COD 1101168). O perfil da D-Al₂O₃ (Fig. 5.5a) tem característica de uma alumina de transição com uma mistura das seguintes fases: 14,4 %p/p de γ -AlO(OH); 19,2 %p/p de β -Al(OH)₃ e 66,5 %p/p de γ -Al₂O₃. Já a amostra preparada por impregnação seca apresentou somente os picos de difração atribuídos ao CuO (*).

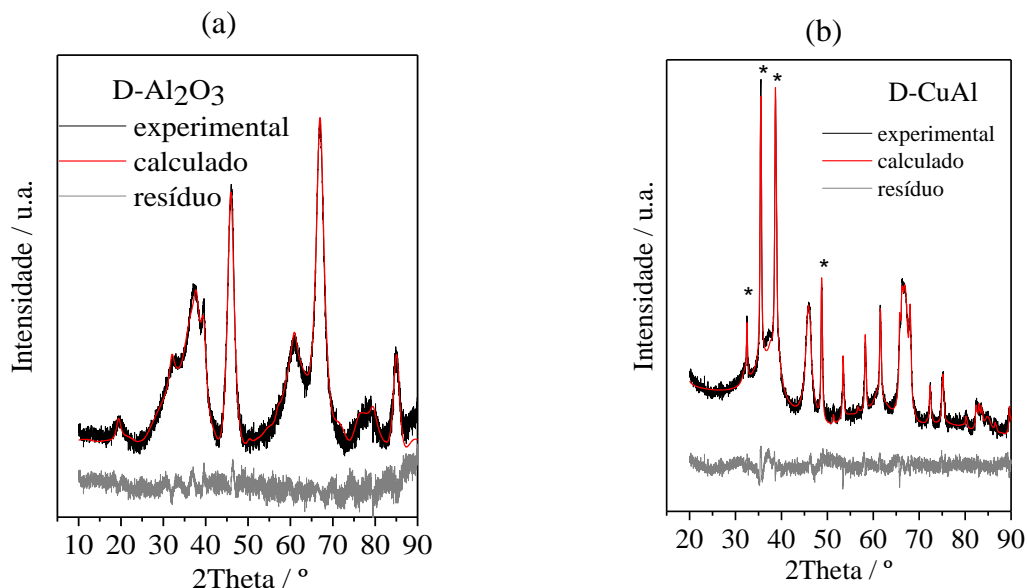


Figura 30. DRX a temperatura ambiente das amostras (a) D-Al₂O₃ e (b) D-CuAl. * linhas correspondentes ao CuO.

As Figuras 31 (a) e (b) apresentam os perfis de difração das amostras preparadas por co-precipitação C-Al₂O₃ e C-CuAl, respectivamente, nos quais é possível observar que ambos apresentaram perfil semelhante ao da γ -Al₂O₃. A ausência de linhas de difração do CuO no perfil da amostra preparada por co-precipitação pode indicar que as partículas do óxido estariam altamente dispersas e com tamanho de cristalitos menores do que o limite detectado pelo difratômetro (~3 nm). Resultado semelhante também foi observado por Simplicio *et al.* (2006) onde a amostra que apresentou picos mais alargados em seu difratograma detinha uma melhor dispersão da fase ativa. (SIMPLÍCIO *et al.*, 2006)

Os tamanhos dos cristalitos das Al₂O₃ e do Cu⁰ foram calculados através da Equação de Scherrer, cujos valores são apresentados na Tabela 8, bem como, as distâncias interplanares do plano 111 da Al₂O₃ (d₍₁₁₁₎). Os valores calculados indicam que o tamanho de cristal das amostras preparadas por co-precipitação com sonificação por ultrassom são menores do que os tamanhos das amostras com D-Al₂O₃, devido ao efeito da sonificação que favoreceu a formação de nanopartícula.

