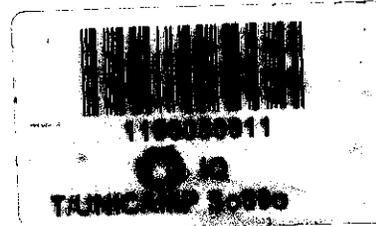


**UNICAMP**



**Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química**

**Tese de Doutorado**

**“Obtenção, Caracterização e Avaliação do Desempenho  
Catalítico de  $\alpha$ -Fosfatos de Zircônio (IV) Intercalados com  
Cu(II) ou Pt(II) na Reação de HTS”**

**Alexilda Oliveira de Souza**

**LQES: Laboratório de Química do Estado Sólido**

**Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

**Outubro/2001**

**Àquele cujo poder, agindo em nós,  
é capaz de fazer muito além,  
infinitamente além de tudo o que  
nós podemos pedir ou conceber.**

**Ef 3.20**

## **AGRADECIMENTOS**

➤Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade, apoio e valiosa orientação durante a realização desta Tese.

➤A Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel e ao GECCAT, pelo apoio e colaboração nos experimentos relacionados às propriedades catalíticas.

➤Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química, especialmente à Helena, Raquel, Renata, Lúcia, Bel, André e Nelson pela contribuição.

➤Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do Instituto de Química da USP, pela receptividade na obtenção dos espectros Raman.

➤Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas medidas de EXAFS/XANES.

➤Ao CNPq pela bolsa concedida.

➤Aos funcionários e professores do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

➤Aos amigos do LQES pela amizade, apoio e colaboração: Aldo, André, Ângela, Carla, Carlos, Célia, Daltamir, Iara, Ítalo, Larissa, Ledjane, Marcela, Paulo, Pedro, Pompeu, Odair, Ralpho, Ricardo e Zaine, que tornaram os momentos de trabalho mais agradáveis.

➤ Aos amigos do GECCAT pela colaboração.

➤ Aos colegas do Pensionato Mizosoe pela convivência e amizade.

➤ Aos colegas do Departamento de Estudos Básicos e Instrumentais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pelo apoio.

➤ A minha mãe e meu irmão pelo amor incondicional, compreensão nos momentos mais difíceis, apoio, dedicação e incentivo que foram fundamentais na realização deste trabalho.

➤ A toda minha família pelo incentivo.

➤ Aos amigos Artur, Cesário, Eliane, Genebaldo, Genira, Joilton, Luciene, Marluce, Marly, Nadinha, Nilo, Paulo Sérgio, Silmara, Rosenira e Tereza, pela amizade, apoio e incentivo.

## RESUMO

O  $\alpha$ - fosfato de zircônio(IV), usualmente denominado  $\alpha$ -ZrP, é um dos membros mais estudados da família dos sólidos ácidos lamelares de metais tetravalentes. Estes compostos vêm despertando grande interesse científico, nos últimos anos, por apresentarem diversas propriedades úteis, tais como: troca-iônica, intercalação, atividade catalítica e condutividade iônica .

Do ponto de vista catalítico, o  $\alpha$ -ZrP é particularmente atraente devido à sua estabilidade térmica e química. Neste trabalho, introduziu-se cobre (II) ou Platina (II) na estrutura do  $\alpha$ -ZrP, através da troca iônica, visando o desenvolvimento de metodologia adequada para obtenção de catalisadores destinados à conversão de monóxido a dióxido de carbono, à altas temperaturas (reação de HTS, "High Temperature Shift "). Tal reação é uma importante etapa na síntese da amônia e outros processos industriais.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopias infravermelho, Raman e absorção de raios-X, área superficial específica (BET), microscopia eletrônica de varredura, quimissorção por pulsos de hidrogênio, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, redução termoprogramada e finalmente avaliados através de teste microcatalítico operado a 370°C e 1 atm.

Todos os fosfatos preparados foram ativos em relação à reação de HTS. Entretanto, apresentaram diferentes desempenhos em função do tratamento térmico e da cristalinidade. O aumento da cristalinidade levou à uma diminuição das taxas de troca iônica, porém aumentou os valores de área específica e favoreceu um melhor desempenho catalítico. Atribuiu-se este resultado à organização das lamelas , as quais aumentou o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Dessa forma, a amostra mais cristalina e com maior área específica, apresentou melhores

desempenhos catalíticos. Concluiu-se, ainda, que existe um compromisso entre a organização das estruturas hospedeiras e a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, com reflexos importantes sobre a performance dos catalisadores.

---

**ABSTRACT**

The  $\alpha$ -zirconium (IV) hydrogenphosphate, usually referred as  $\alpha$ -ZrP, is one of the most extensively studied members of the group 4 layered metal phosphates. This compound has received great attention in the last years due to its intercalation, ionic conductivity, ion exchange and catalytic properties.

From the catalytic point of view, the  $\alpha$ -ZrP is particularly attractive due to its thermal and chemical stability. This work reports ion exchange studies in samples of  $\alpha$ -ZrP with copper(II) or platinum(II) seeking the application of such a material as catalyst in High Temperature Shift (HTS) reactions, a water gas shift reaction developed in the range of 350–420°C. This reaction is an important step in several industrial processes like ammonia synthesis and high purity hydrogen production.

The catalysts were prepared under the following conditions:

- i) ion exchange reactions of the host ( $\alpha$ -ZrP) with  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Pt}^{2+}$  and;
- ii) heat treatment of the ion exchanged  $\alpha$ -ZrP in either reduced or inert atmospheres.

The catalysts obtained were characterized by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies, surface area determination (BET), scanning electron microscopy, EXAFS and Chemisorcion. Catalytic activities were evaluated in a microreactor at 370°C and 1 atm.

Although all materials obtained exhibited catalytic activity towards the HTS reaction, the most promising catalysts were those obtained under heat treatment in an inert atmosphere, these

---

were stable under the described reactional conditions and could be used for preventing the decay of activity often observed in industrial processes.

The enhanced catalytic properties exhibited by the inert atmosphere heat treated catalyst is related to a better compromise between host structure organization and catalytic site accessibility displayed in these materials, and its consequent reflexes in catalytic performance.

# Curriculum Vitae

## Dados Pessoais

Nome: **Alexilda Oliveira de Souza**  
Endereço: Rua Boa Nova 417, Camacã  
Itapetinga –BA – Brasil  
CEP 45700-000  
Telefone: (077)261-1902  
e-mail: [alexildauesb@bol.com.br](mailto:alexildauesb@bol.com.br)  
Nascimento: 14/08/1971  
Nacionalidade: Brasileira  
Estado Civil: Solteira

## Formação Acadêmica

### Pós-Graduação

Doutorado em Química  
Área: Química Inorgânica  
Local: Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), Instituto de Química  
– UNICAMP – Campinas – SP.  
Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves  
Conclusão: Outubro de 2001.

### Mestrado em Química

Área: Química Inorgânica  
Local: Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT)  
Instituto de Química – UFBA – Salvador – BA.  
Orientadora: Prof. Dra. Maria do Carmo Rangel  
Conclusão: Janeiro de 1997

### Graduação

Licenciatura em Química  
Local: Universidade Estadual da Bahia – UNEB – Salvador – BA.  
Período: março/1990 – dezembro/1993.

## Atividades Profissionais

- Local:** Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
**Função:** Professora Assistente de Química Geral e Inorgânica em regime Efetivo.  
**Nomeação:** 10/02/2000 (portaria nº 976 de 10 de fevereiro de 2000)
- Local:** Universidade Federal de Sergipe  
**Função:** Professora Substituta de Química Geral e Inorgânica  
**Período:** Setembro 1996 à Fevereiro de 1997
- Local:** Universidade Estadual da Bahia  
**Função:** Bolsista do Programa Especial de Treinamento (PET)  
**Período:** Março de 1992-Dezembro de 1993

**Disciplinas Cursadas na  
Pós-Graduação****1. Química Inorgânica Avançada**

Prof. Dr. Orlando Fentanes

Local: Instituto de Química-UFBA

**2. Química do Estado Sólido**

Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Local: Instituto de Química-UFBA

**3. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência**

Prof. Dr. Jailson Bittenrcourt de Andrade

Local: Instituto de Química-UFBA

**4. Seminários Geral em Química**

Prof. Dr. Jailson Bittenrcourt de Andrade

Local: Instituto de Química-UFBA

**5. Reagentes Orgânicos em Análise Inorgânica**

Prof. Dr. Antonio Celso Spinola

Local: Instituto de Química-UFBA

**6. Química do Estado Sólido Avançada**

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Local: Instituto de Química- UNICAMP

**7. Interações Hospedeiro-Convitado**

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Local: Instituto de Química- UNICAMP

**8. Físico-Química de Superfícies**

Prof. Dr. Fernando Galembeck

Local: Instituto de Química- UNICAMP

**9. Química do Estado Sólido I**

Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

Local: Instituto de Química- UNICAMP

Campinas, outubro de 2001

Alexilda Oliveira de Souza

## ÍNDICE

Símbolos e Abreviaturas	xix
Lista de Figuras	xxi
Lista de Tabelas	xxv
Capítulo I - Introdução	1
1.1. Sólidos com Estruturas Lamelares	1
1.2. Troca-iônica em Sólidos Lamelares	2
1.3. Sais Tetravalentes Lamelares á base de Fosfato com Estrutura Tipo - $\alpha$	7
1.4. O $\alpha$ - Fosfato de Zircônio (IV) - $\alpha$ -ZrP	8
1.5. Propriedades Catalíticas do $\alpha$ -ZrP	12
1.6. Conversão de Monóxido a Dióxido de Carbono	18
Capítulo II - Objetivos	24
Capítulo III - Parte Experimental	25
3.1. Preparação das Amostras	25
3.2. Caracterização Física das Amostras	26
3.2.1. Difração de raios-X	26
3.2.2. Espectroscopia Infravermelho	27
3.2.3. Espectroscopia Raman	27
3.2.4. Área Superficial Específica (BET)	27
3.2.5. Análise Térmica (DSC e TG)	27
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.2.7. Espectroscopia de Absorção de Raios- X (EXAFS, XANES)	28
3.2.8. Redução Termoprogramada (TPR)	28
3.2.9. Quimissorção por Pulsos de Hidrogênio	29
3.2.10. Avaliação da Atividade catalítica	29
3.3. Caracterização Química : Determinação dos teores de Zr, P, Cu e Pt.	32
Capítulo IV - Resultados e Discussão	34
4.1. Caracterização das Matrizes Hospedeiras	34

4.1.1. Difração de raios-X	34
4.1.2. Análise Química Elementar	39
4.1.3. Espectroscopia Infravermelho	40
4.1.4. Espectroscopia Raman	44
4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)	45
4.1.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
4.1.7. Área Superficial Específica (BET)	49
4.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	50
4.1.9. Redução Termoprogramada (TPR)	52
4.2. Caracterização dos $\alpha$ -ZrP Trocados com Cu(II)	55
4.2.1. Difração de raios-X	55
4.2.2. Análise Química Elementar	59
4.2.3. Espectroscopia Infravermelho	61
4.2.4. Espectroscopia Raman	63
4.2.5. Análise Termogravimétrica (TG)	65
4.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	67
4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.2.8. Área Superficial Específica (BET)	71
4.2.9. Espectroscopia de Absorção de Raios- X (EXAFS, XANES)	72
4.2.10. Redução Termoprogramada (TPR)	75
4.2.11. Avaliação da Atividade Catalítica	77
4.3. Caracterização dos $\alpha$ -ZrP Trocados com Pt(II)	83
4.3.1. Difração de raios-X	83
4.3.2. Análise Química Elementar	86
4.3.3. Espectroscopia Infravermelho	87
4.3.4. Espectroscopia Raman	89
4.3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura	90
4.3.6. Análise Termogravimétrica (TG)	92
4.3.7. Área Superficial Específica (BET)	94
4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura	95

---

4.3.9. Redução Termoprogramada (TPR)	97
4.3.10. Quimissorção por Pulsos de Hidrogênio	99
4.3.11. Avaliação da Atividade Catalítica	100
Capítulo V- Conclusões	105
Capítulo VI - Trabalhos Futuros	108
Capítulo VII - Referências	109
Capítulo VIII -Anexos	116
Anexo 1	117
Anexo 2	120
Anexo 3	122

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a =Atividade catalítica

Å = ångström

BET- Brunauer, Emmett e Teller

DSC- Calorimetria Diferencial de Varredura

DRX- Difração de raios-X

EXAFS e XANES = Espectroscopia de absorção de raios-X

FRX- Fluorescência de raios-X

FTIR- Infravermelho com transformada de Fourier

HTS- High Temperature Shift

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

meq- Mili-equivalentes

$S_g$  – Área superficial específica

TG- Análise Termogravimétrica

$\lambda$  = comprimento de onda

$\alpha$ - ZrP = hidrogenofosfato de zircônio com estrutura  $\alpha$ - lamelar

$\gamma$ -ZrP = hidrogenofosfato de zircônio com estrutura  $\gamma$ - lamelar

$\rho_{lc}$  = densidade de carga lamelar

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática de uma estrutura lamelar	2
Figura 2. Representação de um processo de intercalação por estágios	5
Figura 3. Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente rígidas	6
Figura 4. Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente flexíveis	7
Figura 5. Estrutura idealizada do $\alpha$ - fosfato de zircônio	10
Figura 6. Esquema ilustrativo da cavidade formada no $\alpha$ -ZrP	12
Figura 7. Esquema ilustrativo do teste catalítico	30
Figura 8. Difratoogramas de raios-X das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP originais	35
Figura 9. Ilustração da orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.	36
Figura 10. Difratoogramas de raios-X das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP após aquecimento em atmosfera inerte	37
Figura 11. Estrutura idealizada da fase pirofosfato lamelar	38
Figura 12. Espectros infravermelho das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP originais	40
Figura 13. Ilustração dos modos vibracionais da molécula de água	42

Figura 14. Espectros infravermelho das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP após aquecimento em atmosfera inerte _____	43
Figura 15. Espectros Raman das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP _____	44
Figura 16. Curvas TG das amostras referentes às matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP não-cristalinas e semicristalinas _____	46
Figura 17. Curvas de DSC das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP _____	48
Figura 18. Micrografias de MEV das matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP _____	50
Figura 19. Perfis de TPR das amostras referentes às matrizes hospedeiras de $\alpha$ -ZrP não-cristalinas e semicristalinas _____	53
Figura 20. Difratoogramas de raios-X dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	56
Figura 21. Esquema ilustrativo do desempilhamento das lamelas após intercalação _____	57
Figura 22. Ilustração da simetria trigonal distorcida do íon Cu(II) _____	58
Figura 23. Relação P/Zr e Meq/g de Cu(II) dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	60
Figura 24. Espectros infravermelho dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	62
Figura 25. Espectros Raman dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	64
Figura 26. Curvas TG das amostras referentes aos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) não-cristalinos e semicristalinos _____	66
Figura 27. Curvas de DSC dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	67
Figura 28. Micrografias de MEV dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) _____	69

Figura 29. Espectros XANES para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)Cu500, ZrP(1:48)CuR e padrões _____	73
Figura 30. Sinal de EXAFS para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)Cu500, ZrP(1:48)CuR e padrões _____	73
Figura 31. Transformada de Fourier para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)Cu500, ZrP(1:48)CuR e padrões _____	74
Figura 32. Perfis de TPR das amostras referentes aos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) não-cristalinos e semicristalinos _____	76
Figura 33. Resultados de atividade catalítica dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) e tratados termicamente em atmosfera inerte ou redutora _____	81
Figura 34. Resultados de atividade catalítica e área superficial específica dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) e tratados termicamente em atmosfera inerte _____	81
Figura 35. Difratoogramas de raios-X dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) _____	84
Figura 36. Estrutura idealizada do $\alpha$ -ZrP intercalado com o íon $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ _____	85
Figura 37. Espectros infravermelho dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) _____	88
Figura 38. Espectros Raman dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) _____	89
Figura 39. Curvas de DSC dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) _____	91
Figura 40. Curvas TG das amostras referentes aos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) não-cristalinos e semicristalinos _____	93
Figura 41. Micrografias de MEV dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) _____	96

Figura 42. Perfis de TPR das amostras referentes aos  $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) não-cristalinos e semicristalinos \_\_\_\_\_ 98

Figura 43. Resultados de atividade catalítica e área superficial específica dos  $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) e submetidos a pré-tratamento com  $H_2$  com alta pureza \_\_\_\_\_ 103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Materiais lamelares com estrutura tipo $\alpha$	8
Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos testes de limitações difusionais	31
Tabela 3. Estimativa do tamanho dos cristalitos para as amostras semicristalinas do $\alpha$ -ZrP	36
Tabela 4. Resultados dos teores de fósforo, zircônio e relação fósforo/zircônio dos $\alpha$ -ZrP	39
Tabela 5. Resultados de área superficial específica dos $\alpha$ -ZrP	49
Tabela 6. Estimativa do tamanho dos cristalitos de cobre metálico para as amostras trocadas com Cu(II) e tratadas termicamente em atmosfera redutora	59
Tabela 7. Resultados dos teores de cobre dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II)	60
Tabela 8. Resultados de área superficial específica dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II)	71
Tabela 09. Resultados de número de coordenação (N) e distância (R) obtidos por EXAFS dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II)	75
Tabela 10. Resultados dos testes de limitações difusionais da amostra ZrP(7,5:48)CuI	78
Tabela 11. Resultados de área superficial específica e atividade catalítica dos $\alpha$ -ZrP trocados com Cu(II) e tratados termicamente em atmosfera inerte ou redutora	79
Tabela 12. Resultados dos teores de platina dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II)	86
Tabela 13. Resultados de área superficial específica dos $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II)	94

Tabela 14. Resultados de quimissorção por pulsos de hidrogênio dos  $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) \_\_\_\_\_ 99

Tabela 15. Resultados dos testes de limitações difusionais da amostra ZrP(7,5:48)PtR \_\_\_\_\_ 101

Tabela 16. Resultados de área superficial específica e atividade catalítica dos  $\alpha$ -ZrP trocados com Pt(II) e tratados termicamente em atmosfera redutora \_\_\_\_\_ 101

## Capítulo I

### *Introdução*

#### 1.1. Sólidos com Estruturas Lamelares

A denominação “sólidos lamelares” está relacionada com a estrutura cristalina, pois os retículos cristalinos são formados por unidades lamelares empilhadas na direção  $c$  do cristal. Um sólido exibe uma estrutura lamelar, somente quando, as ligações entre os átomos de um mesmo plano são muito mais fortes que as interações entre os átomos de planos adjacentes. Nos sólidos lamelares típicos (grafite, fosfatos de metais tetravalentes, dicalcogenetos de metais de transição, aluminossilicatos, hidróxidos de metais bivalentes, dentre outros), os átomos de um mesmo plano são ligados por ligações covalentes e os planos adjacentes por forças de Van der Waals. Em tais compostos, uma lamela simples pode ser considerada como uma “macromolécula planar gigante”, enquanto que o sólido pode ser considerado como um cristal molecular formado pelo empacotamento dessas macromoléculas planares (Figura 1) [1].

Os sólidos lamelares, devido à sua bidimensionalidade, exibem usualmente um elevado grau de anisotropia em suas propriedades físicas. Este tipo de arranjo estrutural, permite que tais sólidos promovam as chamadas *reações de intercalação* [2-6]. A distância entre duas lamelas adjacentes recebe o nome de distância interlamelar sendo, comumente, representada pela notação  $d_{hkl}$  em que  $h$ ,  $k$ ,  $l$ , representam os Índices de Miller referente à família de planos empilhados.

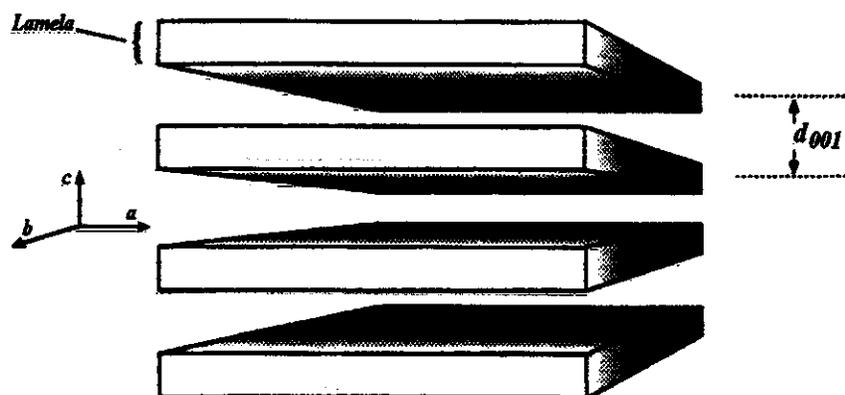


Figura 1. Ilustração esquemática de uma estrutura lamelar [1]

## 1.2. Troca-iônica em Sólidos Lamelares

Uma reação de troca-iônica pode ser definida como a troca reversível de dois íons entre duas fases imiscíveis. O trocador iônico deve ser insolúvel no meio em que ocorre a troca. A condição mais importante num processo de troca-iônica é que a eletroneutralidade deve ser mantida em ambas as fases, no trocador iônico e na solução, o que requer que os contra-íons sejam trocados em quantidades equivalentes [7]. A seguir serão feitas algumas considerações sobre o processo de troca-iônica, dentro da perspectiva dos sólidos lamelares.

Os sítios ativos presentes em um trocador lamelar é, usualmente, denominado como “densidade de carga lamelar”,  $\rho_{lc}$ , a qual relaciona o número de cargas elementares por centímetro quadrado. No sistema internacional (SI), a densidade de carga lamelar é expressa em  $\mu\text{cm}^{-2}$ . Na nomenclatura de troca-iônica, os sítios carregados do trocador-iônico são denominados “cargas fixas” e a densidade de carga lamelar é denominada “densidade de carga fixa lamelar” (d.c.f). Exemplificando, a (d.c.f) do  $\alpha$ -fosfato de zircônio, em cada lado da lamela é  $4,12 \times 10^{-14} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$ , enquanto a da argila esmectita é em torno de  $7,4 \times 10^{-13} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$ . A origem das cargas

fixas num sólido lamelar pode ser explicada a partir de considerações análogas àquelas usualmente utilizadas para os trocadores iônicos [8-10].

Em alguns sólidos lamelares as cargas fixas têm sua origem na substituição isomórfica de um elemento presente na macromolécula planar com outro elemento possuindo diferente estado de oxidação, por exemplo a substituição do  $\text{Si}^{\text{IV}}$  por  $\text{Al}^{\text{III}}$ , nos aluminosilicatos. Em muitos outros sólidos lamelares, as cargas fixas têm origem na presença de grupos ionogênicos ligados à macromolécula planar [8-10].

De acordo com a tendência dos grupos ionogênicos estarem mais ou menos associados aos contra-íons protônicos, os sólidos lamelares catiônicos (ou aniônicos) podem ser classificados como fortes, médios ou fracos. O  $\alpha$ -fosfato de zircônio, de acordo com estas considerações, é classificado como um sólido lamelar catiônico médio [1].

Consideraremos apenas os hospedeiros lamelares que possuem cargas negativas fixas e que são neutralizados por contra-íons positivos presentes na região interlamelar. Entretanto, considerações similares podem se adaptadas para lamelas carregadas positivamente.

Quando um sólido lamelar é colocado em contato com uma solução contendo um cátion de diferente natureza, ocorre a redistribuição das duas espécies catiônicas diferentes. Considerando que LA são cátions originalmente presentes na região interlamelar e  $\text{B}^+$  os cátions presentes na solução, a redistribuição pode ser representada pelo equilíbrio [1]:



A não ser que o coeficiente de seletividade seja muito pequeno e /ou o processo de troca-iônica seja muito lento, não existe dificuldade na substituição completa dos contra-íons com outros, desde que o tamanho da nova espécie intercalada seja menor ou igual a área livre associada com as cargas fixas.

Comumente, em muitos casos comuns, contudo, o processo ocorre em mais de uma etapa dando origem à uma variação descontínua da distância interlamelar. Nestes casos, além da ocorrência de transição de fase, os processos são fortemente influenciados, por um lado pelo valor de  $\rho_{1c}$ , e por outro pela flexibilidade das lamelas [1].

Faremos a seguir algumas considerações a respeito das reações de intercalação e as propriedades de troca-iônica dos sólidos com lamelas flexíveis e rígidas.

### 1.2.1 Reações de intercalação

As reações de intercalação são reações em fase heterogênea, em que as espécies envolvidas são denominadas: Hospedeiro e Convidado. Neste processo, a espécie convidada vem a ocupar o espaço interlamelar da matriz hospedeira, podendo ser descrito pela equação abaixo:



C = espécie convidada, H = matriz hospedeira e S = sítios vazios na matriz hospedeira.

A denominação intercalação tem sido usada tanto para sólidos orgânicos, inorgânicos ou sistemas bioquímicos. É importante ressaltar que a matriz hospedeira não sofre modificações substanciais durante o processo de intercalação e desintercalação [11].

Um dos aspectos que vale a pena ser ressaltado é que as reações de intercalação promovem profundas alterações nas propriedades físicas e químicas no hospedeiro. Dentre elas pode-se citar: condutividade, propriedades ópticas, propriedades eletrônicas, propriedades magnéticas, transições de fase, fenômenos de transporte e atividade catalítica [12].

O processo de intercalação é geralmente acompanhado por um aumento da distância interlamelar. Tal expansão implica em uma barreira energética, que pode ser reduzida pelo fenômeno de intercalação por estágios. Neste processo, os compostos intercalados apresentam, de

maneira regular, regiões interlamelares ocupadas e outras totalmente vazias, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 2 [13]. A obtenção de compostos com diferentes estágios de intercalação é uma propriedade notável dos materiais lamelares. Denomina-se composto de estágio  $n$ , aquele que apresenta um arranjo bidimensional constituído por  $n$  camadas da matriz hospedeira separando camadas consecutivas da espécie convidada .

As reações de intercalação podem ser reversíveis, dependendo da natureza da ligação formada e da estabilidade relativa do hospedeiro intercalado e vazio. A ligação hospedeiro-convidado pode ser do tipo Van der Waals, iônica e, em alguns casos, metálica. As espécies convidadas podem, ainda, ser trocadas por outras. Como foi visto, a troca iônica é um fenômeno comum em muitas destas estruturas [14].

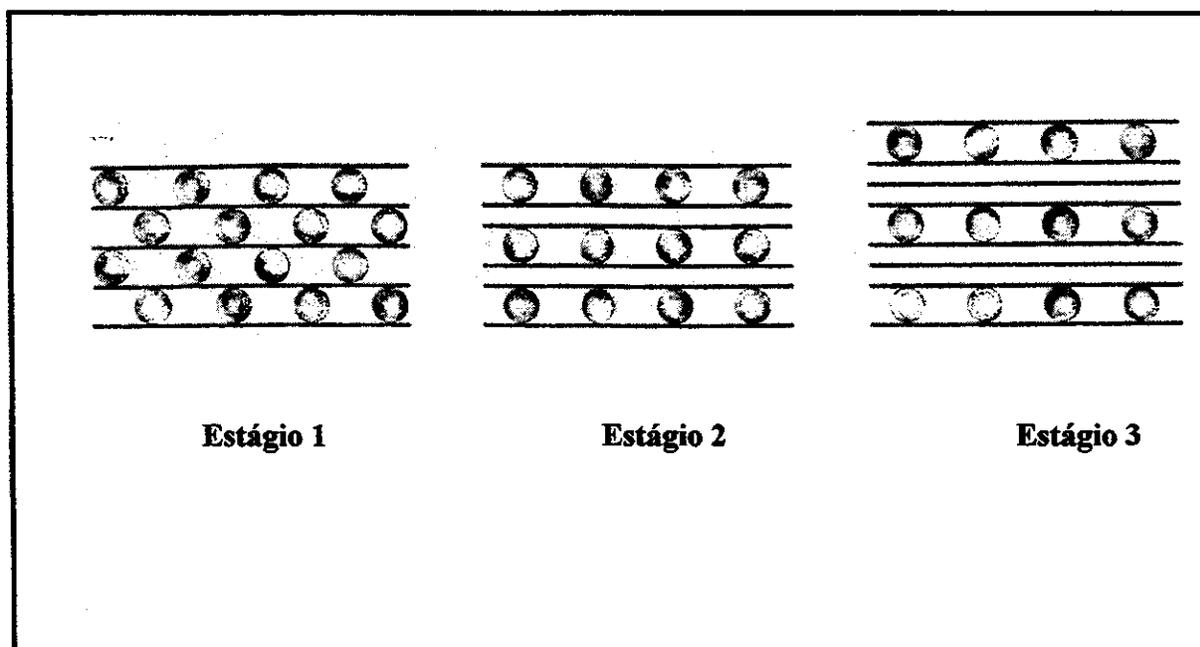


Figura 2 .Representação de um processo de intercalação por estágios. Adaptado da referência 13.

### 1.2.1.1. Intercalação em Sólidos com lamelas Rígidas

Inicialmente, será considerado o caso em que a substituição ocorre com a expansão da distância interlamelar. Por exemplo um cátion pequeno, presente originalmente na região interlamelar, é substituído por outro de maior dimensão (o tamanho do contra-íon inclui sua hidratação) numa única etapa de troca-iônica. Devido à rigidez das lamelas, a expansão da região interlamelar acontece como ilustrado na Figura 3 [1].

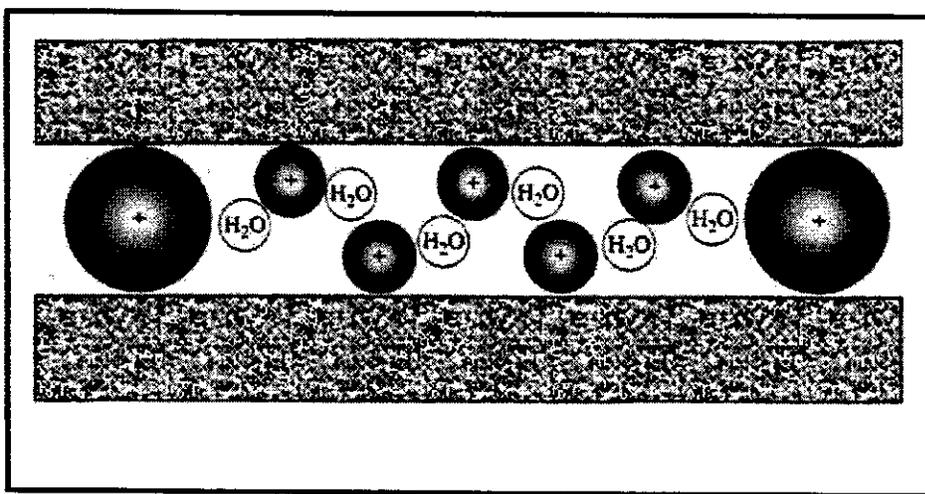


Figura 3. Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente rígidas [1].

A energia requerida para a separação das lamelas da nova fase intercalada deve ser proporcional à atração entre as lamelas adjacentes (que é dependente da densidade de carga lamelar) e a extensão da região interlamelar. Uma vez que, a distância inicial da região interlamelar é aumentada no valor final, não é necessário mais energia para a expansão da região interlamelar de modo que este processo pode seguir progressivamente, mesmo em condições de baixa energia, até que a substituição se complete e a região interlamelar fique completamente preenchida.

### 1.2.1.2. Processo em Sólidos com Lamelas Idealmente Flexíveis

Neste caso, devido a flexibilidade lamelar, a substituição de cátions grandes na região interlamelar não ocorre com a expansão de toda região interlamelar, somente a parte mais externa sofre expansão. Uma situação similar é ilustrada esquematicamente na Figura 4, em que distâncias interlamelares diferentes coexistem ao mesmo tempo numa mesma região. Neste caso ocorre a formação de uma fase limite entre as zonas intercaladas e não intercaladas da região interlamelar.

À medida que a substituição progride, a fase limite move-se para a parte central e o processo avança até o equilíbrio [1].

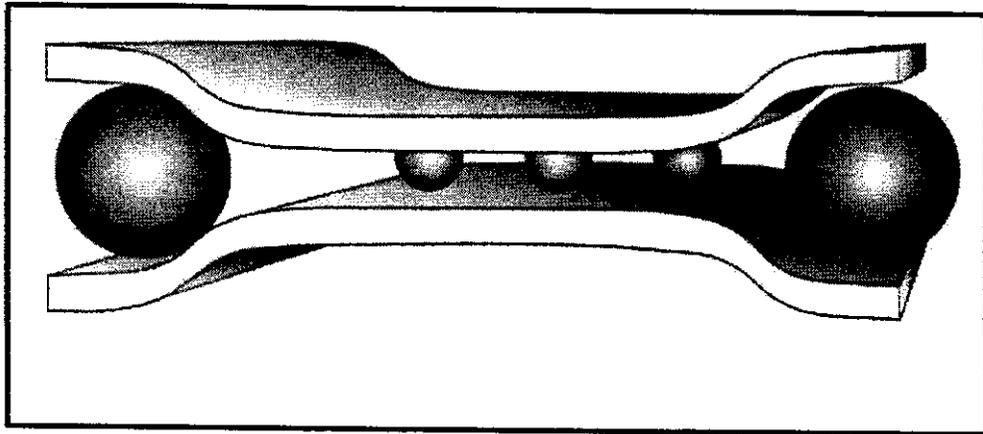


Figura 4. Expansão da região interlamelar em materiais lamelares possuindo lamelas idealmente flexíveis [1].

### 1.3. Sais Tetravalentes Lamelares à base de Fosfato com Estrutura Tipo - $\alpha$

Os sais ácidos de metais tetravalentes, de modo geral, são obtidos como géis amorfos de composição e propriedades variadas, quando preparados por precipitação rápida a frio. Todavia, compostos cristalinos de composição definida, podem ser preparados através do refluxo desses géis com diferentes concentrações dos respectivos ácidos. O crescimento dos cristais é devido a

um mecanismo de dissolução e reprecipitação, conhecido como *Ripening de Ostwald* [94]. Na Tabela 1 encontram-se relacionados alguns sólidos que apresentam uma estrutura lamelar do tipo  $\alpha$  envolvendo ânions hidrogenofosfato e hidrogenoarsenato de metais tetravalentes [15].

Tabela 1. Materiais lamelares com estrutura do tipo  $\alpha$

Material	Fórmula	Distancia interlamelar (Å)
Fosfato de Zircônio	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56
Fosfato de Titânio	$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56
Fosfato de Háfênio	$Hf(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,56
Fosfato de Germânio	$Ge(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,60
Fosfato de Estanho	$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,76
Fosfato de Chumbo	$Pb(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7,80
Arsenato de Titânio	$Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$	7,77
Arsenato de Zircônio	$Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$	7,78
Arsenato de Estanho	$Sn(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$	7,80

Dos materiais descritos na Tabela 1, o  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , também denominado  $\alpha$ -ZrP, é o mais estudado.

#### 1.4. O $\alpha$ - Fosfato de Zircônio (IV) - $\alpha$ -ZrP

Os fosfatos de zircônio (IV) têm sido tema de pesquisas extensivas nos últimos anos, devido seu desempenho como catalisadores ou suportes catalíticos, nos fenômenos de troca iônica, reações de intercalação e condutividade iônica. Nos principais estudos realizados,

constatou-se que a maioria das abordagens referiam-se aos métodos de preparação e as propriedades de troca-iônica e intercalação, como decorrência das peculiaridades estruturais desses sólidos [16-28].

A adição de um sal solúvel de Zr(IV) ao ácido fosfórico, resulta na precipitação de um gel amorfo de composição e propriedades variadas. Entretanto, compostos cristalinos podem ser preparados através do refluxo desses géis em ácido fosfórico, como comentamos no item anterior. O crescimento dos cristais é devido a um mecanismo de dissolução e reprecipitação, conhecido como *Ripening de Ostwald*. Pela variação da concentração do ácido e do tempo de refluxo tais materiais podem ser preparados com diferentes graus de cristalinidade. Assim, é possível preparar fosfatos de zircônio(IV) como géis, em estágios intermediários de cristalinidade e como sólidos altamente cristalinos. Todos eles apresentam propriedades de troca iônica, que variam em função da cristalinidade. Os compostos cristalinos podem ser obtidos como sólidos lamelares de dois tipos: O  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  com espaço interlamelar de 7,6 Å e o  $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$  com espaço interlamelar de 12 Å, usualmente denominados  $\alpha$ -ZrP e  $\gamma$ -ZrP, respectivamente [16-19].

Dos materiais citados, o  $\alpha$ -ZrP é o mais estudado sendo sua estrutura cristalina primeiramente proposta por Clearfield e Smith [29], através de estudos de difração de raios-X (Figura 5). Em trabalho posterior, Albertson e colaboradores determinaram a posição dos átomos de hidrogênio através da técnica de difração de nêutrons [30]. O  $\alpha$ -ZrP, cristaliza no sistema monoclinico, com os seguintes parâmetros de cela unitária:  $a = 9,060$  Å;  $b = 5,297$  Å;  $c = 15,414$  Å e  $\beta = 101,71^\circ$ . Nos primeiros estudos acreditou-se que o grupo espacial desses sólidos fosse o  $P2_1/c$ , mas após estudos intensivos dos dados obtidos num difratômetro automatizado, o grupo espacial foi convenientemente refinado para  $P2_1/n$  [16].

A composição química do  $\alpha$ -ZrP cristalino, é caracterizada por uma razão  $P/Zr = 2$ , que leva a um composto estequiométrico formulado como  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , apresentando estrutura lamelar. Cada lamela do  $\alpha$ -ZrP é formada por átomos de zircônio num plano e ligados aos grupos fosfatos. Três oxigênios de cada fosfato tetraédrico estão ligados a três átomos de zircônio, de modo que cada átomo de zircônio está octaédricamente coordenado a seis oxigênios de seis grupos fosfatos distintos. O quarto oxigênio de cada grupo fosfato liga-se a um próton, que pode ser trocado por uma variedade de cátions, principalmente metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição divalentes. Após a troca iônica, geralmente, ocorre uma expansão do espaço interlamelar para acomodar os íons e as moléculas de água [31].

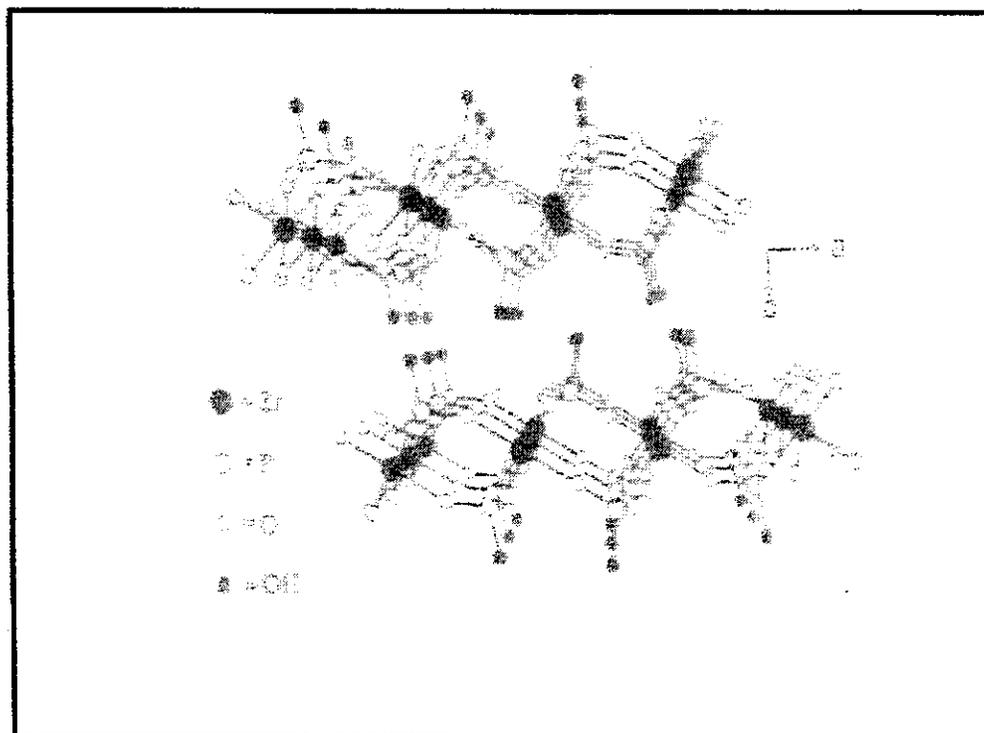


Figura 5. Estrutura idealizada do  $\alpha$ -fosfato de zircônio [30]

A troca iônica é uma das principais aplicações do  $\alpha$ -ZrP, dado que esses materiais possuem resistência ao calor, à radiação, às soluções oxidantes e ácidas, sendo por isso mais eficientes que as resinas e os zeólitos que apresentam baixa resistência térmica e são susceptíveis ao ataque químico [32]. A dependência da propriedade de troca-iônica com a cristalinidade mostra-se bastante evidente se considerarmos a seletividade que os referidos fosfatos apresentam [33]:

- i) não-cristalinos ( $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ );
- ii) semicristalinos ( $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+$ );
- iii) cristalinos ( $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ ).

Do ponto de vista termodinâmico da troca-iônica, a variação da energia livre vai tornando-se mais positiva à medida que o retículo cristalino vai tornando-se mais organizado, indicando que os sólidos cristalinos são menos favoráveis para a troca-iônica [34].

O empacotamento das lamelas do  $\alpha$ -ZrP cria pequenas cavidades, tipo zeolíticas, uma para cada átomo de zircônio, de acordo com a ilustração da Figura 6. Tais cavidades são interconectadas por janelas com tamanho máximo de 2,62 Å, no sólido cristalino [35]. Diante disso, íons de diâmetro superiores a esse valor têm dificuldade de se difundir através da estrutura do  $\alpha$ -ZrP, devido ao impedimento estérico, sendo necessário o fornecimento de energia adicional, por exemplo, pelo aumento do pH da solução externa. Essa adição de energia promove o afastamento dos planos lamelares, permitindo que cátions grandes, tais como  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$ , possam ser trocados [36].

No que diz respeito às propriedades catalíticas, tais compostos têm despertado grande interesse devido a sua estabilidade térmica e química, além da possibilidade de estabelecer relações entre as propriedades texturais e estrutura cristalina. A presença de compostos

pilarizados ou intercalados como metais de transição, modifica significativamente as propriedades catalíticas promovendo um melhor desempenho desses compostos em muitos processos [37-44].