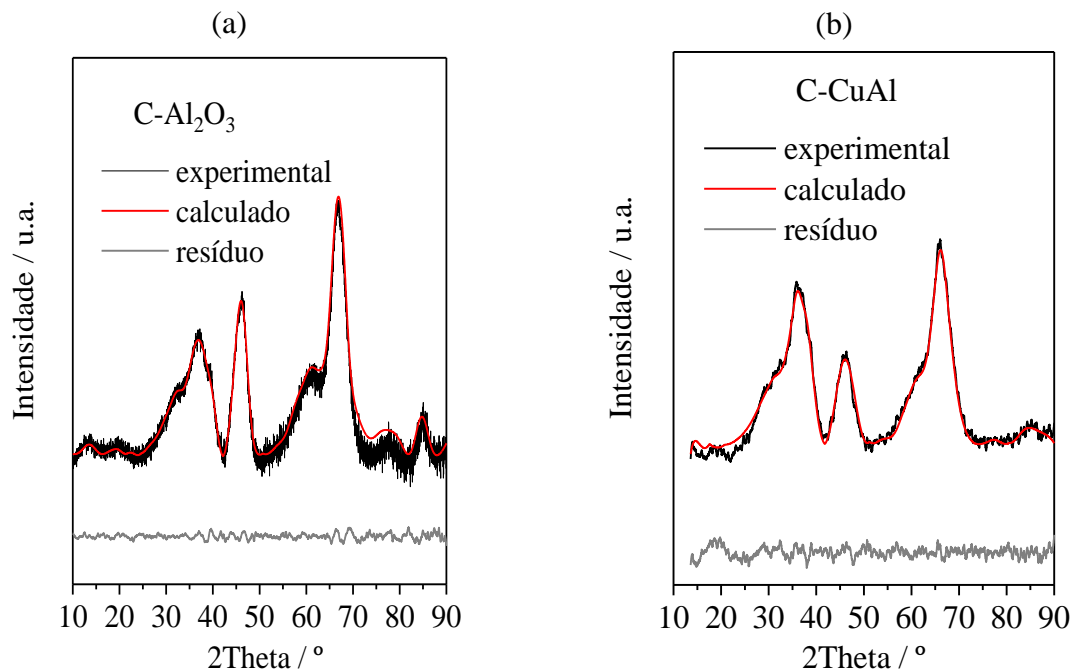


Figura 31: DRX a temperatura ambiente da amostra (a) C-Al₂O₃ (b) C-CuAl. * linhas coresspondentes ao CuO.

A distância interplanar do plano 111 ($d_{(111)}$) da C-Al₂O₃ apresentou o mesmo valor da distância do plano da alumina comercial, confirmando que a alumina preparada por precipitação possui a mesma característica estrutural da amostra comercial.

Tabela 8: Diâmetro de cristalito da alumina, distâncias interplanares do plano 111 e diâmetro de cristalito do Cu⁰ obtido após redução.

Amostra	$d_{\text{cristalito Al}_2\text{O}_3}$ (nm)	$d_{(111)} \text{ Al}_2\text{O}_3$ (nm)	$d_{\text{cristalito Cu}^0}$ (nm)
D-Al ₂ O ₃	4,7	4,56	---
C-Al ₂ O ₃	3,7	4,59	---
D-CuAl	4,9	4,55	57,6
C-CuAl	<3	4,54	9,9

As Figuras 32 e 33 apresentam os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP-H₂) acompanhada por DRX *in-situ* para as amostras CuAl em diferentes temperaturas com uma mistura 2% H₂/N₂. O perfil da amostra D-CuAl é apresentada na Figura 32, na qual se observa que a intensidade dos picos em torno de 2Theta = 35° do CuO desaparecem do difratograma a partir de 300 °C; enquanto que o pico em 2Theta = 38,9° desloca-se para 39,2° nas temperaturas mais altas e os picos correspondentes ao Cu⁰ (COD 9011604) cristalino passam a ser observados, 2Theta = 43,1° e 50,45°.

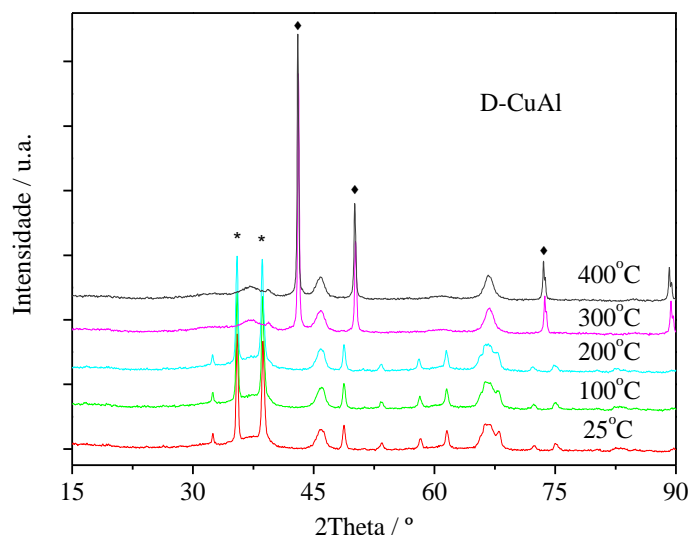


Figura 32: Perfil de redução da amostra D-CuAl acompanhado por DRX *in-situ* em diferentes temperaturas. * linhas coresspondentes ao Cu²⁺. ♦ linhas coresspondentes ao Cu⁰.

Este resultado aproxima-se do que foi descrito por Maia, Rodrigues e Passos (2007), onde foi possível observar que as espécies Cu²⁺ foram reduzidas em torno de 320°C, justificando o fato dos picos respectivos a esta fase decrescerem e o surgimento de picos referente ao Cu⁰. (MAIA; RODRIGUES; PASSOS, 2007)

De acordo com o perfil da amostra C-CuAl apresentado na Figura 33, observou-se que, embora não seja possível identificar os picos do CuO no difratograma com o aumento da temperatura até 200 °C, os picos do Cu⁰ surgem a partir de 300 °C em 2Theta = 43,21°; 50,47° e 73,64°. Igualmente a amostra D-CuAl, a amostra obtida por co-precipitação apresenta o desaparecimento dos picos referentes ao Cu²⁺ em torno de 300 °C e o surgimento de picos característicos a espécie Cu⁰. Entretanto, diferentemente do resultado acima (Figura 32), o catalisador obtido pela co-precipitação não possui picos bem definidos sugerindo que a fase de Cu esteja bem dispersa sobre o suporte. Este resultado foi discutido previamente neste trabalho, sendo também observado e discutido por Simplício *et al.* (2006).