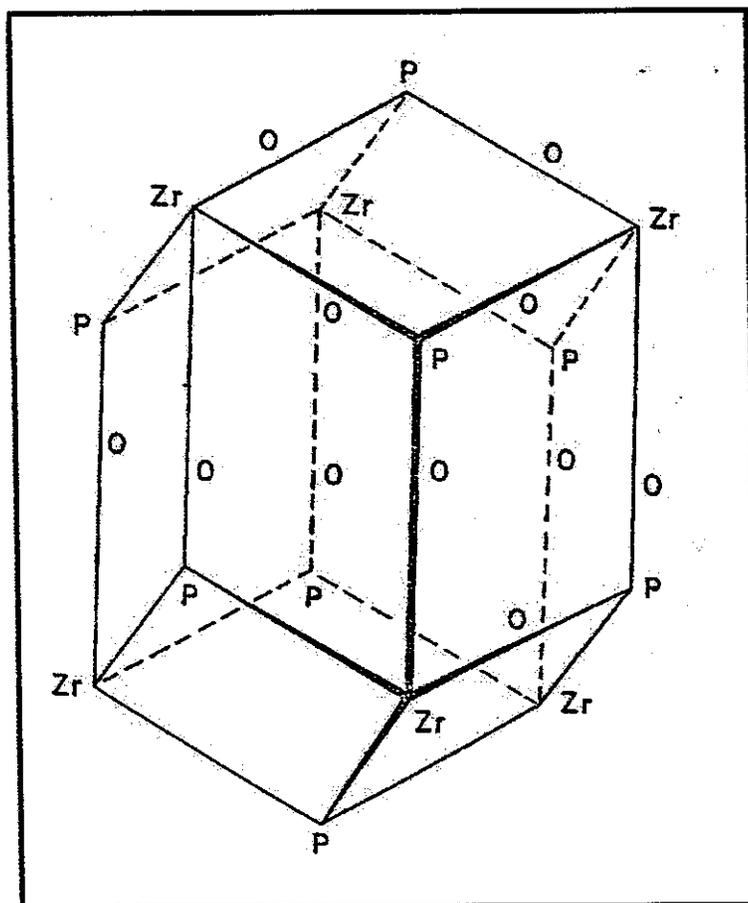


Figura 6. Esquema ilustrativo da cavidade formada por duas lamelas adjacentes no  $\alpha$ -ZrP [36].

### 1.5. Propriedades Catalíticas do $\alpha$ - ZrP

Como foi visto, o  $\alpha$  - ZrP apresenta uma elevada estabilidade térmica. A condensação dos grupos P-OH, presentes na região interlamelar, ocorre em torno de 200-450 °C , dependendo da cristalinidade do material. Por outro lado à condensação dos grupos P-OH

superficiais ocorre a temperaturas mais elevadas como consequência, tal material pode atuar como catalisador ácido à média temperatura e tem sido testado para catalisar reações que necessitam de sítios ácidos tais como isomerização, desidratação e hidrogenação [31]. Os prótons associados aos grupos P-OH podem ser trocados por íons metálicos de transição e os fosfatos trocados podem ser empregados como catalisadores para reações de desidrogenação oxidativa e oxidação [5].

As propriedades catalíticas dos fosfatos de zircônio variam com a relação P/Zr, cristalinidade, fases presentes sob as condições reacionais e natureza dos sítios ativos. Porém, poucos estudos são ainda reportados na literatura com relação às propriedades catalíticas desses materiais. A seguir abordaremos os principais processos e estudos nos quais o  $\alpha$  - ZrP atua como catalisador.

### 1.5.1. Desidratação de Álcoois

Como os fosfatos de zircônio são sólidos ácidos, a natureza dos sítios ácidos superficiais é uma propriedade fundamental, para explicar o comportamento catalítico desses materiais, em reações de desidratação.

Devido à acidez superficial,  $\alpha$  - ZrP começou a ser investigado como catalisador para reações de desidratação de álcoois. Entretanto, nos primeiros estudos estes materiais não foram bem caracterizados e os primeiros resultados podem ser considerados como preliminares e qualitativos [37].

Clearfield e Thakur [41], foram os pioneiros na descrição detalhada da caracterização e avaliação catalítica do  $\alpha$  - ZrP. Eles investigaram o desempenho catalítico de três amostras de  $\alpha$  - ZrP com diferentes cristalinidades na reação de desidratação do ciclohexanol. Os resultados

obtidos indicaram, que as amostras estudadas apresentaram diferentes atividades catalíticas, as quais foram associadas a área superficial específica, acidez e mudanças estruturais na temperatura de reação.

### 1.5.2. Reações de Hidrogenação

A aplicação de  $\alpha$ -ZrP, trocados com metais de transição, como catalisador para reações de hidrogenação, foi investigada por alguns autores [37]. As reações são conduzidas em temperaturas próximas a 150 °C em diferentes pressões de hidrogênio.

A Metil-isobutil-cetona é um importante solvente industrial, usualmente preparado partindo da acetona num processo em três etapas. A síntese em apenas uma etapa foi conduzida utilizando  $\alpha$ -ZrP gel contendo 0,5% de Pd como catalisador [46]. O gel foi impregnado com PdCl<sub>2</sub>, seco e tratado com hidrogênio a 400 °C por oito horas. A reação foi conduzida a 140 °C e o catalisador apresentou uma conversão de 47 % e seletividade de 97 %.

### 1.5.3. Reações de Isomerização

Segawa et al. [42] investigaram as propriedades ácidas do  $\alpha$  - ZrP nas reações de isomerização do ciclopropano e do buteno. Foi observado que os sólidos mais ativos foram aqueles tratados termicamente a 500 °C. Os autores atribuíram esse comportamento à formação de grupos pirofosfato entre as lamelas. Como a superfície ainda continha grupos P-OH, estes foram considerados os sítios ácidos para a reação. Contudo, estes sítios ácidos foram intensificados pela ação do pirofosfato, que atraiu elétrons dos grupos P-OH superficiais incrementando, assim, a acidez dos mesmos.

#### 1.5.4. Reações de Desidrogenação

Clearfield investigou a utilização do  $\alpha$ -ZrP trocado com Cu(II) na reação de desidrogenação oxidativa do cicloexeno para benzeno. A energia de ativação foi de 11,7 kcal/mol para a formação do benzeno e a descrição dos possíveis mecanismos para a reação foi apresentada [46].

Emig e Hofman, estabeleceram que o  $\alpha$ -ZrP pode ser um catalisador alternativo para a reação de desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para estireno conduzida a 450 °C. O desempenho catalítico foi atribuído à estrutura do material, à distribuição de tamanho de poros e aos sítios ácidos superficiais (grupos P-OH) [47].

Gryaznova et al., investigaram a atuação do  $\alpha$ -ZrP misturado com zeólita -X trocada com Cu (catalisador típico da reação), na reação de desidrogenação oxidativa do metanol. Concluíram que o sistema avaliado foi mais ativo que os componentes individuais [48].

A desidrogenação seletiva do ciclohexeno para benzeno, usando  $\alpha$ -ZrP trocado com Pd como catalisador, foi avaliada por Borade, Zhang e Clearfield [49]. Concluiu-se que o pré-tratamento do catalisador foi uma importante etapa na determinação da atividade catalítica. Tal sistema apresentou melhor desempenho catalítico que o  $\alpha$ -ZrP trocado com cobre.

#### 1.5.5. Reações de Oxidação

Cheng e Clearfield avaliaram o desempenho catalítico de  $\alpha$ -ZrP trocado com Ag na oxidação catalítica do etileno. Observaram que o desempenho catalítico do material estava diretamente relacionado com a área superficial específica e com o tamanho das partículas de Ag metálica. O melhor desempenho catalítico foi obtido com as amostras contendo partículas de prata com 48 nm dispersas no fosfato altamente cristalino [50, 51].

Iwamoto, et al. investigaram a oxidação catalítica do propeno utilizando  $\alpha$  - ZrP trocados com íons de metais de transição [ Mn(II), Co(II), Cu(II) e Zn(II) ]. De acordo com os resultados obtidos, eles concluíram que o desempenho catalítico dos íons metálicos trocados no  $\alpha$  - ZrP , foi superior àqueles obtidos para os óxidos metálicos correspondentes [52].

### 1.5.6. Trabalhos mais Recentes Envolvendo $\alpha$ - ZrP como Catalisador

Robles-Mérida et al. investigaram a atuação de catalisadores do tipo, Ni, Mo e Ni-Mo, suportados em alumina pilarizada em  $\alpha$ -fosfato de zircônio na reação de hidrodessulfurização (HDS). Os catalisadores exibiram estabilidade no desempenho e foram bastantes estáveis nas condições experimentais utilizadas. O sistema Ni-Mo apresentou o melhor desempenho catalítico que foi atribuído a uma maior dispersão da fase ativa [53].

Mecanismos para desidratação de cicloexanol e metilcicloexanol catalisadas por  $\alpha$ -fosfato de zircônio, foram investigados por alguns autores [54-56]. Os resultados indicaram que a desidratação do cicloexanol envolve apenas reações via a formação de carbocátion, enquanto a desidratação do metilcicloexanol além da reação via carbocátion envolve, simultaneamente, outras reações paralelas.

O  $\alpha$ -fosfato de zircônio foi avaliado como matriz hospedeira para intercalar óxidos de Cr, Al/Cr e Ga/Cr na sua estrutura. O objetivo do estudo foi a obtenção de catalisadores suportados com alta dispersão da fase ativa. Os materiais obtidos foram testados na reação de desidrogenação oxidativa do eteno e os resultados indicaram que todos os catalisadores testados foram ativos. O melhor desempenho foi apresentado pelos materiais contendo óxidos de Ga/Cr [57].

As propriedades estruturais e superficiais do  $\alpha$ -fosfato de zircônio foram também avaliadas em função da rota de síntese utilizada. Foram sintetizados materiais via processo sol-gel e por mistura mecânica. Os diferentes sólidos obtidos foram avaliados na reação de isomerização do hexano. Os resultados indicaram que os fosfatos obtidos via mistura mecânica foram mais ativos que aqueles sintetizados pela rota sol-gel. Tal comportamento foi atribuído à maior acidez apresentada pelos materiais sintetizados por mistura mecânica [58].

A desidrogenação oxidativa do etilbenzeno para estireno foi avaliada utilizando  $\alpha$ -fosfato de zircônio com diferentes cristalinidades [59]. Os resultados indicaram que a atividade catalítica das amostras estava diretamente associada à quantidade de sítios ácidos na superfície dos sólidos. Os materiais amorfos e semicristalinos apresentaram melhor desempenho que os materiais altamente cristalinos. Os sólidos amorfos apresentaram-se inconvenientes devido à instabilidade térmica na temperatura de reação. Todos os materiais investigados apresentaram seletividade de 90%.

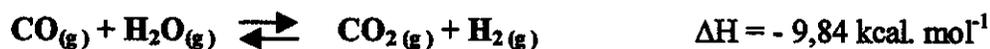
O  $\alpha$ -fosfato de zircônio foi avaliado como catalisador em reações de desidratação de carboidratos, devido à presença de sítios ácidos em sua superfície [60]. Os materiais testados apresentaram bom desempenho catalítico que foi relacionado à natureza dos diferentes sítios ácidos presentes nas amostras.

A síntese de dimetiletilamina foi avaliada utilizando  $\alpha$ -fosfato de zircônio como catalisador. Neste trabalho estudou-se a influência dos parâmetros reacionais (temperatura, tempo de contato e gás de arraste) e a otimização desses parâmetros [61].

A desidrogenação oxidativa do propano foi avaliada em fosfato de zircônio intercalado com Cr(III). Os catalisadores apresentaram boa performance catalítica, que variou com a temperatura de calcinação do sólido [63].

### 1.6. Conversão de Monóxido a Dióxido de Carbono

A oxidação catalítica de monóxido de carbono com vapor d'água, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio [63-65]:



é reversível, moderadamente exotérmica e constitui uma etapa importante em muitos processos industriais, em particular na síntese da amônia e na geração de hidrogênio de alta pureza, que destina-se às unidades de hidrodessulfurização (HDS) de nafta, processos de hidrogenação, diesel e querosene de aviação (QAV) [63-65].

A produção de hidrogênio ocorre normalmente através da reforma de hidrocarbonetos, um processo em que é produzida uma mistura de hidrogênio e óxidos de carbono. Em muitas aplicações industriais essa mistura não é adequada, como por exemplo, na produção de amônia, na qual o teor de óxidos de carbono deve ser muito baixo, para evitar a desativação do catalisador. Dessa forma, a conversão de monóxido a dióxido de carbono é empregada no processo para reduzir o nível de monóxido de carbono que atua como veneno para o catalisador da síntese da amônia a um custo relativamente baixo, além de maximizar a quantidade de hidrogênio para a reação.

Para se obter conversões economicamente viáveis, a reação é conduzida industrialmente em duas etapas. A primeira ocorre na faixa de 350 a 420°C, sob condições cinéticas favoráveis e é conhecida como reação de HTS (High Temperature Shift), enquanto a outra, chamada de reação de LTS (Low Temperature Shift), ocorre a temperaturas inferiores a 250°C [66, 67].

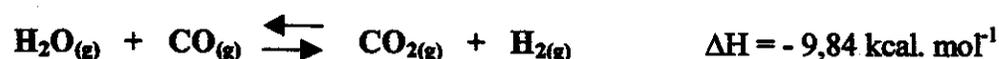
Atualmente, dois tipos de sistemas catalíticos são usados com mais freqüência na indústria [68-71]:

- (i) Sólidos à base de ferro, conhecidos por catalisadores de HTS, que operam em temperaturas superiores a 350°C;
- (ii) Sólidos à base de cobre, denominados catalisadores de LTS. Operam no intervalo de 180 a 250°C e em baixas concentrações de monóxido de carbono. São constituídos principalmente por óxidos de cobre e de zinco suportados em alumina .

Na prática industrial, os catalisadores de HTS são usados na conversão de teores elevados de monóxido de carbono, fazendo diminuir sua concentração até cerca de 2 a 3%. Por outro lado, os catalisadores de LTS são utilizados em teores baixos de monóxido de carbono reduzindo-os a uma concentração ao redor de 0,25% [67].

### 1.6.1. Considerações Termodinâmicas e cinéticas

A reação de monóxido de carbono com vapor d' água é moderadamente exotérmica:



a constante de equilíbrio  $K_p$  para a referida reação, diminui com o aumento da temperatura, e altas conversões são favorecidas em temperaturas baixas. Num intervalo de 315 - 480°C, o valor de  $K_p$  pode ser calculado pelo uso da equação [67]:

$$k_p = \exp [ ( 4577,8 / T ) - 4,33 ]$$

Onde a temperatura (T) é expressa em graus Kelvin. A posição de equilíbrio não é afetada pela pressão. Como esperado, adições de quantidades de vapor acima da estequiométrica aumenta a conversão. Sob condições adiabáticas, a conversão em um único leito de catalisador é

termodinamicamente limitada. Com o decorrer da reação o calor aumenta a temperatura da reação e, então, a conversão é restringida [67-73].

De acordo com a lei de Arrhenius, a velocidade da reação aumenta com a temperatura:

$$k_r = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

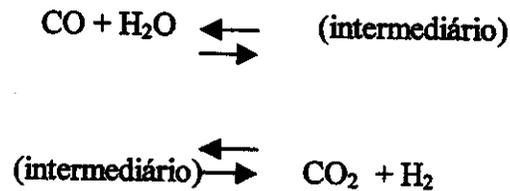
assim, o aumento de temperatura ao longo do processo eleva a velocidade de reação [73].

Em plantas industriais, a reação é conduzida em temperaturas elevadas (370 - 400°C), o que faz com que os níveis de monóxido de carbono, na saída do leito, estejam na faixa de 2 - 4% , que são os valores aceitáveis.

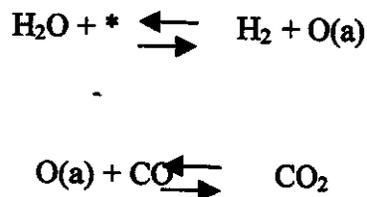
A limitação do equilíbrio termodinâmico na reação pode ser reduzida, bem como um aperfeiçoamento importante na conversão do monóxido de carbono, pode ser obtido pelo uso de dois leitos catalíticos: o segundo operando em temperaturas menores (cerca de 200°C). Os catalisadores convencionais à base de ferro, não são suficientemente ativos para tal operação à baixa temperatura, contudo aqueles à base de cobre o são e, quando usados, a concentração de monóxido de carbono (na saída) diminui para 0,1 - 0,3%, que compensa o investimento realizado [73].

### 1.6.2. Conversão de Monóxido a Dióxido de Carbono: Uma Visão Mecanística

Dois tipos de mecanismos foram propostos para a reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono, utilizando vários catalisadores: o associativo e o regenerativo [74]. No mecanismo associativo um complexo superficial é formado, sendo denominado intermediário de reação:



No regenerativo ou mecanismo redox, os reagentes separadamente oxidam ou reduzem a superfície do catalisador:



a espécie O(a) pode ser o oxigênio reticular, presente nos catalisadores a base de óxidos ou oxigênio adsorvido, nos catalisadores metálicos.

Evidências experimentais indicam que o processo catalítico pode ser conduzido por qualquer um dos mecanismos descritos, dependendo do catalisador utilizado e das condições reacionais [75].

### 1.6.3. Reação de HTS (High Temperature Shift)

Em plantas industriais, a reação de HTS ocorre sobre um leito catalítico de óxido de ferro contendo 5-10 % de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que age como promotor textural na prevenção da sinterização à altas temperaturas. Recentemente, o cobre foi incluído na formulação desse sólido, produzindo sistemas mais ativos e seletivos [76-84].

Os catalisadores comerciais possuem uma série de vantagens como baixo custo, estabilidade térmica e resistência a venenos, comumente presentes no gás de alimentação. São

comercializados na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), são estáveis sob condições atmosféricas, e são reduzidos no próprio reator, para dar origem à magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que é a fase ativa. No processo de redução é requerido um controle cuidadoso para que a melhor performance catalítica seja alcançada. Normalmente utiliza-se vapor e o gás de processo, constituído por uma mistura de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio, além de traços de metano e argônio, oriundos da reforma a vapor de gás natural ou de nafta de petróleo. Durante essa reação, o catalisador não deve ser exposto ao hidrogênio, na ausência de vapor, para evitar a formação do ferro metálico, que pode catalisar reações indesejáveis, como a produção de hidrocarbonetos. Caso isto ocorra pode levar a uma diminuição da seletividade e à desativação do catalisador, além de causar danos ao reator, devido ao alto caráter exotérmico da reação. Em plantas industriais, a redução é controlada pela injeção de grandes quantidades de vapor d'água ao sistema reacional que, todavia, leva a um aumento dos custos de produção, gerando a necessidade de se desenvolver outros sistemas que possam operar, sem sofrer redução, em presença de menor quantidade de vapor [85,86].

Ao longo da sua vida útil, os catalisadores de HTS apresentam um decréscimo de atividade catalítica, atribuído à perda de área superficial específica [87]. Isto exige aumentos periódicos da temperatura do reator, de modo a manter as taxas de conversão em níveis comercialmente aceitáveis. Tal desativação torna-se mais acentuada com o aumento da temperatura, ao longo da reação. Por conseguinte, é desejável o desenvolvimento de novos sistemas que apresentem maior resistência à sinterização [88].

#### 1.6.4. Operação com razão vapor/gás de processo muito baixa

As plantas de HTS foram projetadas para operar com quantidades de vapor muito superiores àquela necessária para a reação, porém esta prática, leva a um aumento dos custos de operação. Por outro lado, o uso da razão de vapor muito baixa traz graves consequências para operação, uma vez que, pode acarretar a formação do ferro metálico que viabiliza a reação de metanação e também a formação de carbono via desproporcionamento do monóxido de carbono. Este fato gera a necessidade de se obter catalisadores alternativos, que possam operar em condições mais severas de processo, baixo conteúdo de vapor e que não sofram o processo de redução [77].

## **Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho faz parte da linha de pesquisa “Compostos Lamelares e Química de Intercalação” do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES). O estudo de materiais lamelares e sua química de intercalação encontram-se em constante desenvolvimento, constituindo-se num campo de pesquisa promissor em Química do Estado Sólido. Dentro dessa perspectiva, o objeto desta Tese foi a síntese, caracterização e avaliação do desempenho catalítico de  $\alpha$ -fosfato de zircônio(IV) intercalados com Cu(II) ou Pt(II).

### **2.2. Objetivos Específicos**

- (i) Estudar o efeito da cristalinidade nas propriedades do  $\alpha$ - Fosfato de Zircônio(IV);
- (ii) Desenvolver metodologia adequada para intercalar íons Cu(II) e Pt(II) na estrutura do  $\alpha$ - Fosfato de Zircônio(IV), visando sua aplicação como catalisador na reação de HTS;
- (iii) Caracterizar detalhadamente os diferentes fosfatos sintetizados;
- (iv) Estudar o comportamento térmico dos referidos materiais;
- (v) Avaliar o desempenho catalítico sob o ponto de vista da transição:

Desordem  $\longrightarrow$  Ordem

- (vi) Comparar o desempenho catalítico dos fosfatos intercalados com Cu(II) com aqueles intercalados com Pt(II).

## Capítulo III

### *Parte Experimental*

#### 3.1. Preparação das amostras

As amostras foram obtidas via processo sol-gel não-hidrolítico, reagindo-se uma solução 0,5 mol/L de oxicloreto de zircônio(IV) (Merck-P.A) com ácido fosfórico concentrado (Merck-P.A). O gel formado permaneceu no meio reacional por 24 horas, depois foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até à eliminação dos íons cloretos (pH em torno de 4). O material obtido foi refluxado durante 48 horas em soluções 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 7,5 mol/L de ácido fosfórico. Após o refluxo, o sólido foi isolado por centrifugação e lavado com água deionizada até pH em torno de 4. Em seguida o material foi seco à 35 °C até à obtenção de massa constante [88-91]. Os diferentes fosfatos obtidos foram designados: ZrP Gel , ZrP (0.5:48) , ZrP(1.0:48) , ZrP(2.0:48) , ZrP(3.0:48) e ZrP(7.5:48). Os códigos das amostras estão relacionados com a concentração do ácido fosfórico utilizada e com o tempo de refluxo do gel . Considerando, ZrP (X:Y) :

**X = concentração do ácido fosfórico utilizado**

**Y = tempo de refluxo do gel em horas**

Com os produtos da etapa anterior foram realizados experimentos de troca iônica, nos quais os fosfatos obtidos foram intercalados com  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$ .

Na troca iônica com o cobre (II) considerou-se uma troca total, nesse processo o sólido foi submetido ao refluxo por 24 horas, numa solução aquosa de acetato de cobre (II) 0,1M (Merck-P.A).

Na troca com a platina(II) considerou-se uma taxa de troca-iônica que fornecesse 0,5 % de platina ao material. Os fosfatos ficaram sob agitação durante 48 horas com uma solução 0,1 mol/L de cloreto de tetraamin platina (Merck-P.A).