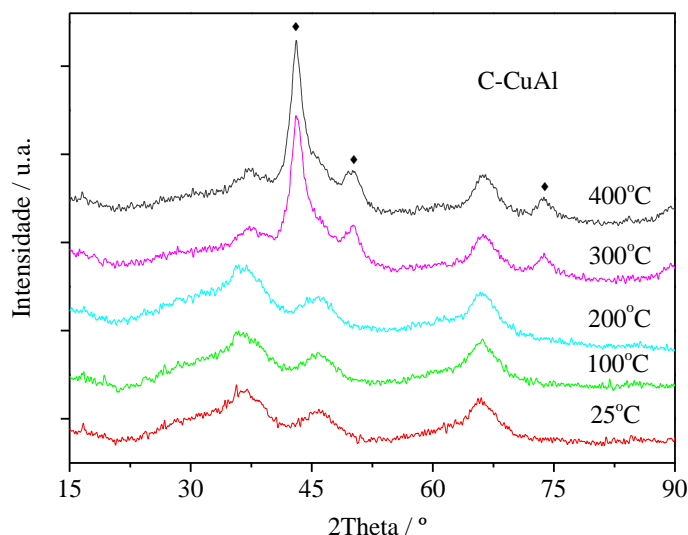


Figura 33: Perfil de redução da amostra C-CuAl acompanhado por DRX *in-situ* em diferentes temperaturas. * linhas coresspondentes ao Cu^{2+} . ♦ linhas coresspondentes ao Cu^0 .

A Figura 34 apresenta o perfil de redução com H_2 das amostras de CuAl preparadas por diferentes métodos. Os perfis foram obtidos usando um fluxo com a mistura 10 %vol H_2/N_2 . De acordo com Luo *et al.* (2005), o perfil de redução do $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pode apresentar até três picos distintos (em função da T): α_1 (230-255 °C), α_2 (275-300 °C) e β (450-490 °C). Os quais podem ser atribuídos a redução de diferentes espécies de cobre presentes na amostra: α_1 é a redução das espécies CuO altamente dispersas, α_2 é a contribuição da redução das espécies CuO do *bulk*, e β é a redução do CuAl_2O_4 (LUO *et al.*, 2005). Os resultados experimentais expressam que ambas as amostras de CuAl apresentaram um perfil de redução em uma única etapa na faixa α_1 , indicando apenas a presença de espécies CuO bem dispersas ao longo do suporte

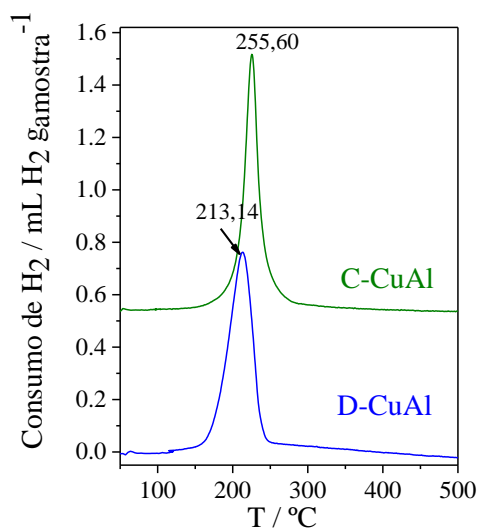


Figura 34: Perfil de redução das amostras de CuAl.

Este resultado também reforça o difratograma obtido no item 5.2, onde a espécie Cu^{2+} desaparece a em torno de 300°C , pois a mesma reduz a temperaturas mais baixas. Comparando o perfil de redução da amostra de D-CuAl com C-CuAl, observou-se que a temperatura de redução da primeira amostra é menor, sugerindo que as espécies de CuO da amostra preparada por co-precipitação apresentaram maior interação com o suporte ou as espécies se encontram no bulk.

A quantificação dos átomos presentes na superfície do catalisador foi feita utilizando o espectro Survey e estão apresentadas na Tabela 9. É possível observar que para a amostra obtida por co-precipitação obtemos uma maior concentração de átomos de cobre na superfície da amostra.

Tabela 9: Quantificação dos átomos pelo Survey das amostras D-CuAl e C-CuAl.

Elemento	D-CuAl		C-CuAl	
	Posição (eV)	Concentração (p%p)	Posição (eV)	Concentração (p%p)
Al 2s	118,51	59,76	119,58	37,56
O 1s	530,51	39,28	530,51	60,22
Cu 2p _{3/2}	932,51	0,96	932,51	2,22

Através da análise do espectro XPS do Cu LMM (Figura 35), observou-se que os espectros não apresentaram características de uma única espécie, apresentando picos largos. De acordo com Biesinger (2017) os picos de Cu LMM referente ao Cu_2O e CuO apresentam maior intensidade em aproximadamente 917 eV e 918 eV de energia cinética, respectivamente (BIESINGER, 2017). Sendo assim um indicativo de que as duas fases (Cu^{+1} e Cu^{+2}) estejam presentes na superfície das amostras.