### 3.1.1. Tratamento Térmico

#### Aquecimento em atmosfera inerte

As amostras puras e trocadas com cobre (II) ou platina (II) , foram aquecidas sob fluxo de nitrogênio numa mufla com programação de temperatura (VULCAN<sup>TM</sup> 3-350). Os materiais (cerca de 2g) foram acondicionados numa cela de quartzo e aquecidos a 500°C durante duas horas, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de 100 mL/min.

#### Aquecimento em atmosfera redutora

Os fosfatos trocados com cobre (II) ou Platina (II) foram aquecidos sob fluxo de uma mistura redutora (10% de CO, 10% de CO<sub>2</sub>, 20% de N<sub>2</sub> e 60% de H<sub>2</sub>) numa mufla com programação de temperatura (VULCAN<sup>TM</sup> 3-350). Os materiais (cerca de 2g) foram acondicionados numa cela de quartzo e aquecidos a 500°C durante uma hora, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de 40 mL/min.

## 3.2. Caracterização Física das Amostras

### 3.2.1. Difração de raios-X

As medidas de difratometria de raios-X, das amostras em pó, foram realizadas num aparelho Shimadzu, modelo XD3A, composto de um goniômetro modelo VG-108 R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40, utilizando a radiação CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel. Foram usadas as seguintes condições na obtenção dos difratogramas: voltagem 35 kV, corrente

25 mA e varredura de 2°/min. A preparação das amostras consistiu na aplicação de uma camada compacta do pó sobre um porta-amostra de alumínio.

### 3.2.2. Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho foram obtidos num espectrômetro com transformada de Fourier marca Bomem MB-series, na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 acumulações e métodos de amostragem em suspensão de Nujol, entre janelas de KBr.

### 3.2.3. Espectroscopia Raman

Na obtenção dos espectros Raman, utilizou-se o equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope, System 3000, acoplado a um microscópio óptico com resolução de 1,5  $\mu\text{m}$  e laser de He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). A amostragem foi feita depositando-se o pó sobre uma lâmina de vidro.

### 3.2.4. Área Superficial Específica (BET)

As áreas superficiais foram medidas num equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. Os experimentos foram conduzidos usando-se uma massa de aproximadamente 0,5 g. As amostras foram acondicionadas numa cela de quartzo e aquecidas em atmosfera de nitrogênio numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 160° C durante 75 minutos. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura N<sub>2</sub>/He 30%.

### 3.2.5. Análise Térmica

As medidas de Análise Térmica (DSC e TG) foram realizadas em equipamentos Shimadzu DSC 50 e TG 50. Uma massa de aproximadamente 20 mg da amostra em pó foi acondicionada num porta-amostra de alumina e as medidas foram conduzidas em atmosfera de

argônio (100 mL/min) e taxas de aquecimento de 5 °C/min numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, para as medidas de TG e, de 25 a 600 °C, para as medidas de DSC .

### 3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um equipamento MEV Jeol JSM T-300. As amostras foram metalizadas com carbono, utilizando um metalizador Bal-Tec MED 020. Na preparação das amostras, o pó foi cuidadosamente depositado sobre fita adesiva dupla face fixada num porta amostra de carbono, na forma de uma fina camada.

### 3.2.7. Espectroscopia de Absorção de Raios- X (EXAFS, XANES)

As medidas foram realizadas na estação XAFS-1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em modo transmissão usando-se as radiações  $K\alpha$  do cobre, para um conjunto de amostras representativas dos fosfatos trocados com cobre  $ZrP(1:48)Cu$ ,  $ZrP(1:48)CuI$  e  $ZrP(1:48)CuR$  e para os padrões  $Cu_2O$ ,  $CuO$  e Cobre metálico

### 3.2.8. Redução Termoprogramada (TPR)

A redução termoprogramada consiste na redução de um sólido por um gás à medida que a temperatura é aumentada linearmente. As informações são obtidas a partir do consumo de gás, em determinados valores de temperatura. Em função da sua versatilidade e sensibilidade, a partir do perfil de TPR de um material é possível obter as seguintes informações:

- (i) identificar impurezas em baixa concentração ou dopantes;
- (ii) formação de ligas;
- (iii) interações metal/suporte;
- (iv) análise da influência de tratamentos térmicos.

Com o objetivo de obter os perfis de redução dos sólidos, foram realizados experimentos de redução termoprogramada, utilizando-se um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. As análises foram conduzidas utilizando-se aproximadamente 35 mg da amostra e monitorando-se o consumo de hidrogênio de uma mistura 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10° C/min.

### 3.2.9. Quimissorção por pulsos de Hidrogênio

Com o objetivo de determinar a dispersão da platina nos fosfatos trocados com este metal, foram realizadas análises de quimissorção de hidrogênio, utilizando-se um equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900 Analyser. As análises foram realizadas observando as seguintes etapas:

- ativação da amostra sob fluxo de nitrogênio (30 mL/min) a 150 °C, por 1 hora;
- resfriamento sob fluxo do mesmo gás até a temperatura ambiente;
- redução da temperatura ambiente até 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de uma mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 5% (40 mL/min), mantendo o sistema nessas condições, por 2 h;
- resfriamento até a temperatura ambiente sob fluxo de nitrogênio;
- medida de quimissorção de pulso de hidrogênio, usando uma mistura 5% de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>;
- Realização de uma calibração prévia com hidrogênio puro para a determinação do volume do “loop”, que neste caso foi igual a 0,051 mL.

### 3.2.10. Avaliação da Atividade Catalítica

A planta de bancada utilizada nas medidas de atividade catalítica está ilustrada na Figura 7. Nestes experimentos, utilizou-se um teste microcatalítico, com reator de leito fixo operando a

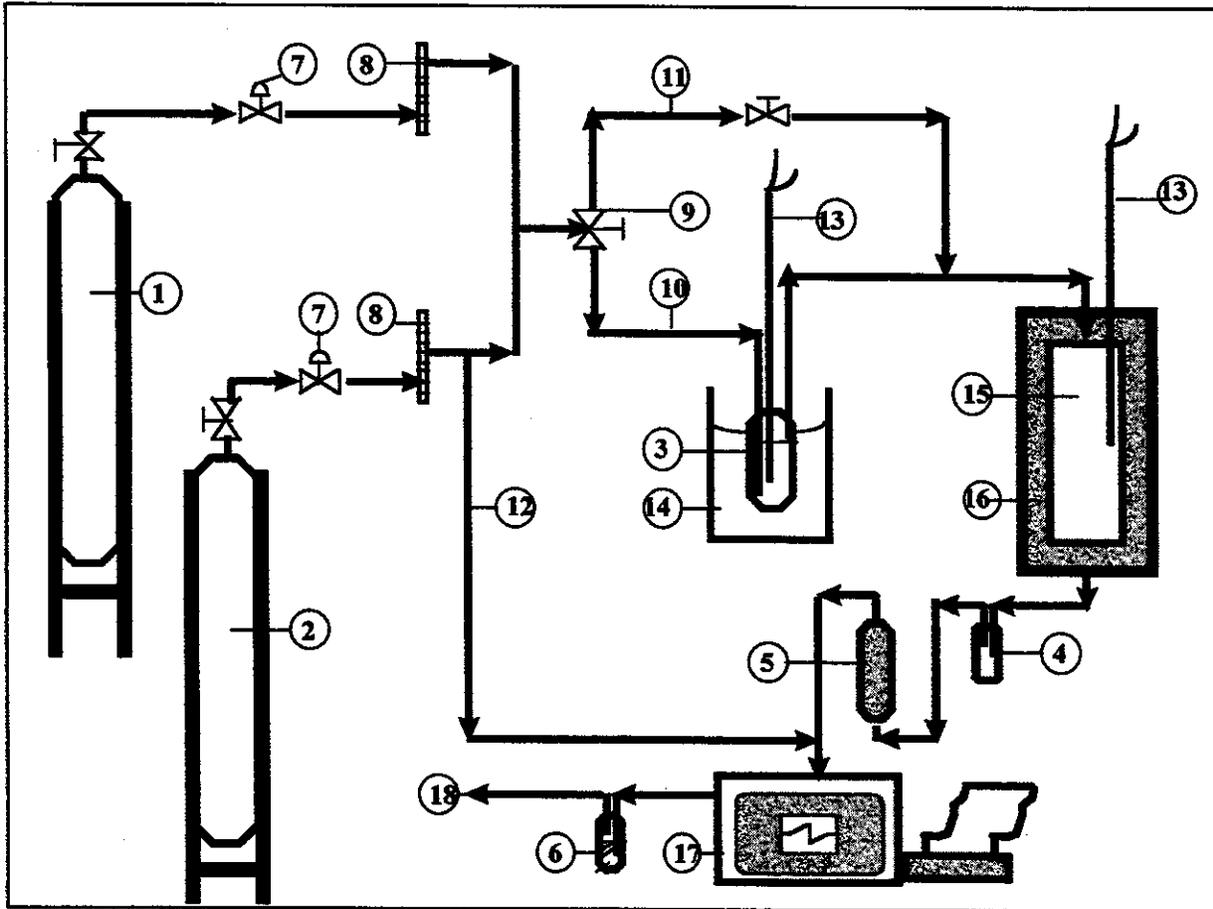


Figura 7- Esquema ilustrativo do teste catalítico utilizado nos experimentos

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1 - CILINDRO DE NITROGÊNIO          | 10 - LINHA DE TRANSMISSÃO               |
| 2 - CILINDRO DE GÁS DE PROCESSO     | 11 - LINHA DE "BY PASS"<br>DO SATURADOR |
| 3 - SATURADOR                       | 12 - LINHA DE "BY PASS"<br>DO REATOR    |
| 4 - TRAP                            | 13 - TERMOPAR                           |
| 5 - DESSECANTE (LEITO DE SÍLICA)    | 14 - BANHO TERMOSTÁTICO                 |
| 6 - FRASCO BORBULHADOR              | 15 - REATOR                             |
| 7 - VÁLVULA CONTROLADORA DE PRESSÃO | 16 - FORNO                              |
| 8 - ROTÂMETRO                       | 17 - CROMATÓGRAFO                       |
| 9 - VÁLVULA DE TRÊS VIAS            | 18 - SAÍDA                              |

370°C, 1 atm e vazão de alimentação de 40 mL/min. Usou-se uma massa de catalisador de 0,15 g e razão molar vapor/gás igual a 0,2, valor este muito menor que aquele usado nos processos industriais (0,6). O gás de processo utilizado constitui-se de uma mistura de 10% CO, 10% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub> e 60% de H<sub>2</sub>, que possui uma composição próxima àquela usada nas plantas comerciais.

Na medida da atividade catalítica, o gás de processo foi enviado ao saturador, contendo água. O vapor d'água produzido foi então arrastado pelo gás e, conduzido a um reator de leito fixo, de aço inox com diâmetro interno (1,0 cm) e comprimento (3,0 cm), operando a 370°C e 1 atm. Os efluentes foram alimentados a um cromatógrafo CG 35 com detetor de condutividade térmica, acoplado em linha passando previamente por um "trap" contendo ácido sulfúrico 75% (para retirar possíveis traços de água que tenham condensado na saída do reator) e, em seguida, por um frasco contendo sílica para garantir a retirada total da água. Na análise cromatográfica dos efluentes foram utilizadas colunas contendo peneira molecular 13X e porapak-Q. Para confirmar que, nas condições do experimento não havia limitações difusionais, foram realizados alguns testes com os materiais mais ativos, variando-se a massa do catalisador usada e a vazão de alimentação, de acordo com as condições descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições experimentais utilizadas nos testes de limitações difusionais.

<b>Teste</b>	<b>Massa de Catalisador (g)</b>	<b>Vazão do Gás de Processo (mL/min)</b>
<b>1</b>	0,1500	40
<b>2</b>	0,3000	80
<b>3</b>	0,0750	20

### **3.3. Caracterização Química : Determinação dos teores de Zr, P, Cu e Pt.**

#### **3.3.1. Abertura das Amostras**

Pesou-se 100 mg da amostra e transferiu-se para um béquer de teflon, adicionou-se 10 mL de água destilada e 10 gotas de HF (Merck-P.A). A solução obtida após a abertura da amostra, foi diluída a 100 mL, em balão de polipropileno, com água destilada. A partir desta solução foram realizadas as análises descritas nos itens 3.3.2 e 3.3.3.

#### **3.3.2. Determinação do teor de zircônio**

O teor de zircônio foi determinado por gravimetria utilizando o método do cupferron [92]. Nesse procedimento, uma alíquota de 50 mL da solução descrita no item 3.3.1, foi transferida para um béquer de 250 ml de teflon, onde adicionou-se 50 mL de uma solução 20% de  $H_2SO_4$  (Merck-P.A). Em seguida, adicionou-se 17 mL de uma solução 5% de cupferron (Merck-P.A), lentamente e sob forte agitação. Formou-se instantaneamente um precipitado fino, que foi coagulando após a adição de 10 mL da solução de cupferron. O precipitado formado foi lavado por decantação, com 60 mL de uma solução 0,1% de cupferron e, em seguida, filtrado e lavado com mais 120 mL da mesma solução. O precipitado foi calcinado a  $ZrO_2$  em cadinho de platina, na temperatura de  $950^\circ C$ , até peso constante.

#### **3.3.3. Determinação do teor de fósforo**

O teor de fósforo foi determinado por espectrofotometria, utilizando o método do fosfomolibdato [93]. Nesse procedimento, uma alíquota de 5 mL da solução descrita no item 3.3.1., foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL. Em seguida adicionou-se 20 mL da solução de molibdato de amônio (Alquima-P.A) e 50 mL de acetona (Merck-P.A), completando-se o volume com água destilada. A adição de acetona promove o aparecimento de uma coloração

amarela, cuja intensidade de absorção foi medida em 352 nm, contra um branco, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A curva de calibração foi construída a partir de alíquotas de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 mL da solução padrão de fosfato (25 ppm em P). As medidas de absorbância foram realizadas num espectrofotômetro UV-visível HITACHI modelo U-2000.

#### **3.3.4. Determinação do teor de cobre**

O teor de cobre foi determinado por absorção atômica num equipamento Perkin Elmer 306. Nessa análise, 0,05 g da amostra foi transferida para um béquer de teflon e dissolvida com 10 mL de água destilada e 10 gotas de HF. Após a abertura, a amostra solubilizada foi transferida para um balão de 200 mL e completou-se o volume com HCl 1% (Merck-P.A). A curva padrão foi construída a partir de alíquotas de 10, 20, 30, 40 e 50 mL de uma solução padrão de cobre (25 ppm em cobre).

#### **3.3.5. Determinação do teor de platina**

A platina foi quantificada por fluorescência de raios-X (FRX), utilizando-se o método dos parâmetros fundamentais. As medidas foram realizadas utilizando-se um aparelho marca Tracor mod. Spectrace 5000.

Os tratamentos térmicos em atmosfera inerte e redutora, área superficial específica (BET), redução termoprogramada (TPR), quimissorção por pulsos de hidrogênio e os experimentos de atividade catalítica, foram realizados nas dependências do Grupo de Estudos em Cinética e Catálise (GECCAT) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, sob coordenação da Prof. Dra. Maria do Carmo Rangel.

## Capítulo IV

### *Resultados e Discussão*

#### 4.1. Caracterização das Matrizes Hospedeiras de $\alpha$ -Fosfatos de Zircônio (IV)

##### 4.1.1. Difração de Raios-X

A partir dos difratogramas de raios-X, apresentados na Figura 8, foi possível observar que o refluxo do gel com soluções de ácido fosfórico com diferentes concentrações, deu origem a materiais com cristalinidades distintas. À medida que se aumentou a concentração da solução de ácido fosfórico, houve uma evolução da organização da estrutura lamelar desses fosfatos, indicando que nesse processo ocorreu a transição:

Não-cristalino  $\longrightarrow$  Semicristalino

o ordenamento à média e longa distância, evidenciados pelos difratogramas de raios-X, é devido a um mecanismo de dissolução e reprecipitação conhecido como "Ripening de Ostwald". De acordo com esse mecanismo, partículas pequenas e altamente solúveis crescem em tamanho e decrescem em número. O crescimento cessa quando a diferença de solubilidade entre as partículas menores e maiores torna-se desprezível. No material estudado, admite-se uma constante dissolução/ reprecipitação do gel no meio reacional pela ação do ácido fosfórico. O processo de dissolução ocorreria a partir da formação de um complexo entre o metal (IV) e os grupos fosfato do ácido fosfórico, os quais atuariam como um ligante bidentado (apenas dois dos seus átomos de oxigênio estariam envolvidos em ligações com o metal), promovendo a quebra das lamelas em unidades menores. Concomitantemente, ocorreria a reprecipitação com o crescimento e maior ordenamento das partículas. Esse efeito foi acompanhado pela aplicação da

Lei de Scherrer, que fornece uma estimativa do tamanho dos cristalitos a partir de dados de difração de raios-X. Na Tabela 3 estão apresentados os valores estimados do tamanho dos cristalitos para as amostras semicristalinas [94]. Os resultados sugerem o aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento da concentração do ácido fosfórico utilizado no refluxo do gel.

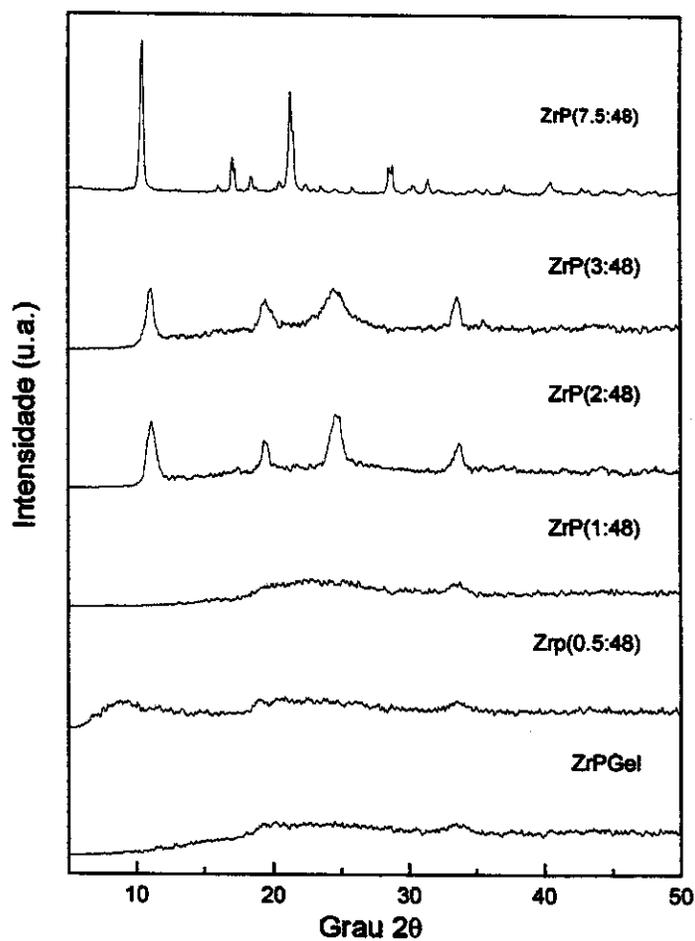


Figura 8. Difratomogramas de raios-X das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) originais.

Tabela 3. Estimativa do tamanho dos cristalitos para as amostras: ZrP (2:48), ZrP (3:48) e ZrP (7,5:48)

AMOSTRA	DB (Å)
ZrP (2:48)	87
ZrP (3:48)	133
ZrP (7,5:48)	266

Equação de Scherrer:  $DB = K\lambda/Bd \cos\theta$

Onde: DB= diâmetro médio dos cristalitos

-  $K = 0.90$

Bd= largura à 1/2 altura (2 $\theta$ ) em rd

$\lambda$ =comprimento de onda da radiação

A distância interplanar "d", obtida a partir da posição do pico referente à reflexão dos planos (001) foi de 7,79 Å, em concordância com aqueles obtidos por Clearfield e Stynes [90] para amostras em estágios intermediários de cristalinidade, nas quais o valor de "d" variou entre 7,6 a 7,8 Å. Essa reflexão está associada com a distância interlamelar, indicativo da organização das lamelas na direção C. A Figura 9 ilustra a orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.

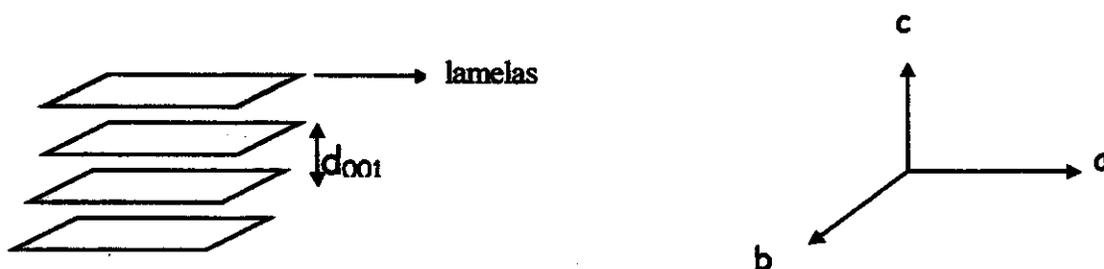


Figura 9. Ilustração da orientação das lamelas em relação aos eixos a, b e c.

A partir dos difratogramas dos fosfatos de zircônio tratados termicamente em atmosfera inerte, Figura 10, observou-se que nas amostras semicristalinas, a distância interlamelar referente à reflexão dos planos (001) passou de 7,79 Å para 6,36 Å com o tratamento térmico. A distância interlamelar de 6,36 Å pode estar relacionada à formação de uma fase pirofosfato com estrutura lamelar.

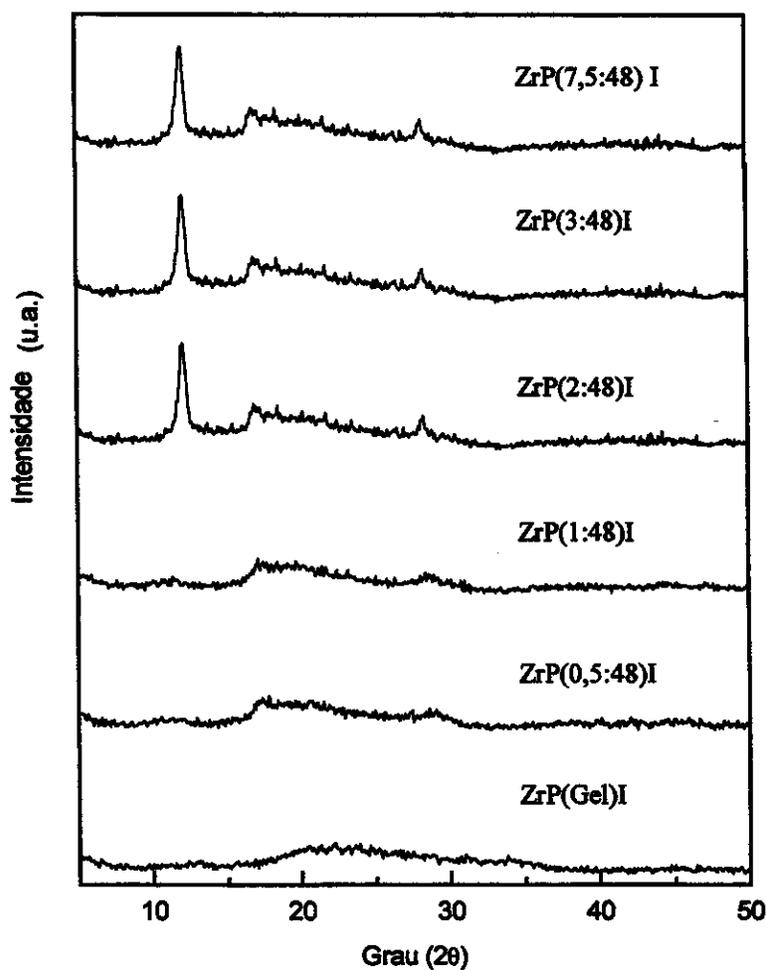


Figura 10. Difratogramas de raios-X das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) aquecidas em atmosfera inerte.

Com o aquecimento, é possível que tenha ocorrido a condensação dos grupos fosfatos levando inicialmente à formação do pirofosfato lamelar com estrutura semelhante aos fosfatos de partida [95]. Uma estrutura idealizada para essa fase é apresentada na Figura 11. O valor de 6,10 Å, correspondente à primeira reflexão no difratograma de raios-X, é devido a distância entre dois planos adjacentes na direção do empilhamento. É conhecido que a distância entre o plano médio dos átomos de zircônio e o plano médio do átomo de fósforo pertencente aos grupos POH de uma mesma lamela no  $ZrH(PO_4)_2 \cdot H_2O$  é 1,64 Å e que a distância entre os átomos de fósforo nos grupos P-O-P é estimada em 2,96 Å, quando o ângulo da ligação P-O-P é igual a  $180^\circ$ . Dessa maneira, se a estrutura das lamelas permanece praticamente inalterada, a distância interlamelar no  $\alpha$ - $ZrP_2O_7$  lamelar pode ser descrita como  $(1,64 \times 2 + 2,96) = 6,16\text{Å}$ , que é muito próximo ao valor experimental observado [95].

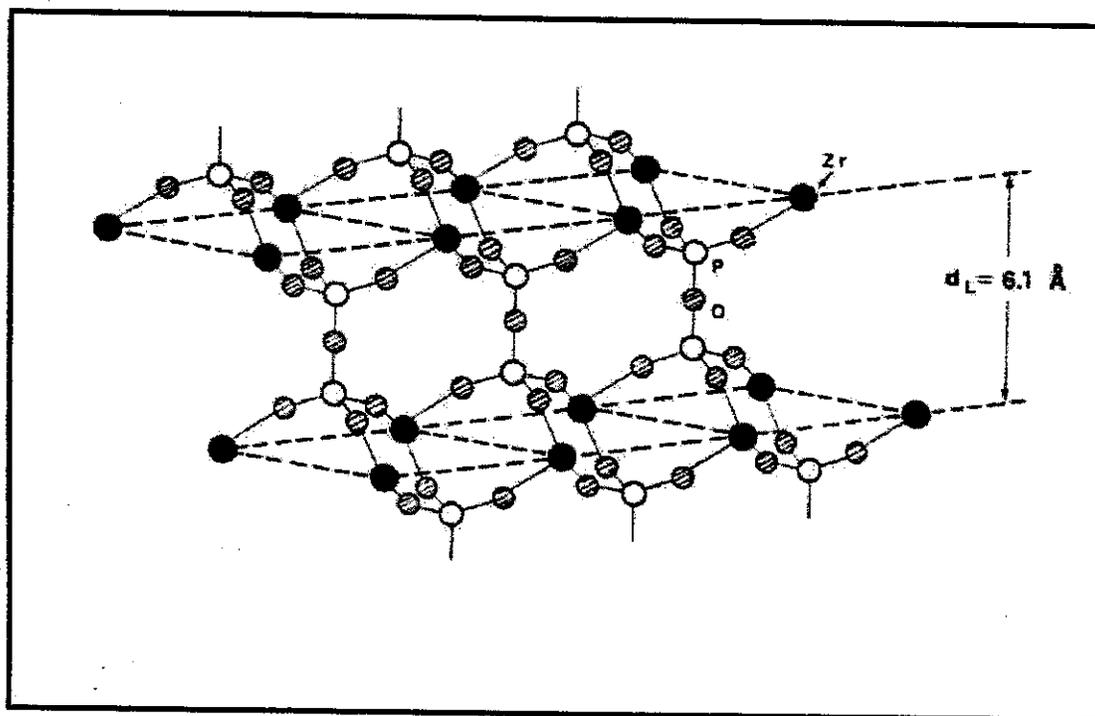


Figura 11. Estrutura idealizada da fase pirofosfato lamelar.

#### 4.1.2. Análise Química Elementar

De acordo com os dados da Tabela 4, observou-se que os fosfatos de zircônio não-cristalinos apresentaram uma relação P/Zr inferior a 2, que é a relação estequiométrica, enquanto que nas amostras semicristalinas esse valor foi próximo do estequiométrico. Tais resultados indicam que foram obtidos materiais com estequiometrias distintas:

- Materiais com relação  $P/Zr \cong 2$  corresponderiam à fórmula  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ .
- Materiais com relação P/Zr desviando da relação estequiométrica (variando entre 1,53 e 1,58). Tais fases poderiam ser descritas por um hidroxifosfato do tipo  $Zr(OH)_{2x} (HPO_4)_{2-x} \cdot nH_2O$ , com n variando entre 0 e 1,5 concordando com dados da literatura [96].

Tabela 4. Teores de fósforo, zircônio e relação fósforo zircônio para as amostras preparadas nesta tese

AMOSTRA	% P ± 0,02	% Zr ± 0,04	P/Zr
ZrP Gel	16,00	30,96	1,53
ZrP (0,5:48)	16,48	30,94	1,56
ZrP (1:48)	16,70	31,12	1,58
ZrP (2:48)	18,78	28,63	1,93
ZrP (3:48)	18,90	28,45	1,97
ZrP (7,5:48)	19,15	28,18	2,06

#### 4.1.3. Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A evolução da organização da estrutura lamelar, dos fosfatos de zircônio sintetizados, foi também acompanhada por alterações significativas na organização à curta distância em consequência da organização das moléculas de água reticular no interior das lamelas (Figura 12).

As atribuições tentativas dos espectros obtidos para esses materiais, foram baseadas em informações já reportadas na literatura [97-104].

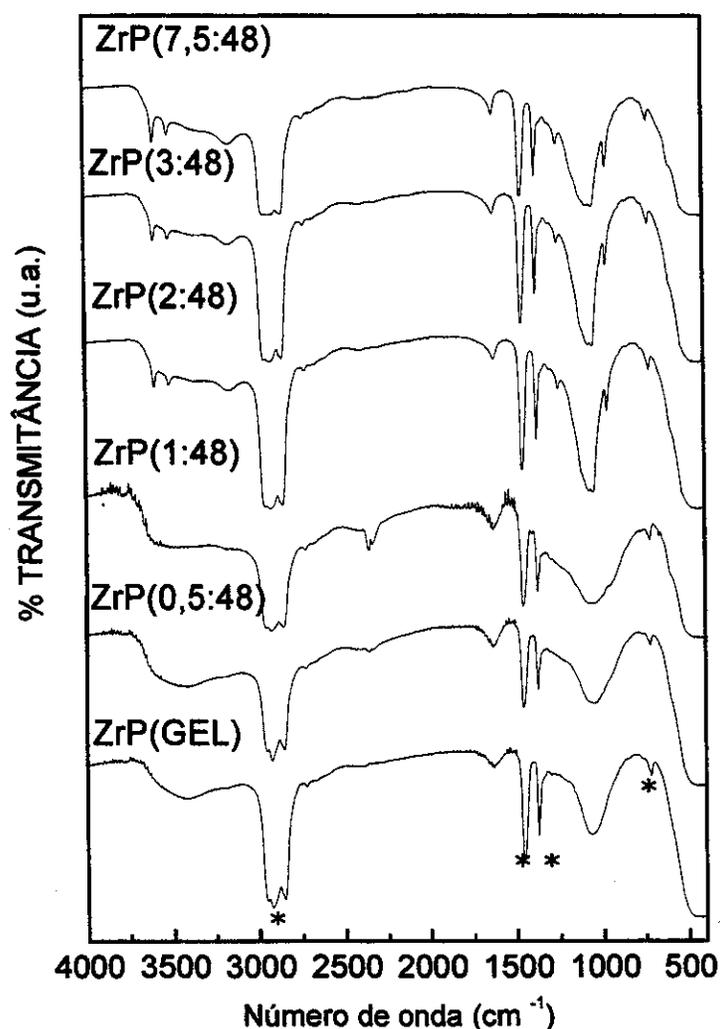


Figura 12. Espectros Infravermelho das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) originais. A bandas assinaladas com (\*) correspondem ao dispersante Nujol.

A partir dos espectros infravermelho na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  ilustrados na Figura 12, notou-se que os materiais não-cristalinos apresentaram uma banda larga e intensa entre 3150 e 3700  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuída aos modos de estiramentos (O-H) das moléculas de água de hidratação. A largura da banda é característica de sistemas contendo ligações de hidrogênio, nos quais as moléculas de água encontram-se perturbadas por interações  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{HPO}_4^{2-}$  e/ou  $\text{H}_2\text{O} - \text{HPO}_4$  [105]. Os fosfatos semicristalinos evidenciaram três bandas, 3590, 3510 e 3150  $\text{cm}^{-1}$ . A definição dessas bandas indica que as moléculas de água estão localizadas em sítios cristalográficos definidos, sendo fracamente perturbadas por ligações de hidrogênio. O ombro centrado em 2950  $\text{cm}^{-1}$ , apresentado por todas as amostras, pode se associado ao estiramento (O-H) de moléculas de água ligadas aos grupos fosfatos. A banda situada em 1640  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação (H-O-H) das moléculas de água de hidratação.

Mudanças na forma e números de onda das bandas evidenciadas nos espectros infravermelho, sugerem uma organização a curta distância nos sólidos sintetizados, corroborando os resultados de difração de raios-X que evidenciaram a evolução na ordem a média e longa distância com o aumento da concentração de ácido fosfórico, sugerindo que essa variável de síntese promoveu uma transição do tipo desordem-ordem.

As moléculas de água possuem três modos fundamentais de vibração, estiramentos O-H simétricos ( $\nu_1$ ,  $\nu_{\text{sim}}$ ) e assimétricos ( $\nu_3$ ,  $\nu_{\text{assim}}$ ), além da deformação H-O-H ( $\nu_2$ ,  $\delta$ ), todos ativos no infravermelho. Os modos de vibração descritos estão ilustrados na Figura 13.

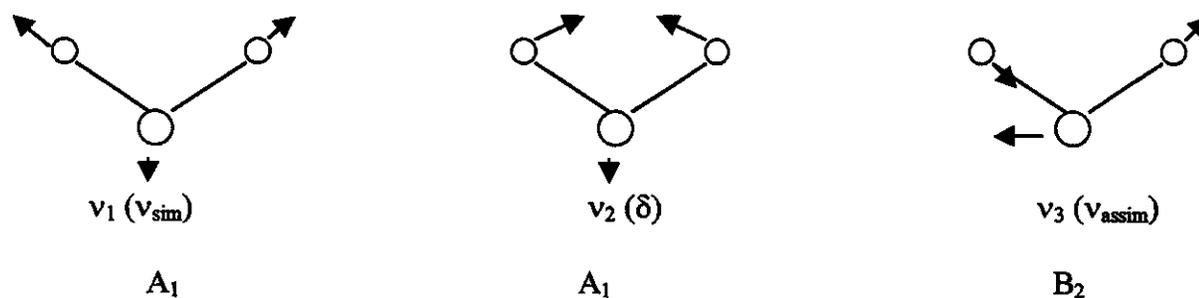


Figura 13. Ilustração dos modos vibracionais da molécula de água.

A quantidade de água, revelada pelas bandas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (estiramentos O-H) e em  $1640\text{ cm}^{-1}$  (deformação H-O-H), decresce com o aumento da cristalinidade. Tais resultados são corroborados pelas medidas de análise termogravimétrica que serão discutidas mais adiante.

De acordo com os espectros no infravermelho dos fosfatos aquecidos em atmosfera inerte, Figura 14, notou-se a ausência das bandas situadas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  associadas aos modos de estiramento OH e, em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à deformação H-O-H característicos da molécula de água, indicando que os fosfatos foram completamente desidratados durante o tratamento térmico. Na região de estiramentos P-O ( $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ), observou-se em geral bandas largas e mal definidas indicando que o aquecimento promoveu a desorganização da estrutura desses fosfatos. No caso da amostra ZrP(7,5:48), temos o aparecimento de uma banda em aproximadamente  $930\text{ cm}^{-1}$ , típico de formação do pirofosfato.

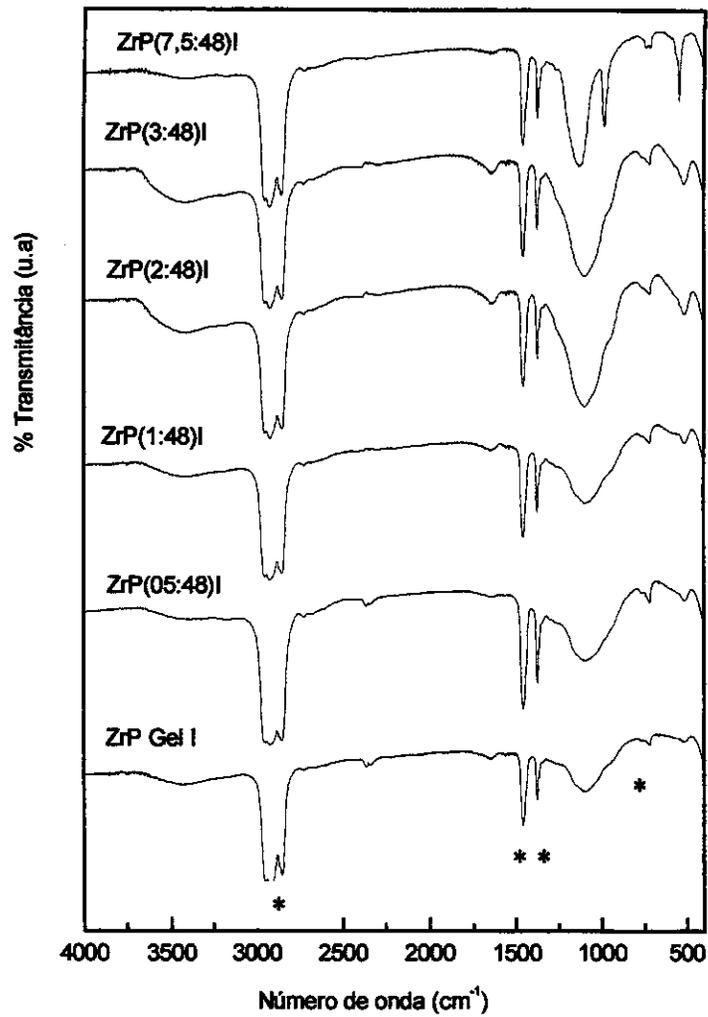


Figura 14. Espectros Infravermelho das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) aquecidas em atmosfera inerte. As bandas assinaladas com (\*) correspondem ao dispersante Nujol.

#### 4.1.4. Espectroscopia Raman

A partir dos espectros Raman, foi possível obter informações sobre os modos vibracionais externos (vibração da rede) analisando-se a região compreendida entre 100 e 300  $\text{cm}^{-1}$  e informações sobre os modos vibracionais internos, analisando-se a região entre 300-1400  $\text{cm}^{-1}$  onde são esperados os associados aos ânions hidrogenofosfatos (Figura 15).

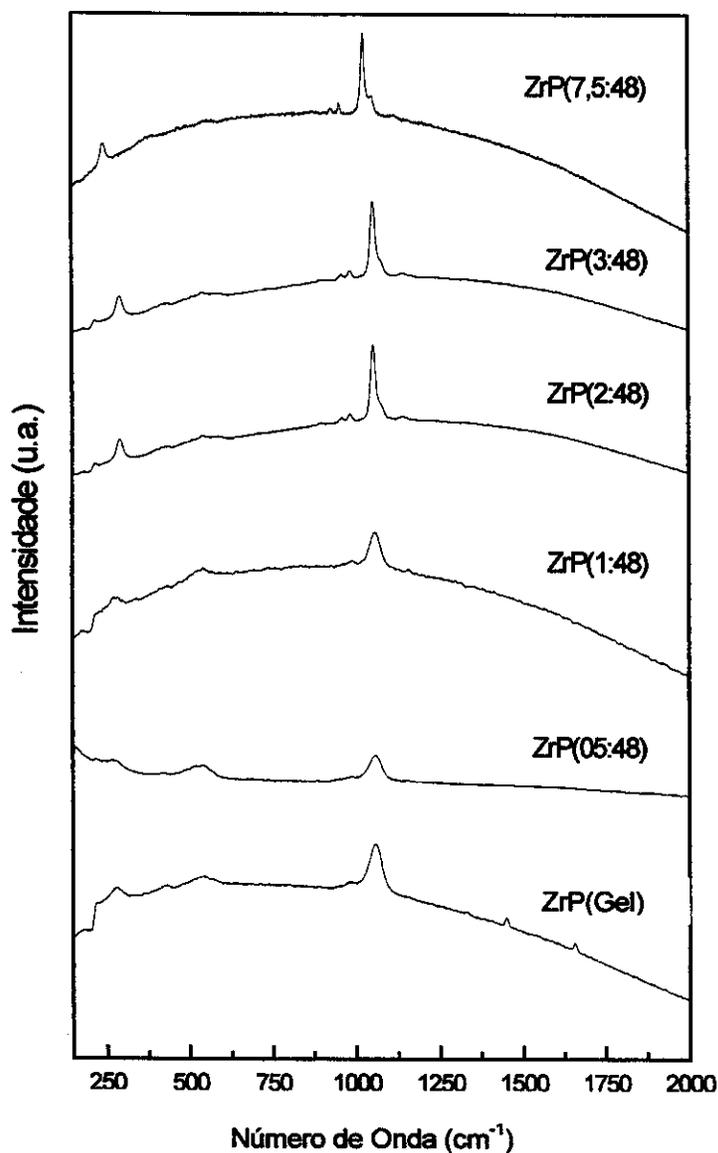


Figura 15. Espectros Raman das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) Originais.

De acordo com os espectros Raman dos fosfatos originais ilustrados na Figura 15, notou-se em todas as amostras uma banda na região de estiramentos P-O ( $1150-1000\text{ cm}^{-1}$ ) centrada em  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda foi tornando-se mais fina e intensa nas amostras submetidas ao refluxo com soluções mais concentradas de ácido fosfórico, confirmando os resultados de difração de raios-X, que indicaram a evolução da organização na estrutura desses materiais. Pôde-se observar, ainda, que os materiais semicristalinos apresentaram uma banda na região de  $100\text{ a }300\text{ cm}^{-1}$  (modos externos de vibração) centrada em  $283\text{ cm}^{-1}$ , indicando o ordenamento estrutural do retículo cristalino desses materiais.

#### 4.1.5. Análise Termogravimétrica (TG)

As Figuras 16(a) e 16(b), apresentam os resultados de análise termogravimétrica obtidos para os fosfatos de zircônio não-cristalinos e semicristalinos respectivamente. Foram escolhidas duas amostras representativas, referentes a cada conjunto de fosfatos, para ilustrarem o comportamento térmico obtido através da análise termogravimétrica.