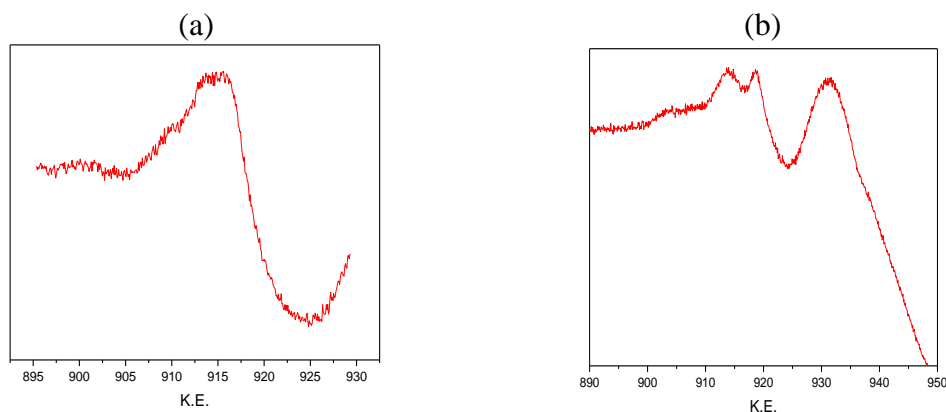


Figura 35: Curvas do espectro de XPS do Cu LMM para os catalisadores (a) C-CuAl e (b) D-CuAl

Além da identificação pelo espectro Cu LMM, de acordo com Biesinger (2017) a presença do pico satélite, em torno de 963 eV, mostrado no espectro de Cu_{2p} é uma indicação da presença de Cu²⁺ (BIESINGER, 2017). Após a identificação qualitativa das espécies na superfície das amostras, foi iniciada a quantificação por modelos de picos. A quantificação utilizou o carbono (284,6 eV) para calibração. Bem como, os modelos dos picos utilizados foram 30% Gaussiana-70% Lorentziana para as espécies, excetuando Cu⁰ e Cu₂O que foram utilizados picos com 10% Gaussiana-90% Lorentziana e 20% Gaussiana-80% Lorentziana, respectivamente. Os espectros e os modelos de picos utilizados estão apresentados na Figura 36.

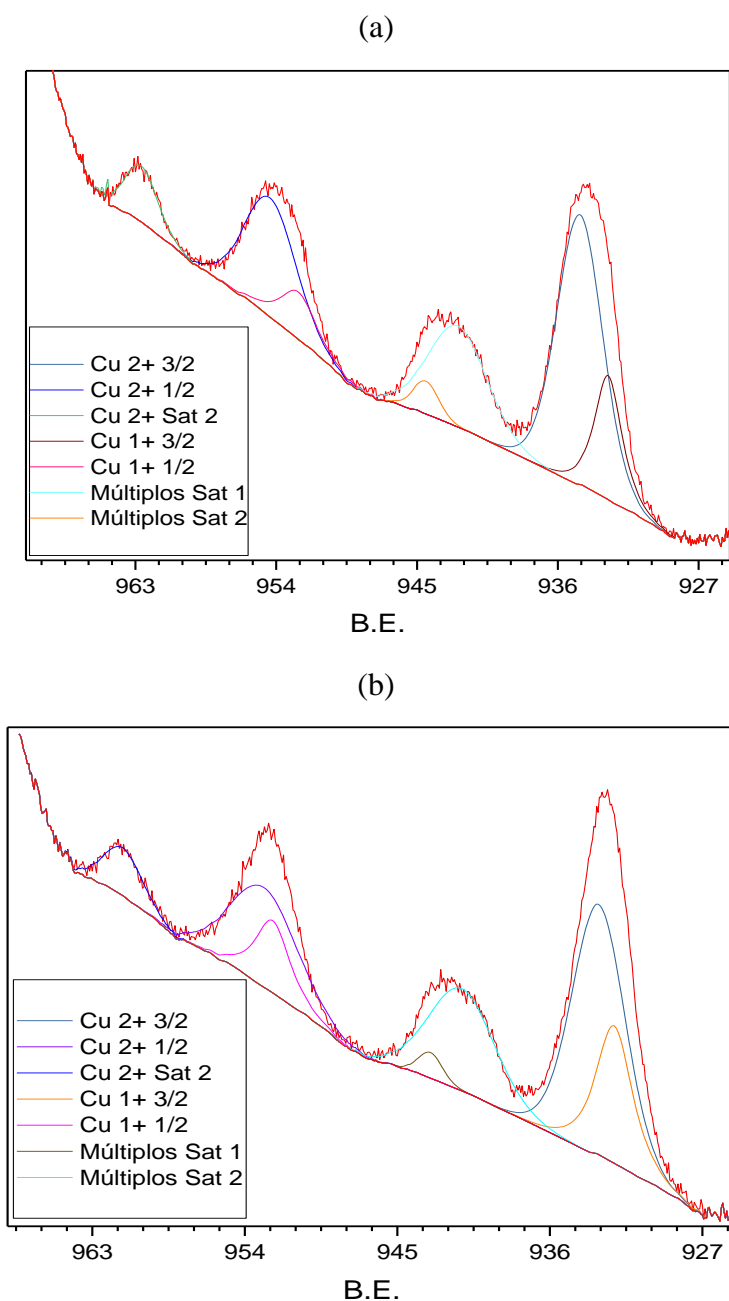


Figura 36: Curvas ajustadas para o espectro de XPS do Cu_{2p} para os catalisadores (a) C-CuAl e (b) D-CuAl

Os modelos de picos para as espécies do Cu estão apresentados na Figura 36. É possível observar a presença de 4 picos, sendo estes referentes aos dubletes, $\text{Cu}2p_{3/2}$ (933 eV) e $\text{Cu}2p_{1/2}$ (954 eV), e picos referentes aos satélites das espécies de cobre. É possível observar que a posição do pico $2p_{3/2}$ corrobora com o pico encontrado por Kumar *et al.* (2008), onde os autores obtiveram o pico referente a espécie Cu^{2+} na posição (933,8 eV) (KUMAR *et al.*, 2008; BIESINGER, 2017). A amostra C-CuAl apresentou a concentração de Cu^{2+} três vezes superior a Cu^{+1} , enquanto que a D-CuAl apresentou a concentração de Cu^{2+} duas vezes superior a Cu^{+1} .

Nas Figuras 37 e 38 são apresentadas as imagens das amostras C-CuAl e D-CuAl obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, FEG-MEV, e aumento de 5000x com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X para avaliar a distribuição das partículas de cobre sobre a alumina. É possível observar na Figura 37 que a amostra D-CuAl possui aglomerações da fase de Cu sobre o suporte (Figura 37 (c)). Em contraponto, é possível observar nas imagens da amostra C-CuAl (Figura 37) que os átomos de cobre possuem uma melhor distribuição sobre o suporte. Ademais, para as imagens dos catalisadores é possível observar um contraste entre as fases na amostra D-CuAl (Figura 37 (a)), e o mesmo não é observado para a imagem da amostra C-CuAl (Figura 38 (a)). Estes resultados sugerem que o método assistido por sonificação favoreceu a formação de nanopartículas de cobre com dispersão homogênea. Deste modo, este resultado está de acordo com o difratograma obtido anteriormente e a discussão sobre a amostra obtida por co-precipitação possuir a fase de Cu mais dispersa.

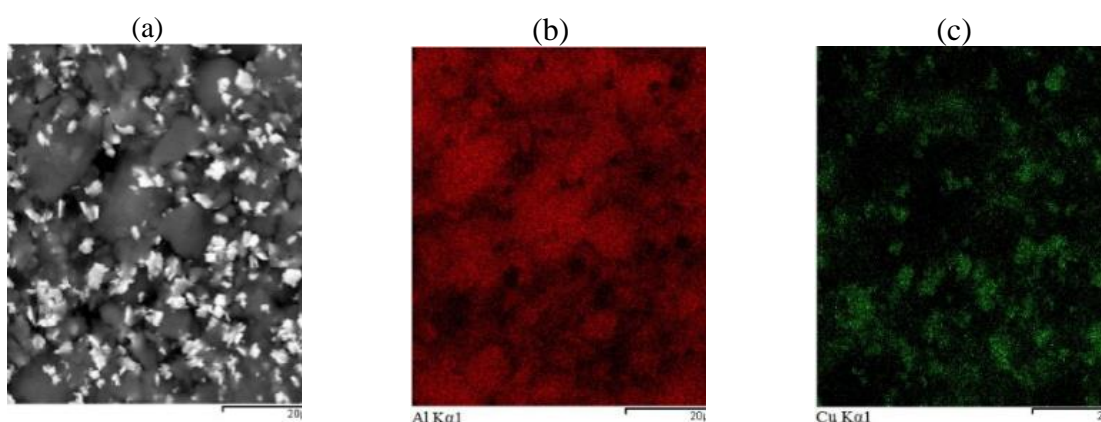


Figura 37: Imagem do catalisador (a) e mapeamento do catalisador e dos elementos Al (b) e Cu (c) para o D-CuAl, imagem obtida por FEG-MEV com aumento de 5000x.

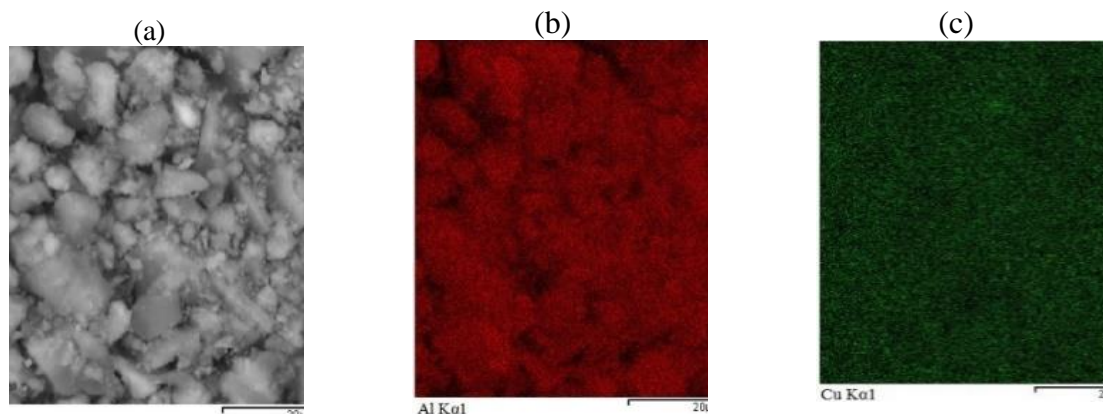


Figura 38: Imagem do catalisador (a) e mapeamento do catalisador e dos elementos Al (b) e Cu (c) para o C-CuAl, imagem obtida por FEG-MEV com aumento de 5000x.