De acordo com a Figura 16(a), referente aos fosfatos de zircônio não-cristalinos, notou-se duas regiões de perda de massa. A primeira no intervalo de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ , com uma porcentagem de perda de massa em torno de 11% , associada à saída de um mol de água de acordo com a reação:



a segunda num intervalo de temperatura de  $530^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$ , resultante da condensação dos grupos hidrogenofosfatos para formarem pirofosfato de acordo com a reação:



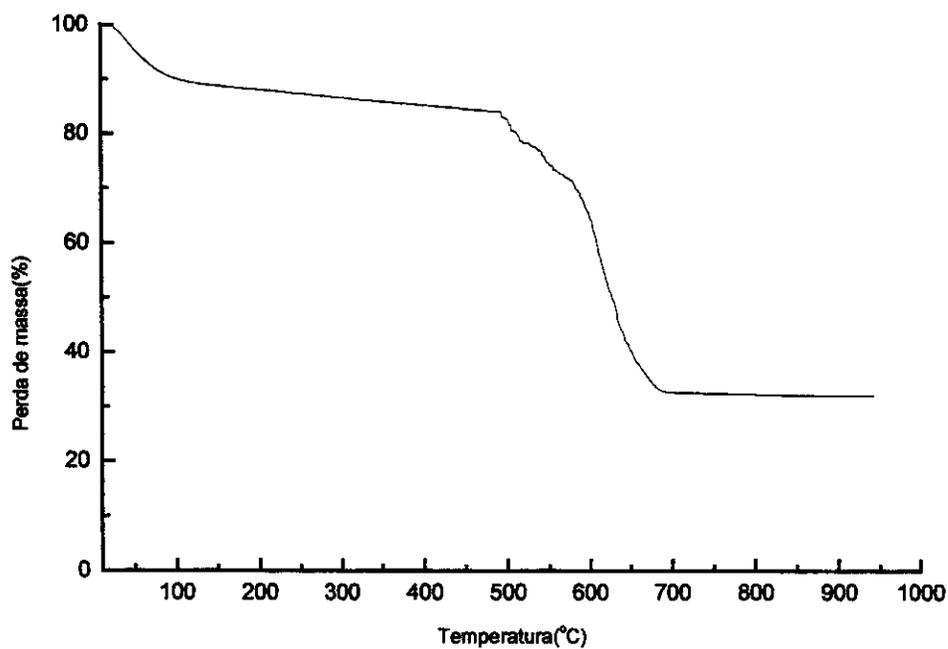


Figura 16(a)- Curva TG da amostra ZrP(0,5:48) representativa dos fosfatos de zircônio não-cristalinos

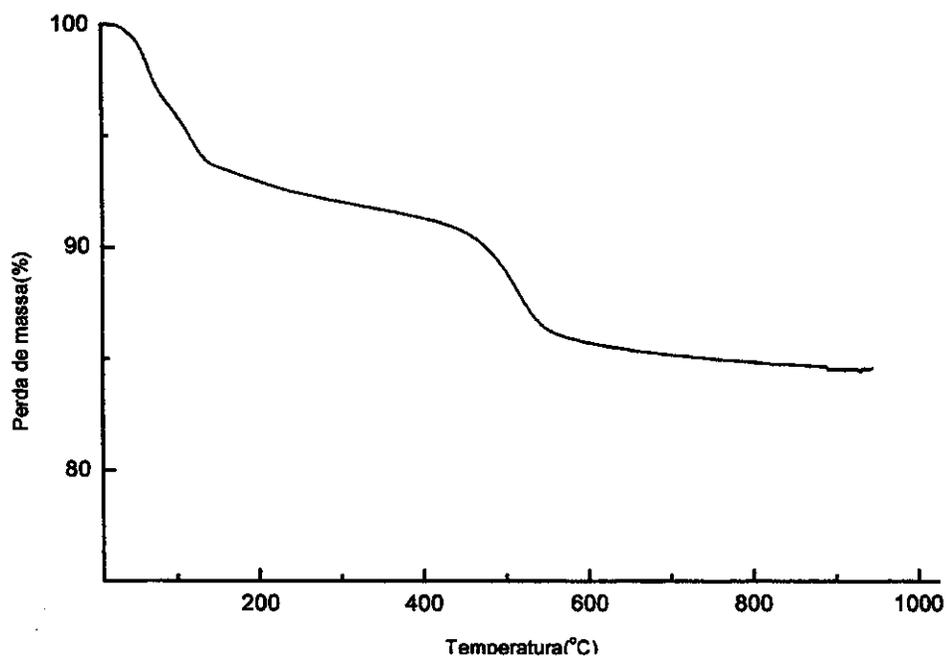


Figura 16(b)- Curva TG da amostra ZrP(3:48) representativa dos fosfatos de zircônio semicristalinos.

A Figura 16(b) ilustra o resultado de análise termogravimétrica referente aos fosfatos de zircônio semicristalinos. Foi observada uma perda de massa na faixa de temperatura de 25 a 400°C, referente à saída de um mol de água. Em torno de 500°C, observou-se a perda de um segundo mol de água. Tal perda de água é resultado da condensação dos grupos monohidrogênio fosfatos para formar pirofosfato lamelar.

Apesar dos valores de perda de massa das amostras não-cristalinas e semicristalinas serem muito próximos, pode ser observado que os eventos nos últimos são mais bem definidos.

#### 4.1.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

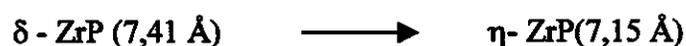
As curvas de DSC para os fosfatos de zircônio originais, ilustradas na Figura 17, evidenciaram diferenças no comportamento térmico entre os materiais não-cristalinos e os semicristalinos. Essas diferenças são bem conhecidas e podem ser resumidas como a seguir [1]:

- i) Os sólidos não-cristalinos exibiram um pico endotérmico largo devido a perda de água em torno de 165°C, a intensidade deste pico depende da quantidade de água do gel.
- ii) No caso dos sólidos semicristalinos, foram observados três picos endotérmicos numa faixa de 100 a 250°C.

- O primeiro com um máximo em torno de 150°C, está associado a transição de fase:



- O segundo pico endotérmico com um máximo em aproximadamente 190°C e é devido à perda de um mol de água.
- E, finalmente o terceiro pico endotérmico com um máximo em torno de 230°C, em que a fase  $\delta$  é convertida na fase  $\eta$ :



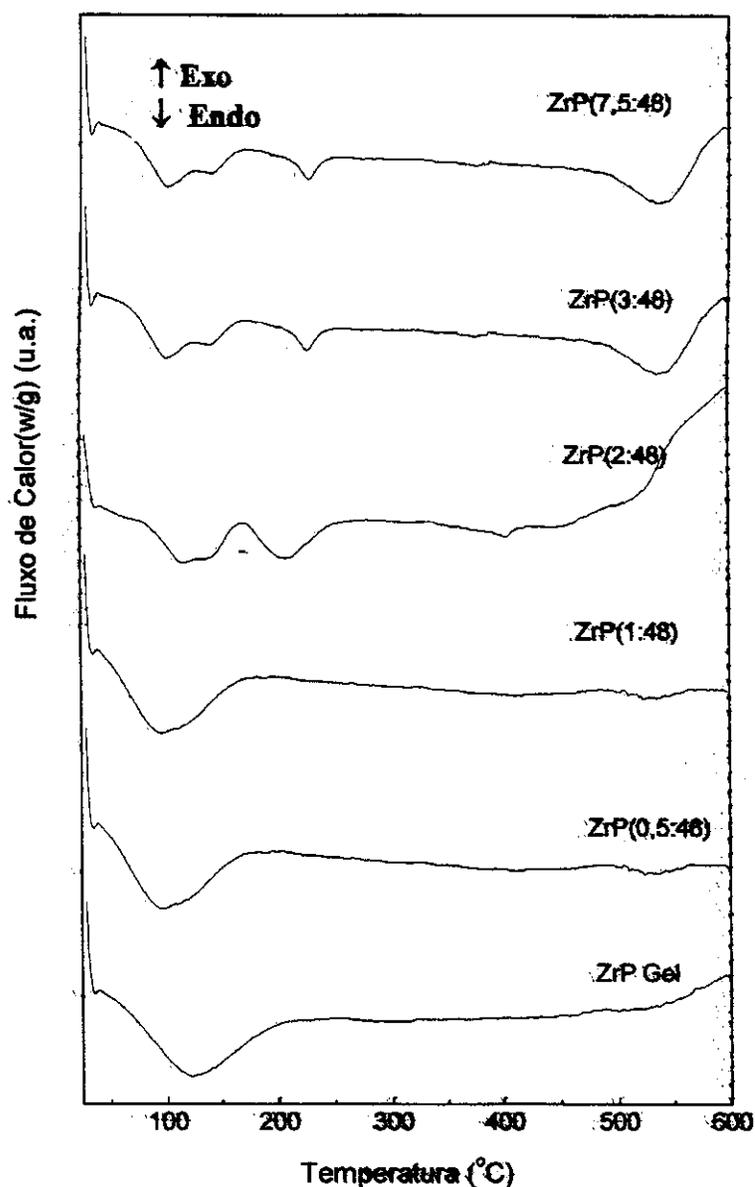


Figura 17. Curvas de DSC das matrizes hospedeiras de  $\alpha$ - fosfatos de zircônio (IV) Originais.

Notou-se ainda a presença de um pico endotérmico em torno de 500 °C na amostra ZrP(3:48) e 545 °C para a amostra ZrP(7,5:48), os quais estão associados à condensação dos grupos monohidrogênio fosfatos com formação do pirofosfato lamelar.

As diferenças na intensidade e posição dos picos endotérmicos abaixo de 300 °C são devidas às velocidades nas quais a água de hidratação é perdida. Nas amostras semicristalinas, a

remoção da água na região de 100-150 °C ocorre depois da formação da fase  $\delta$ . Tal mudança de fase,  $\delta$  - ZrP (7,41 Å), ocorre primeiro pois a molécula de água tem dificuldade de ser liberada do retículo. A transição de fase,  $\alpha$ -ZrP (7,56 Å)  $\rightleftharpoons$   $\delta$  - ZrP (7,41 Å), só é reversível antes da desidratação. Após a saída de um mol de água da composição  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ocorre um impedimento estérico que dificulta a difusão da água na região interlamelar da fase desidratada. A transformação  $\delta$  - ZrP (7,41 Å)  $\rightleftharpoons$   $\eta$ - ZrP(7,15 Å), é reversível com  $\Delta H = 1,71$  Kcal.mol<sup>-1</sup> [16].

#### 4.1.7. Área Superficial Específica

Os resultados das áreas superficiais específicas determinadas pelo método BET, são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Área superficial específica dos fosfatos de zircônio originais.

AMOSTRA	Área (m <sup>2</sup> /g) $\pm$ 0,2
ZrP Gel	0,40
ZrP (0,5:48)	2,2
ZrP (1:48)	2,0
ZrP (2:48)	1,2
ZrP (3:48)	7,3
ZrP (7,5:48)	17,0

Os sólidos sintetizados apresentaram valores de área relativamente baixos, variando na faixa de 0,5 a 17 m<sup>2</sup>/g, valores estes típicos para os  $\alpha$ -fosfatos de zircônio [31]. Apesar dos baixos valores de área específica, tais materiais são catalisadores comprovadamente eficientes em diversas reações, pois apresentam a vantagem de possuir ampla superfície interna, graças à estrutura lamelar, que favorece a difusão e acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador.

#### 4.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas para os diferentes fosfatos sintetizados, evidenciaram morfologias distintas que variaram com a cristalinidade. Nas Figuras 18(a) a 18(c) estão ilustradas as micrografias das amostras ZrP(1:48), ZrP(2:48) e ZrP(7,5:48) respectivamente, as quais são representativas da transição:

Não-cristalino → Semicristalino

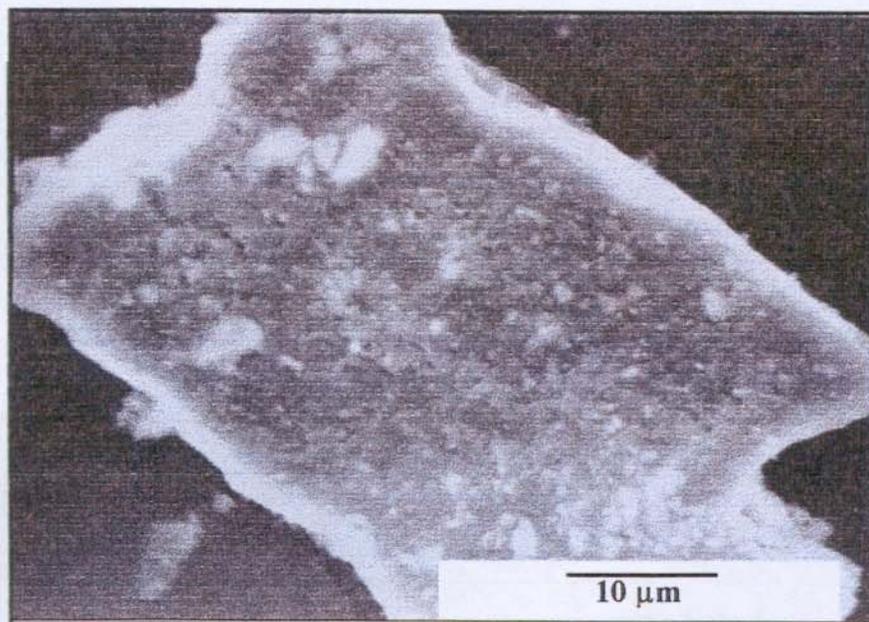


Figura 18 (a). Micrografia de MEV do ZrP(1:48)

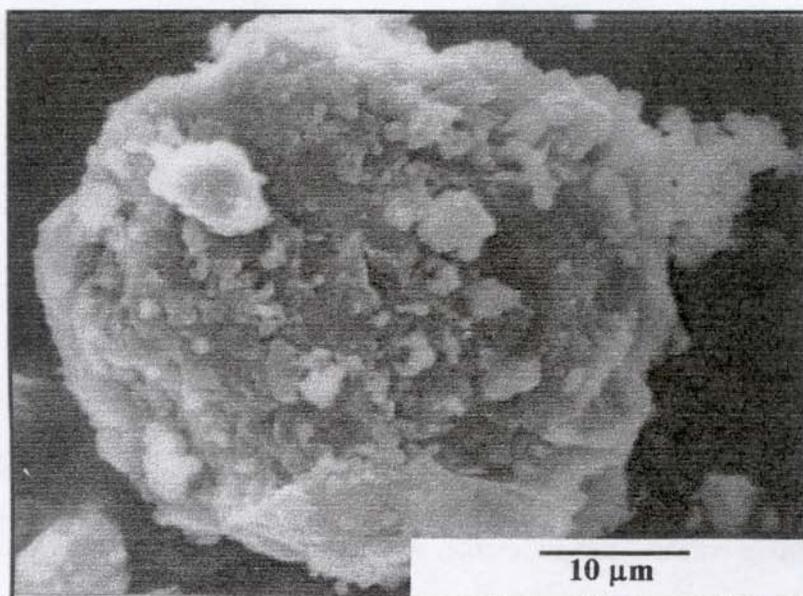


Figura 18 (b). Micrografia de MEV do ZrP(2:48).

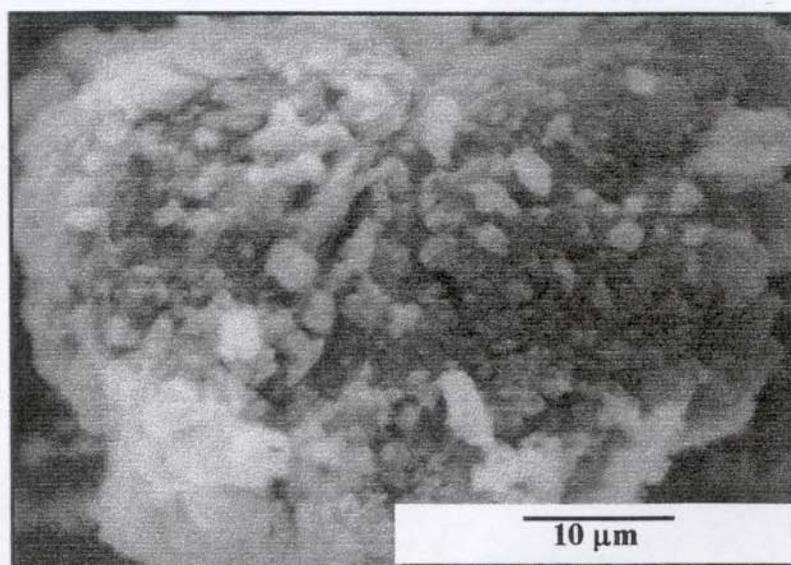


Figura 18 (c). Micrografia de MEV do ZrP(7,5:48)

O material não-cristalino caracterizou-se por não apresentar uma morfologia definida, apresentando uma superfície rugosa. Os sólidos semicristalinos apresentaram uma morfologia semelhante a placas finas com tamanhos e formas variadas.

#### 4.1.9. Redução Termoprogramada (TPR)

A redução termoprogramada (TPR) é uma técnica relativamente nova, altamente sensível e não depende de nenhuma propriedade específica do sólido, apenas da sua potencialidade em reduzir-se. Tal técnica consiste simplesmente em obter o perfil de redução de um catalisador metálico submetendo-o a um aquecimento linear em presença de uma mistura gasosa (5 –10%  $H_2$  em  $N_2$ ) monitorando o consumo de  $H_2$ , no curso da redução por meio da variação da condutividade térmica da mistura.

De acordo com os resultados de redução termoprogramada das matrizes hospedeiras, notou-se diferenças nos perfis das curvas térmicas entre os sólidos não-cristalinos e os semicristalinos. As curvas de TPR representativas dos fosfatos não-cristalinos e semicristalinos estão ilustradas nas Figuras 19(a) e 19 (b) respectivamente.

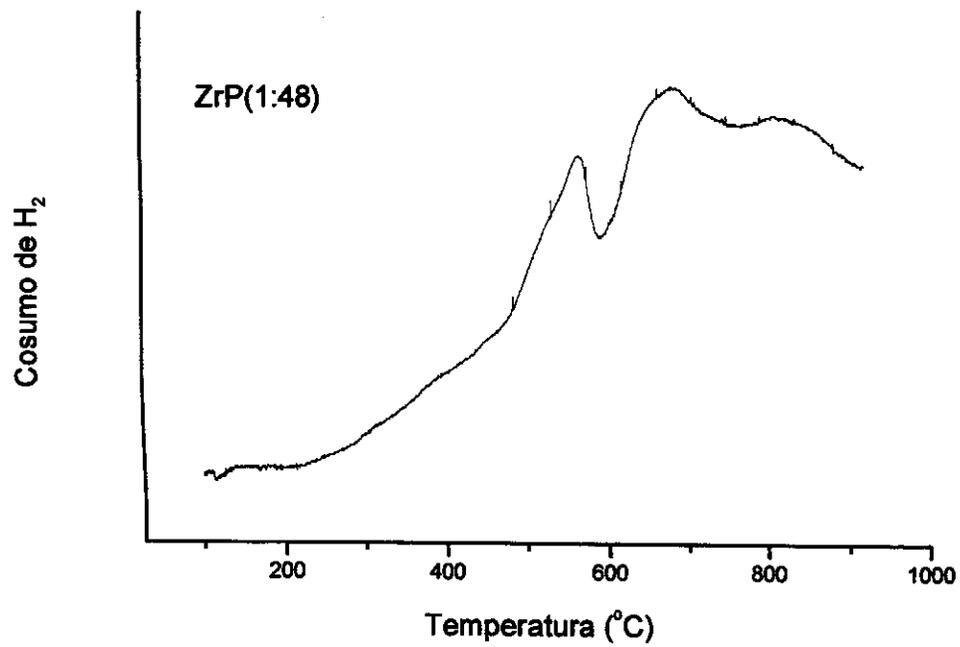


Figura 19(a). Perfil de TPR da amostra ZrP (1:48) representativa dos fosfatos não-cristalinos.

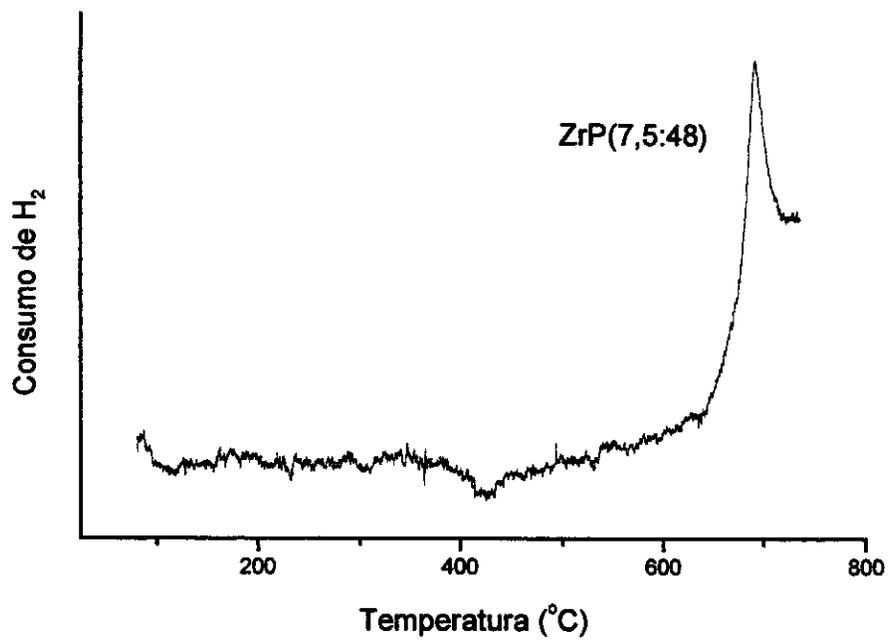


Figura 19(b). Perfil de TPR da amostra ZrP(7,5:48) representativa dos fosfatos semicristalinos.

Os sólidos não-cristalinos evidenciaram um pico em torno de 550 °C e outro em torno de 700 °C com um ombro próximo a 800 °C, que podem ser atribuídos a um processo de adsorção reversível do hidrogênio [106].

Os fosfatos semicristalinos, apresentaram apenas um pico associado a um processo de adsorção reversível de hidrogênio na superfície do sólido. Indicando que o hidrogênio foi adsorvido em sítios bem definidos na estrutura lamelar .

Estes resultados mostram, em princípio, que o caráter desordenado dos materiais não-cristalinos, implicou em processos diferentes de adsorção do hidrogênio. O fato de apresentarem mais de um evento sugere diferentes tipos de adsorção.