Todas as características observadas serão relacionadas ao desempenho catalítico no item 5.2.

5.2 TESTE CATALÍTICO

Os gráficos apresentados na Figura 39 apresentam a distribuição de produtos para os catalisadores C-CuAl e D-CuAl nas mesmas condições de temperatura, tempo de contato e massa de catalisador. A conversão consistiu na formação de acetona, propeno e metilisobutilcetona, os dois últimos subprodutos estão representados como outros no gráfico. O catalisador C-CuAl apresentou uma conversão de isopropanol em torno de 90% enquanto que o catalisador obtido por impregnação seca obteve conversão em torno de 53%. Entretanto, a seletividade para acetona não é assegurada, pois, com o aumento da conversão do isopropanol para o catalisador co-precipitado, também obteve-se um aumento na produção de subprodutos.

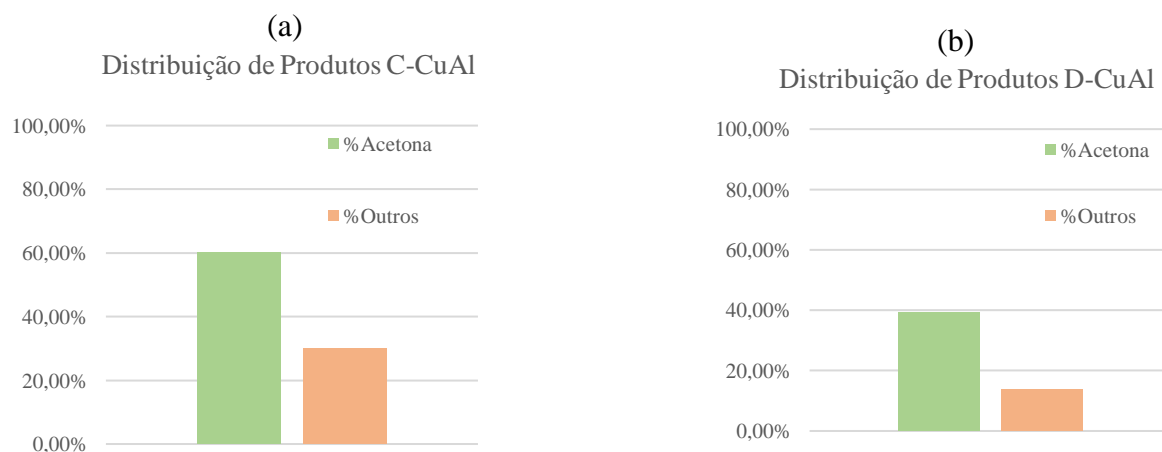


Figura 39: Distribuição dos produtos para os catalisadores C-CuAl (a) e D-CuAl (b) sob as mesmas condições de reação.

Afim de avaliar a distribuição de produtos em isoconversão, testes foram realizados com diferentes massas de catalisadores, mas mesmas condições de temperatura e tempo de contato. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a conversão do isopropanol, distribuição de produtos e taxa de reação para as amostras C-CuAl e D-CuAl, na qual é possível observar um aumento na taxa de reação para o catalisador preparado por co-precipitação. No item 5.5 foram apresentadas as imagens obtidas através de microscopia, onde foi observada formação de nanoestruturas com distribuição homogênea; já no item 5.1, os resultados indicaram alta área específica e pequeno diâmetro de poro. Esses resultados podem ter conduzido um melhor desempenho catalítico.

Tabela 10: Conversão e distribuição de produtos para a reação de decomposição do isopropanol a 150 °C para diferentes massas de catalisadores.

Amostra	X_{isopOH} (%)	Produtos (%)		Taxa ($\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)
		Acetona	Outro	
D-CuAl	53	70	30	0,88
C-CuAl	58	74	26	1,54

Conforme Cortez e Meira (2008) ,e sendo a acetona o produto principal gerado pelos catalisadores, é possível sugerir que a natureza dos sítios ativos para a reação são de ácidos fracos e de bases fortes (CORTEZ; MEIRA, 2008). Ademais, o mecanismo de obtenção dos produtos seria $E1_B$, pois há formação de ambos acetona e propeno.

6 CONCLUSÃO

A partir dos estudos realizados neste trabalho, entende-se que a síntese dos catalisadores foi bem-sucedida, obtendo-se concentrações (18%Cu para amostra D-CuAl e 17%Cu para amostra C-CuAl) bem próximas do valor nominal (20%Cu). Todos os catalisadores apresentaram propriedades estruturais que possibilitam um desempenho catalítico satisfatório. Entretanto, avaliando os resultados para as características estruturais, o método de síntese por co-precipitação assistida de ultrassom propiciou alterações nas propriedades como: um acréscimo na área específica, uma diminuição do diâmetro de cristalito e o diâmetro de poro. Enquanto que para o método de impregnação seca essas características foram prejudicadas, visto que o método diminui o volume de poros e a área específica devido a ocupação pela fase ativa.