## 4.2. Caracterização dos $\alpha$ -Fosfatos de Zircônio (IV) Trocados com Cobre (II)

### 4.2.1. Difração de Raios-X

Na Figura 20(a) estão ilustrados os difratogramas de raios-X dos fosfatos trocados com cobre. Após a troca total, observou-se que a presença do metal levou à desorganização da estrutura lamelar dos fosfatos, efeito este evidenciado pela ausência dos picos referentes à reflexão dos planos (001), que são os planos atômicos formadores das lamelas, na maioria das amostras. Apenas o material  $\text{ZrP}(7,5:48)\text{Cu}$  apresentou a reflexão (001), mesmo assim com baixa intensidade indicando que, neste caso, as lamelas ainda mantêm-se organizadas no eixo cristalográfico  $c$ .

A desordem no empilhamento das lamelas da matriz hospedeira são muito comuns nos processo de intercalação [109] e decorre da diminuição da interação existente, quando da expansão da região interlamelar com a introdução da espécie convidada. Quando tais interações são enfraquecidas pode ocorrer separações das lamelas com a formação de aglomerados menores, como ilustrado na Figura 21. Com isso, a população de planos atômicos que satisfazem a Lei de Bragg é reduzida, levando à uma diminuição da quantidade do feixe difratado por esta família de planos. Este efeito é traduzido no difratograma de raios-X pela diminuição da intensidade dos picos de difração correspondente.

O cobre (II) é rapidamente trocado na estrutura do  $\alpha$ -ZrP, sendo formada a fase  $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , com espaço interlamelar de 9.4 Å. Esta fase quando completamente desidratada, à 400°C apresenta redução da distância interlamelar para 8.0 Å [107]. A amostra  $\text{ZrP}(7,5:48)\text{Cu}$  apresentou a reflexão (001) em  $2\theta \cong 10^\circ$ , com distância interlamelar de 9,54 Å, confirmando, portanto, a formação da fase  $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

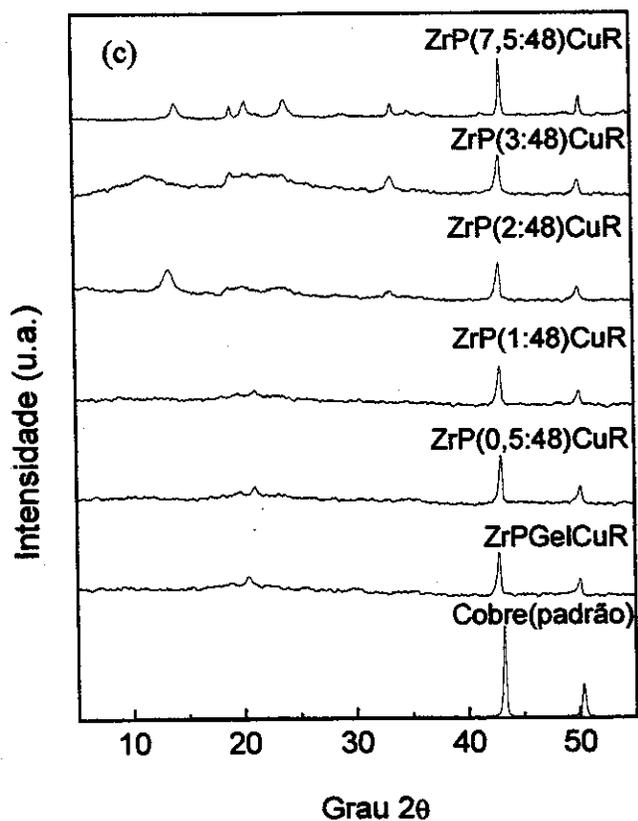
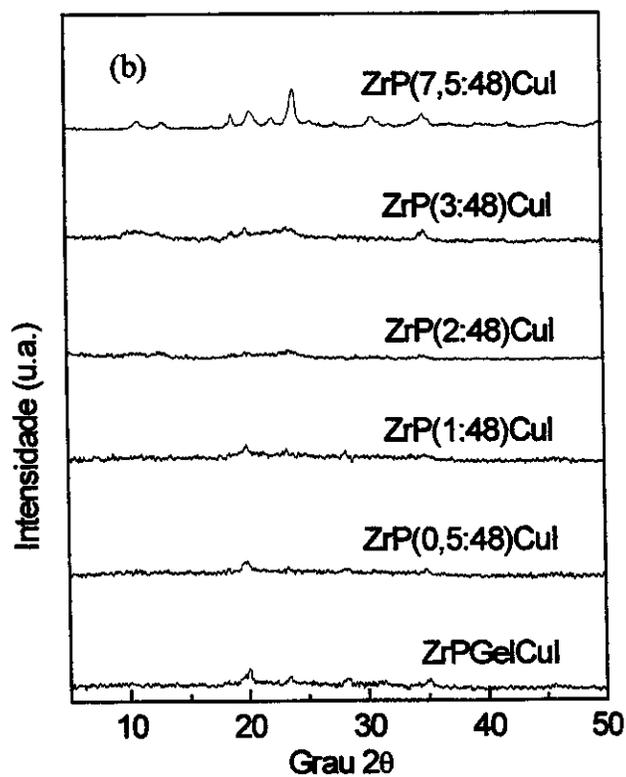
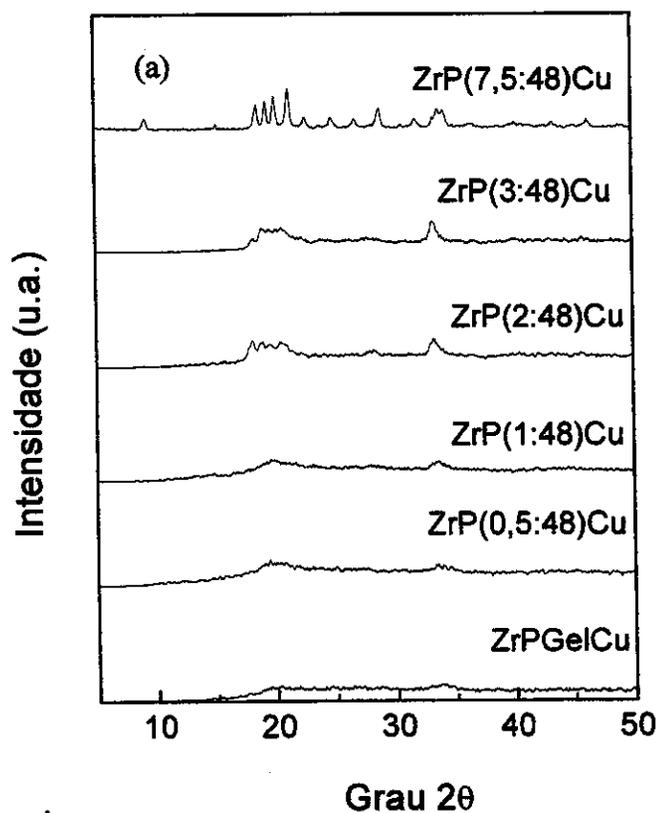


Figura 20. Difratogramas de raios-X dos fosfatos de zircônio trocados com cobre(II):

(a) Originais

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas). O difratograma do cobre metálico é colocado para comparação.

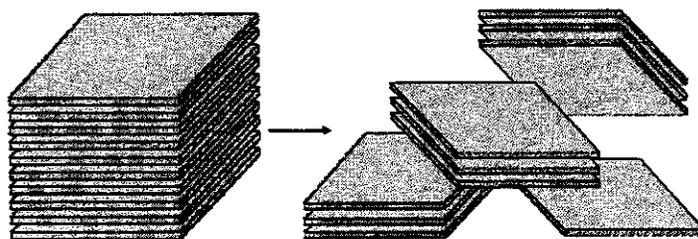


Figura 21. Esquema ilustrativo do desempilhamento das lamelas após o processo de intercalação

Os difratogramas referentes aos fosfatos trocados e aquecidos em atmosfera inerte, mostraram que ocorreu um processo de amorfização em todas as amostras, com exceção do material  $ZrP(7,5:48)Cu$  que apresentou alguns picos de difração, Figura 20(b). O processo de amorfização sugere que o retículo cristalino desses materiais tornou-se altamente desordenado após o aquecimento, visto que a organização no eixo  $c$ , está intrinsecamente ligada a organização das moléculas de água estrutural no espaço interlamelar, uma vez que neste sistema, tais moléculas ocupam sítios definidos no retículo cristalino [108]. Quando os fosfatos de zircônio trocados com cobre, são completamente desidratados, o íon  $Cu(II)$  assume uma simetria trigonal distorcida, como ilustrado na Figura 22, na qual ocupam posições fixas entre dois oxigênios dos grupos fosfatos, que estão situados alternativamente acima e abaixo dos planos dos átomos de Zr [109].

Após o tratamento térmico em atmosfera redutora, os difratogramas das amostras trocadas com cobre apresentaram dois picos bem definidos em  $2\theta = 44$  e  $50^\circ$  que estão associados à presença do cobre metálico de acordo com o difratograma obtido para uma amostra de cobre metálico em pó [Figura 20 (c)]. As amostras semicristalinas apresentaram alguns dos picos de difração associados ao fosfato de zircônio. Nas amostras  $ZrP(2:48)CuR$  e  $ZrP(7,5:48)CuR$

observou-se a presença do pico referente a reflexão 001 em  $2\theta = 13,7$  e  $14,3^\circ$  e "d" igual a 6,5 e 6,2 Å, respectivamente, indicando a formação de fase pirofosfato lamelar.

A partir da reflexão em  $2\theta = 44^\circ$  dos fosfatos trocados com cobre e aquecidos em atmosfera redutora, aplicando-se a lei de Scherrer, estimou-se o tamanho dos cristalitos do cobre metálico. Esses dados encontram-se apresentados na Tabela 6. Os resultados mostram que não existe um comportamento claro entre o tamanho dos cristalitos e as diferentes amostras trocadas com cobre. Na maioria dos casos temos cristalitos da ordem de 250 Å.

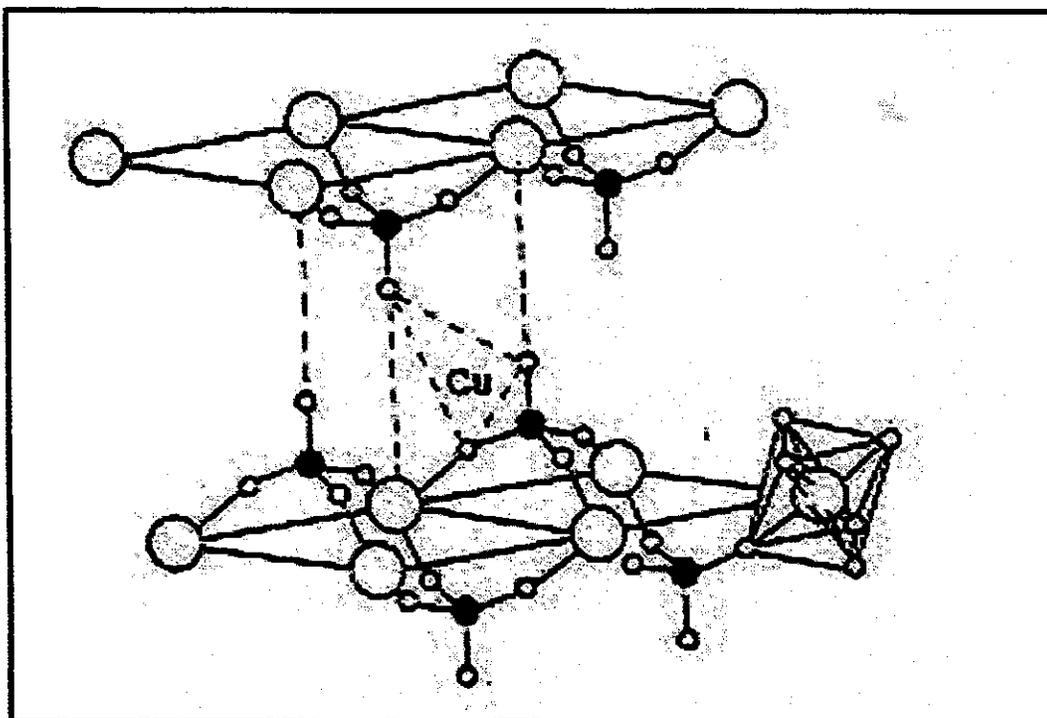


Figura 22. Ilustração da simetria trigonal distorcida do íon Cu(II)

Tabela 6. Estimativa do tamanho dos cristalitos de cobre metálico para as amostras trocadas com cobre e tratadas termicamente em atmosfera redutora.

AMOSTRA	DB(Å)
Cobre (padrão)	260
ZrP gel CuR	252
ZrP (0,5:48)CuR	260
ZrP (1:48)CuR	252
ZrP (2:48)CuR	128
ZrP (3:48)CuR	128
ZrP (7,5:48)CuR	250

**Equação de Scherrer:  $DB = K\lambda/Bd \cos\theta$**

**Onde: DB= diâmetro médio dos cristalitos**

**$K= 0.90$**

**Bd= largura à 1/2 altura ( $2\theta$ ) em rd**

**$\lambda$ =comprimento de onda da radiação**

#### 4.2.2. Análise Química Elementar

É conhecido que o  $\alpha$ -fosfato de zircônio tem a capacidade de troca de 6,64 meq/g [16]. A partir dos resultados apresentados na Tabela 7, referentes a um processo de troca iônica total com o cobre, verificou-se que a cristalinidade teve influencia nas taxas de troca-iônica . A capacidade de troca foi decrescendo gradativamente à medida que a estrutura dos materiais

Tabela 7 - Teor de Cobre do ZrP gel Cu ,Zrp(0,5:48)Cu, ZrP(1:48)Cu, ZrP(2:48)Cu, ZrP(3:48)Cu e ZrP(7,5:48)Cu

AMOSTRA	% Cu ±0,01	Meq/g ± 0,01
ZrP Gel Cu	20,32	6,49
ZrP (0,5:48) Cu	19,40	6,29
ZrP (1:48) Cu	18,21	5,87
ZrP (2:48) Cu	18,36	5,87
ZrP (3:48) Cu	18,35	5,87
ZrP (7,5:48) Cu	16,41	5,45

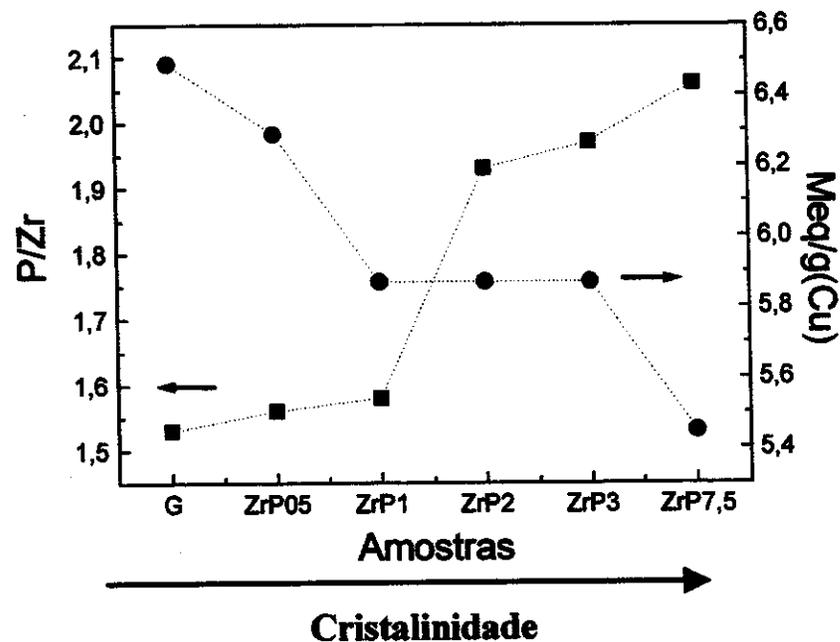


Figura 23. Relação P/Zr (■) e Meq/g Cu (●) das amostras ZrP gel Cu ,ZrP(0,5:48)Cu, ZrP(1:48)Cu, ZrP(2:48)Cu, ZrP(3:48)Cu e ZrP(7,5:48)Cu.

obtidos foram se organizando. Em estudos de troca-iônica realizados com o  $\alpha$ -ZrP [34], observou-se que a troca-iônica em materiais com baixa cristalinidade é mais fácil que naqueles com maior cristalinidade. Isso ocorre porque a variação da energia livre, geralmente torna-se mais positiva quando o material apresenta uma estrutura mais organizada. Esse efeito é ilustrado através do gráfico da Figura 23 obtido dos dados da Tabela 7, apresentando ainda a relação P/Zr para as diferentes amostras

#### 4.2.3. Espectroscopia Infravermelho

A partir dos espectros infravermelho dos fosfatos trocados com cobre (II), ilustrado na Figura 24(a), notou-se que a presença desse metal promoveu uma desorganização, à curta distância, na estrutura dos fosfatos. Esse efeito foi evidenciado por modificações das bandas na região de estiramentos OH e na região de vibrações do grupo fosfato. Após a troca com o cobre observou-se nos materiais não-cristalinos, o alargamento da banda na região de estiramentos OH o que está de acordo com a entrada de mais três moléculas de água na estrutura dos fosfatos :



Nos sólidos semicristalinos, observou-se que as bandas em 3590, 3510 e 3150  $\text{cm}^{-1}$  tornaram-se mal definidas após a troca iônica, sugerindo um desordenamento na estrutura desses materiais. Observou-se, ainda, o desaparecimento das bandas fracas em 980 e 1250  $\text{cm}^{-1}$  e a formação de ombros na banda situada em 1120  $\text{cm}^{-1}$  nos materiais semicristalinos. De acordo com os espectros no infravermelho dos fosfatos trocados com cobre(II) e aquecidos em atmosfera inerte ou redutora, Figuras 24 (b) e 24 (c) respectivamente, notou-se a ausência das

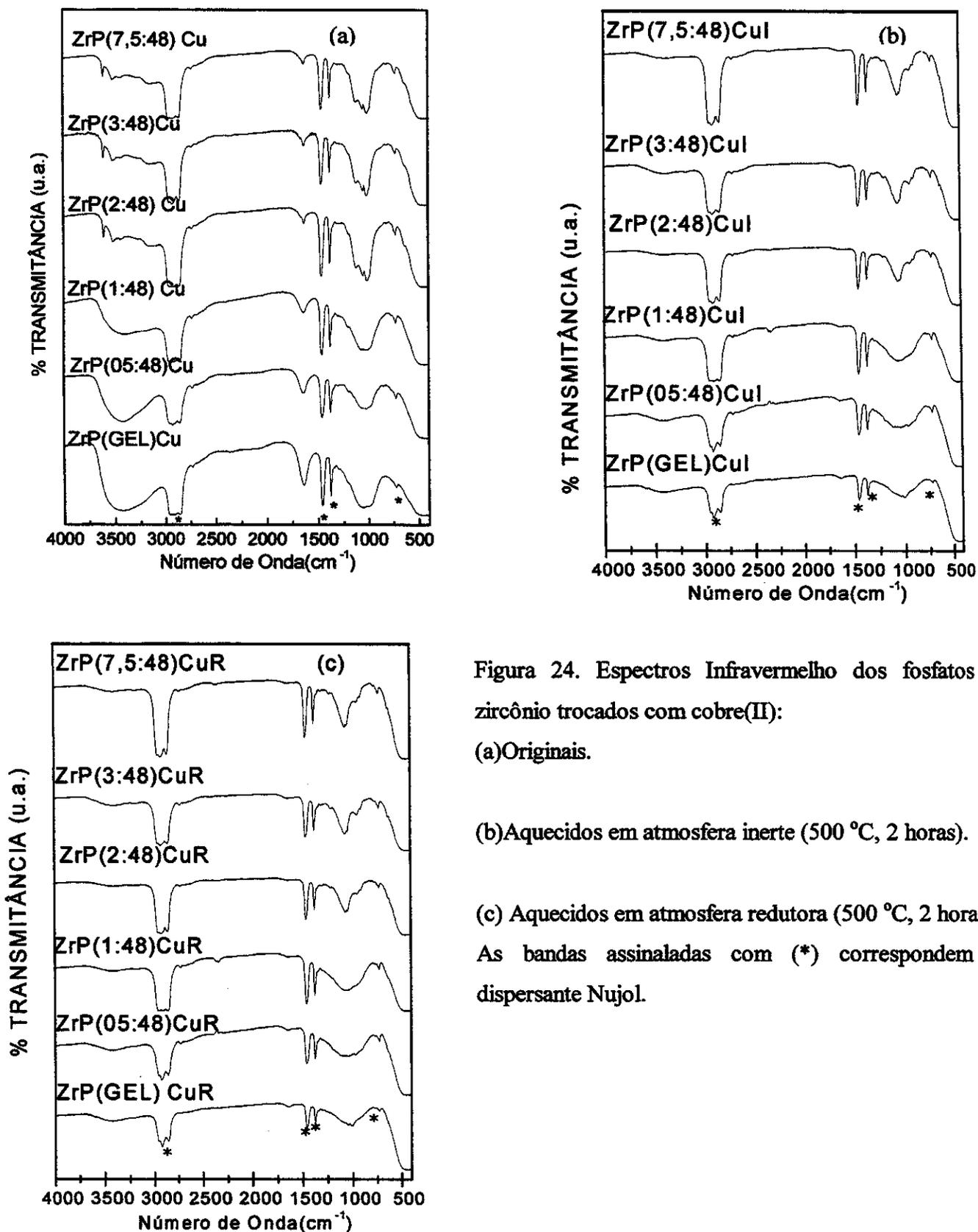


Figura 24. Espectros Infravermelho dos fosfatos de zircônio trocados com cobre(II):

(a) Originais.

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas)

As bandas assinaladas com (\*) correspondem a dispersante Nujol.

bandas situadas na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$  associadas aos modos de estiramento OH e, em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à deformação  $\text{OH}_2$  característicos da molécula de água, indicando que esses compostos foram completamente desidratados durante o tratamento térmico.