Através da análise das técnicas de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) e pela Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM) foi possível observar a composição e comportamento da superfície. O método de co-precipitação favoreceu as propriedades estruturais, bem como a dispersão da fase ativa na superfície do catalisador. Além disso, pela técnica de XPS foi possível observar uma maior concentração de espécie ativa na superfície do catalisador.

Quanto ao desempenho catalítico, observou-se uma superioridade para o catalisador co-precipitado em relação ao obtido por impregnação seca. Este desempenho está diretamente atrelado as propriedades já discutidas anteriormente, que favorecem e permitem a decomposição do isopropanol. Além disso, foi possível caracterizar os sítios das amostras obtidas. Estes sítios em sua maioria são compostos de natureza ácida fraca e básica forte. Embora a conversão para amostra C-CuAl seja superior, não foi possível afirmar o mesmo para a seletividade, pois, com o aumento da conversão do isopropanol também há uma maior formação de subprodutos.

Para estudos posteriores, é sugerido que a síntese dos catalisadores co-precipitados seja feita sem a utilização do equipamento de sonificação por ultrassom para que pudesse ser avaliado o efeito da sonificação de fato sobre o catalisador co-precipitado e para que seja possível definir melhor quais características estão diretamente relacionadas a sonificação por ultrassom.

REFERÊNCIAS

- BÁLSAMO, N. F. *et al.* Dehydrogenation of isopropanol on copper-containing mesoporous catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12365–12370, 2010.
- BIESINGER, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. **Surface and Interface Analysis**, v. 49, n. 13, p. 1325–1334, 2017.
- BOYD, D. *et al.* Reductive routes to stabilized nanogold and relation to catalysis by supported gold. **Applied Catalysis A: General**, v. 292, n. 1–2, p. 76–81, 2005.
- CHEN, Y. Z.; HWANG, C. M.; LIAW, C. W. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, n. 2, p. 207–214, 1998.
- CORMA, A.; FORNÉS, V.; REY, F. **Hydrotalcites as base catalysts: Influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol** *Journal of Catalysis*, 1994.
- CORMA, A.; LÓPEZ NIETO, J. M.; PAREDES, N. **Influence of the preparation methods of V-Mg-O catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of propane** *Journal of Catalysis*, 1993.
- DAI, W. L. *et al.* XPS studies of Cu/ZnO/Al₂O₃ ultra-fine catalysts derived by a novel gel oxalate co-precipitation for methanol synthesis by CO₂ + H₂. **Applied Surface Science**, v. 177, n. 3, p. 172–179, 2001.
- DI COSIMO, J. I.; TORRES, G.; APESTEGUÍA, C. R. One-step MIBK synthesis: A new process from 2-propanol. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 1, p. 114–123, 2002.
- EL-MOLLA, S. A. Dehydrogenation and condensation in catalytic conversion of iso-propanol over CuO/MgO system doped with Li₂O and ZrO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 298, n. 1–2, p. 103–108, 2006.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47–55, 2004.

GRABOWSKI, R. *et al.* Effect of alkaline promoters on catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ catalysts in oxidative dehydrogenation of propane and in isopropanol decomposition. **Applied Catalysis A, General**, v. 125, n. 1, p. 129–144, 1995.

HMDB0000863, Metabocard for Isopropyl alcohol, The Metabolomics Innovation Centre. Disponível em: < <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000863>> Acesso em: 08 jan. 2020

JESUS, A. S. **Preparo de catalisadores de níquel suportados em óxido de magnésio/zéolita beta avaliados na reforma seca do metano.** 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del Rei, Ouro Branco, 2016. Disponível em < <https://ufsj.edu.br/portal-repositorio/File/ppgeq/Dissetacao%20FINAL%20Aline%20Simoura%20Aprovada%20pdf.pdf> f> Acesso em: 06 Jan 2020.

K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol T. Siemieniowska, **Pure & Applied Chemistry** 57 1985.

LI, S. *et al.* Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination. **Chemical Science**, v. 6, n. 4, p. 2495–2500, 2015.

LUO, M. F. *et al.* In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 239, n. 1–2, p. 243–248, 2005.

MAJHI, A.; PUGAZHENTHI, G.; SHUKLA, A. Comparative study of ultrasound stimulation and conventional heating methods on the preparation of nanosized γ -Al₂O₃. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 10, p. 4710–4719, 2010.

MALISKA, A.M., **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**. Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em < http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 08 Jan de 2020.

NUERNBERG, G. D. B. **Obtenção de H₂ através da decomposição do CH₄ utilizando catalisadores metálicos suportados**. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em < <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89876/245051.pdf?sequence=1&isAllowed=y>> Acesso em: 06 Jan 2020.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de H₃PW₁₂O₄₀ suportados em zircônia**. 2007. 64 f. Dissertação (mestrado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília 2007. Disponível em < https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1410/1/Dissert_Claudinei%20corrigida_revisado_ZecaII.pdf>. Acesso em: 05 Jan 2020

PLATONOV, E. A. *et al.* Dehydrogenation of isopropanol on a cerium-nickel catalyst. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 86, n. 12, p. 1791–1794, 2012.

PRASAD, K. *et al.* Synthesis of zirconium dioxide by ultrasound assisted precipitation: Effect of calcination temperature. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 5, p. 1128–1137, 2011.

RAHBAR SHAMSKAR, F.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Ultrasound assisted coprecipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline NiO-Al₂O₃ powders. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 436–447, 2017.

RAO, R. *et al.* Properties of copper chromite catalysts in hydrogenation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 171, n. 2, p. 406–419, 1997.

REKOSKE, J. E.; BARTEAU, M. A. Kinetics and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 165, n. 1, p. 57–72, 1997.

RIBEIRO, E. S. *et al.* Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9610/5031>>. Acesso em: 08 jan. 2020

RIOUX, R. M.; VANNICE, M. A. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: Isopropanol dehydrogenation over copper catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1–2, p. 362–376, 2003.

ROSSIGNOL, C. *et al.* Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 476–483, 2005.

SAKATA, Y. *et al.* **Preparation of a new type of CaSiO₃ with high surface area and property as a catalyst support**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 2006. v. 162

SILVA, I. P. P.; RODRIGUES, C. P. Caracterização de Catalisadores por Difração de Raios X: análises em alta temperatura, baixo ângulo e ângulo rasante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 20., 2019, São Paulo. Disponível em <<http://siscone.com.br/uploads/CBCat2019/20190427150034000001423.pdf>> Acesso em: 05 Jan 2020

SIMPLÍCIO, L. M. T. *et al.* Methane combustion over PdO-alumina catalysts: The effect of palladium precursors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n. 1–2, p. 9–14, 2006.

WANG, W. *et al.* Ultrasound-assisted preparation of titania-alumina support with high surface area and large pore diameter by modified precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 7, p. 3430–3434, 2011.

YU, Q. *et al.* Effect of ZrO₂ addition method on the activity of Al₂O₃-supported CuO for NO reduction with CO: Impregnation vs. coprecipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 423–424, p. 42–51, 2012.

ZHU, L. *et al.* Preparation and characterizations of porous γ -Al₂O₃ nanoparticles. **Materials Letters**, v. 83, p. 73–75, 2012.

APÊNDICE A1 – CÁLCULOS PARA SÍNTESE DOS CATALISADORES

CÁLCULOS PARA O PREPARO DO CATALISADOR POR IMPREGNAÇÃO SECA

Dados:

Massa Molar do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 296 \text{ g/mol}$

Massa Molar do $\text{CuO} = 79,54 \text{ g/mol}$

1) Foram Utilizados 5g de suporte Al_2O_3

2) O Teor de cobre esperado é de 20% p/p.

$$m_{cat} = 5_g \text{ suporte} + 0,2 m_{cat}$$
$$m_{cat} = \frac{5}{0,8} = 6,25_g \text{ de catalisador}$$

3) A massa de CuO a ser utilizada para preparar 6,25g de catalisador será:

$$m_{CuO} = 0,2 m_{cat} = 1,25_g \text{ de CuO}$$

4) A massa de precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ser utilizado:

$$\frac{1,25_g \text{ de CuO}}{79,54_g \text{ por mol de CuO}} = \frac{x_g \text{ de Cu}(\text{NO}_3)_2}{296_g \text{ por mol de Cu}(\text{NO}_3)_2}$$
$$x = 4,65_g \text{ de Cu}(\text{NO}_3)_2$$

5) O volume de água destilada utilizada para o preparo da solução:

O volume de poros da alumina é: 1,5 mL por grama de suporte. Logo o volume de água utilizado foi de 7,5 mL.

CÁLCULOS PARA O PREPARO DO CATALISADOR POR CO-PRECIPITAÇÃO

Dados:

Massa Molar do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 296 \text{ g/mol}$

Massa Molar do $\text{CuO} = 79,54 \text{ g/mol}$

Massa Molar do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 375,13 \text{ g/mol}$

Massa Molar do $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,96 \text{ g/mol}$

1) Foram preparados 6,25g de catalisador sendo 5g o suporte Al_2O_3

$$\frac{5_g \text{ de Al}_2\text{O}_3}{101,96_g \text{ por mol de Al}_2\text{O}_3} = \frac{x_g \text{ de Cu}(\text{NO}_3)_2}{2 \cdot [375,13_g \text{ por mol de Al}(\text{NO}_3)_3]}$$

$$x = 36,7919_g \text{ de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3$$

2) Para uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ contendo 95% de pureza temos:

$$\frac{36,7919_g \text{ de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3}{x_g \text{ de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3} = \frac{95\% \text{ de Pureza}}{100\% \text{ de Pureza}}$$

$$x = 38,73_g \text{ de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3$$

3) A massa de CuO a ser utilizada para preparar 6,25g de catalisador será:

$$m_{\text{CuO}} = 0,2 m_{\text{cat}} = 1,25_g \text{ de } \text{CuO}$$

4) A massa de precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ser utilizado:

$$\frac{1,25_g \text{ de } \text{CuO}}{79,54_g \text{ por mol de } \text{CuO}} = \frac{x_g \text{ de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2}{296_g \text{ por mol de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$$

$$x = 4,65_g \text{ de } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$$

O volume de solução utilizado foi o volume necessário para solubilizar a fração de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e a fração de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gerando um volume resultante total de 40 mL.