Na região de estiramentos P-O ( $1150\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ), observou-se bandas largas e mal definidas indicando que o aquecimento promoveu a desorganização da estrutura desses fosfatos.

#### 4.2.4. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos fosfatos trocados com cobre originais e tratados termicamente em atmosfera inerte ou redutora, estão ilustrados nas Figuras 25(a), 25(b) e 25(c), respectivamente.

De acordo com os espectros dos fosfatos trocados com cobre originais, notou-se o alargamento da banda centrada em  $1080\text{ cm}^{-1}$ , indicando um desordenamento à curta distância após a inserção do cobre (II) na matriz hospedeira, via processo de troca-iônica. A intercalação do cobre (II) promoveu também alterações na região de  $100\text{ a }300\text{ cm}^{-1}$  (modos externos) nas amostras semicristalinas. O desaparecimento dessas bandas nas amostras  $\text{ZrP}(2:48)$  e  $\text{ZrP}(3:48)$  implicam na perda de ordem estrutural à média e longa distância, o que está de acordo com os difratogramas de raios-X apresentados anteriormente. Contudo, o material  $\text{ZrP}(7,5:48)$  manteve a banda nessa região com baixa intensidade corroborando o difratograma de raios-X que evidenciou a reflexão dos planos 001 com baixa intensidade.

Os espectros Raman dos materiais trocados com cobre e tratados termicamente em atmosfera inerte, evidenciaram o aparecimento de uma banda centrada em  $540\text{ cm}^{-1}$  (deformação P-O-H) em todas as amostras.

No caso dos materiais trocados, e tratados termicamente em atmosfera redutora, pôde-se

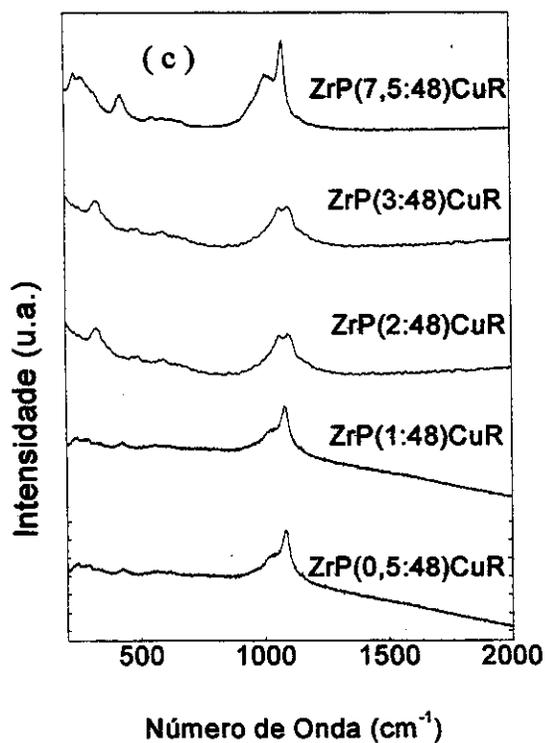
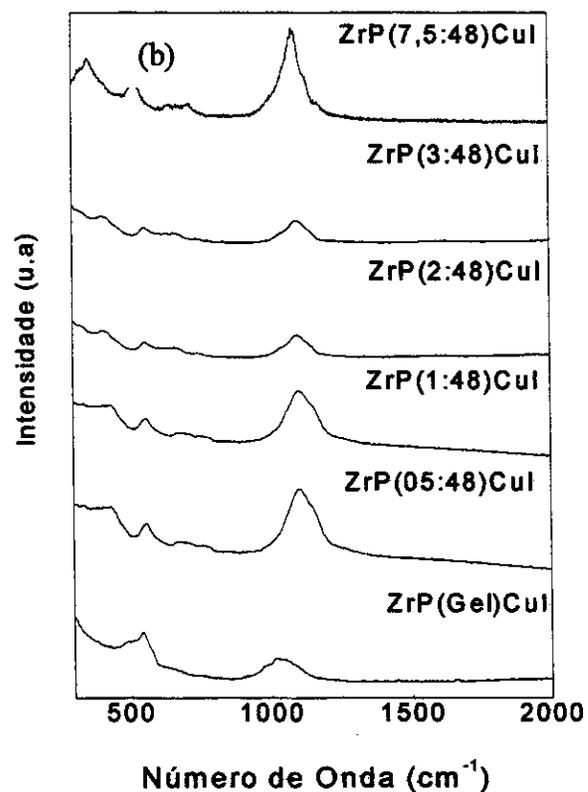
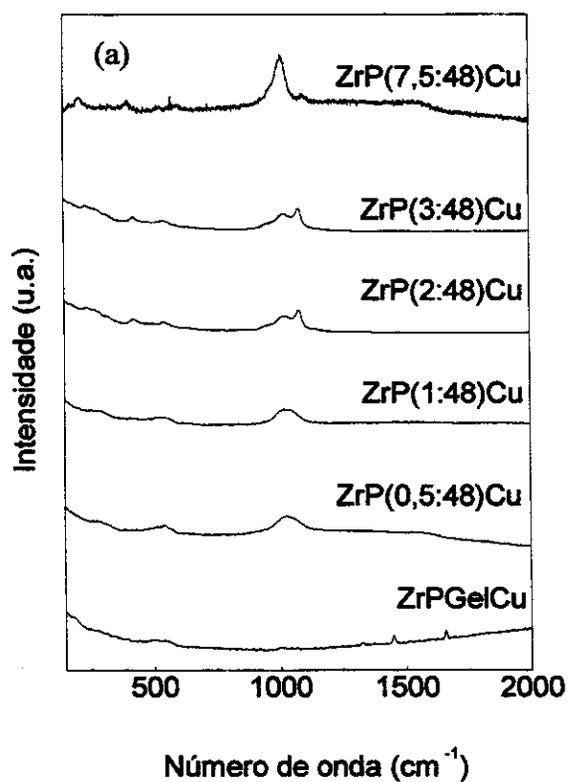


Figura 25. Espectros Raman dos fosfatos de zircônio trocados com cobre(II):

(a) Originais.

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas).

observar a presença de ombros na banda situada em  $1080\text{ cm}^{-1}$  na maioria dos espectros. Não foi possível obter o espectro do ZrPGelCuR em função da elevada fluorescência apresentada pela amostra.

#### 4.2.5. Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de análise termogravimétrica para as amostras representativas dos fosfatos não-cristalinos e semicristalinos, estão ilustradas na Figura 26 (a) e 26 (b), respectivamente.

Notou-se diferentes perfis das curvas térmicas entre os fosfatos não-cristalinos e os semicristalinos. Nos sólidos não-cristalinos, representados pela amostra ZrP(0,5:48)Cu, observou-se uma contínua perda de massa que está associada a saída de água, até à formação de pirofosfato, na faixa de temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $980^{\circ}\text{C}$ . Devido a característica do gel, é esperado que as amostras não-cristalinas sejam mais hidratadas que os materiais semicristalinos. Pode ser observado que as amostras não-cristalinas perdem até aproximadamente 25 % de água ( $900^{\circ}\text{C}$ ), ao passo que as semicristalinas [ZrP(7,5:48)Cu], para a mesma temperatura, perdeu cerca de 17%. Estes valores são mais elevados que os materiais não-trocados indicando que as amostras trocadas apresentam maior conteúdo de água.

Nos fosfatos semicristalinos, representado pela amostra ZrP(7,5:48)Cu, notou-se que a fase  $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  foi completamente desidratada em torno de  $400^{\circ}\text{C}$ .

Os íons Cu(II) na fase  $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , estão octaedricamente coordenados, provavelmente dois oxigênios dos grupos fosfatos e as quatro moléculas de água constituem a esfera de coordenação dos cátions Cu(II). As moléculas de água estão firmemente ligadas, com isso a completa desidratação dos fosfatos intercalados com cobre(II) requer temperaturas mais elevadas que os fosfatos não-trocados.

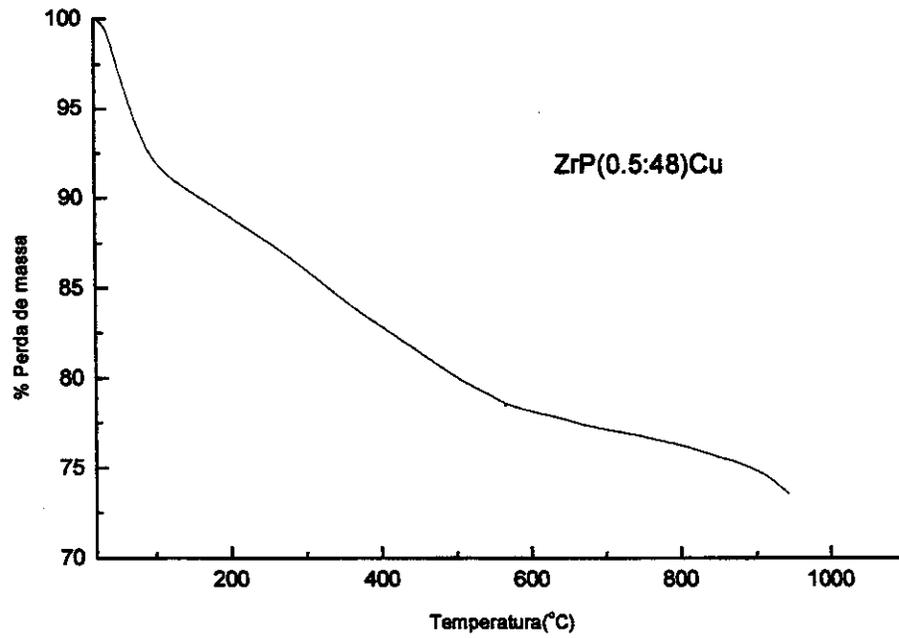


Figura 26(a). Curva TG da amostra ZrP(0,5:48)Cu referente aos fosfatos de zircônio não-cristalinos.

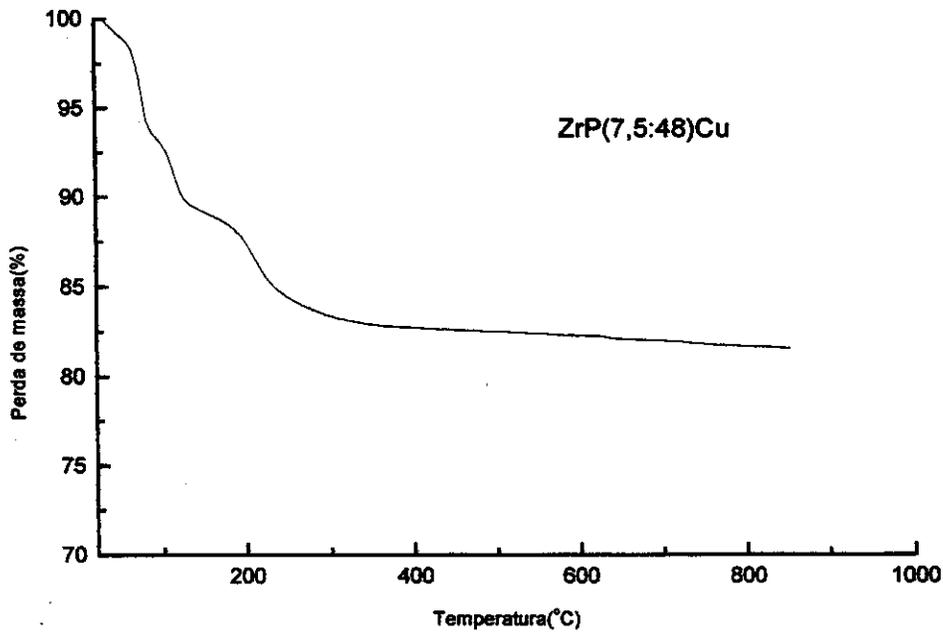


Figura 26(b). Curva TG da amostra ZrP(7,5:48)Cu referente aos fosfatos de zircônio semicristalinos.

#### 4.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 27 ilustra os eventos térmicos na região de 25 a 600 °C, dos fosfatos trocados com cobre(II). Observou-se que, na região de 100 a 250°C os eventos térmicos foram similares aos dos fosfatos originais, evidenciando três picos endotérmicos.

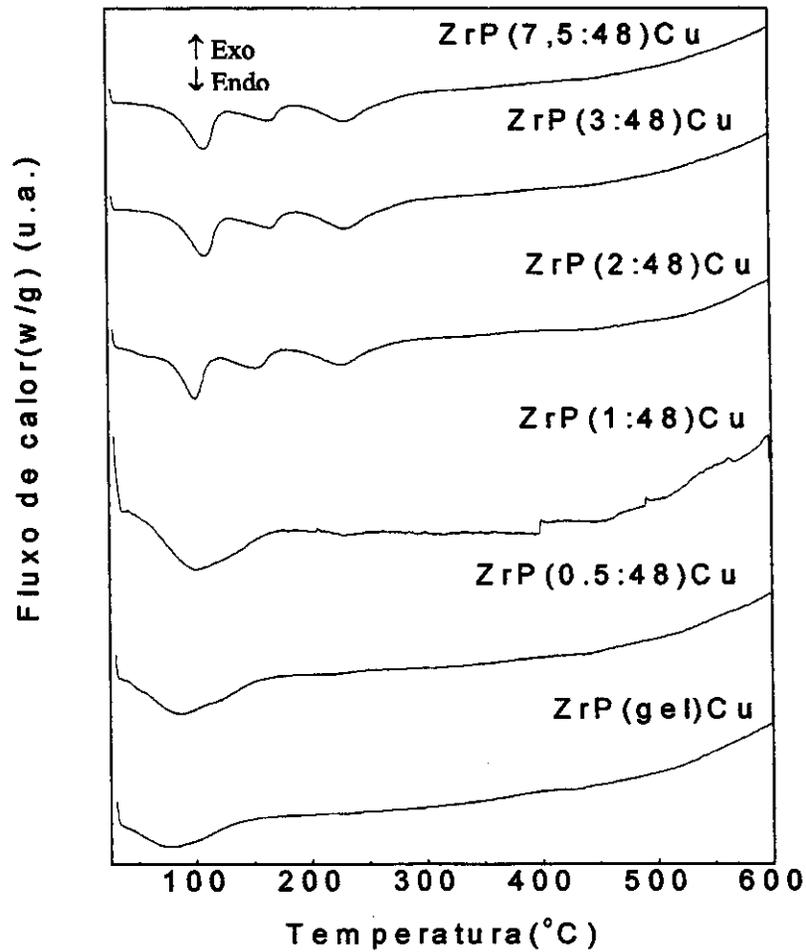
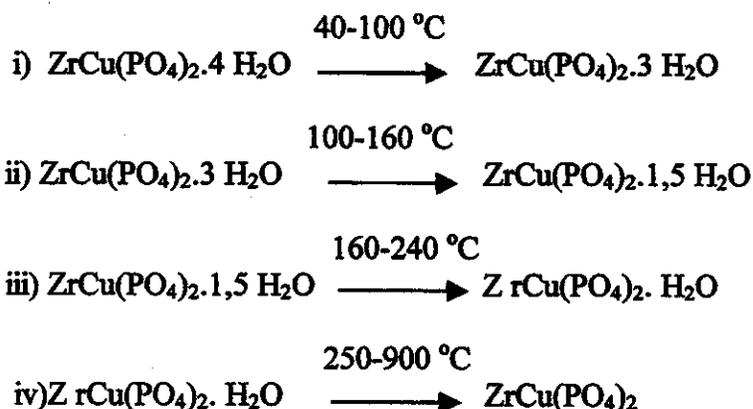


Figura 27- Curvas de DSC para os fosfatos de zircônio trocados com Cu(II).

A desidratação da fase  $\text{ZrCu}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  foi estabelecida por Clearfield e Pack [107,110]:



Os dados obtidos para as amostras preparadas nesta tese são bastante concordantes com a literatura para a amostra de maior cristalinidade do conjunto.

#### 4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas com os diferentes fosfatos sintetizados, mostraram morfologias distintas que variaram com a cristalinidade, troca-iônica com o Cu(II) e tratamento térmico. Notou-se nos fosfatos não-cristalinos e nos semicristalinos, que a presença do cobre diminuiu a rugosidade da superfície dos sólidos tornando-os mais lisos. O tratamento térmico desses sólidos em atmosfera inerte, não levou a modificações significativas na morfologia. Por outro lado, após o tratamento térmico em atmosfera redutora houve a formação de agregados de cobre metálico na superfície do sólido, com tamanhos variados, na faixa de 0,5 a 11  $\mu\text{m}$  e morfologia com tendência à forma esférica. As Figuras 28(a) a 28(d) ilustram as transformações que ocorreram na morfologia da amostra  $\text{ZrP}(1:48)$  após os vários tratamentos a que foi submetida. A Figura 28(c) é bastante interessante na medida que permitiu visualizar, com clareza, o mapeamento do cobre na amostra (manchas claras).

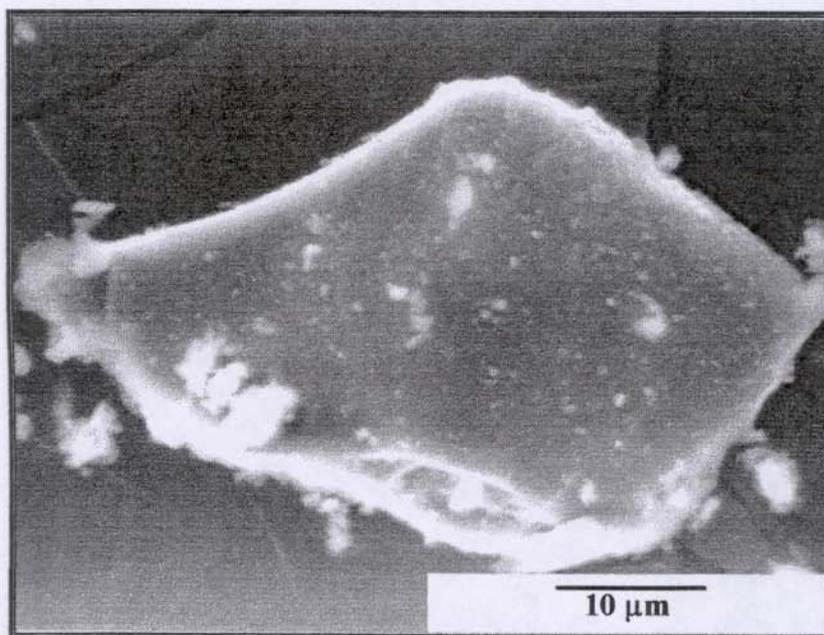


Figura 28 (a). Micrografia de MEV do ZrP(1:48)Cu

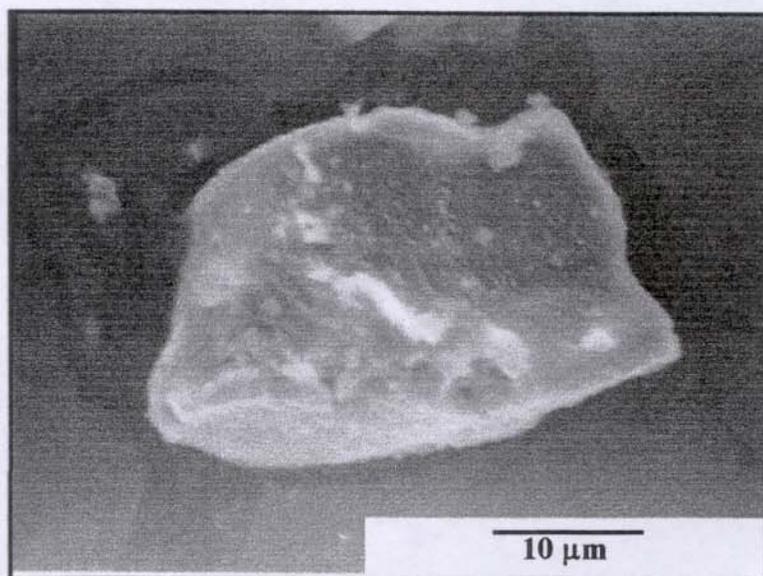


Figura 28 (b). Micrografia de MEV do ZrP(1:48)CuI

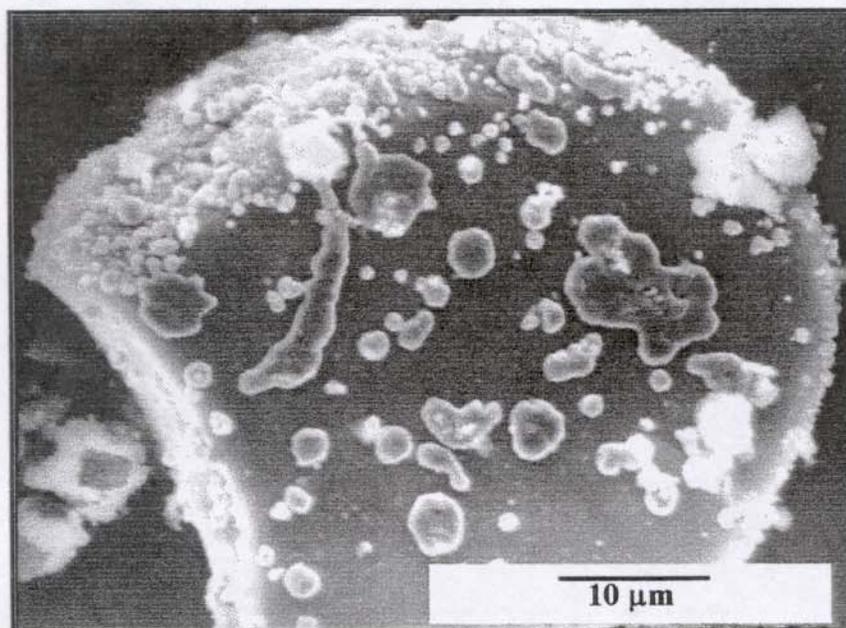


Figura 28 (c). Micrografia de MEV do ZrP(1:48)CuR

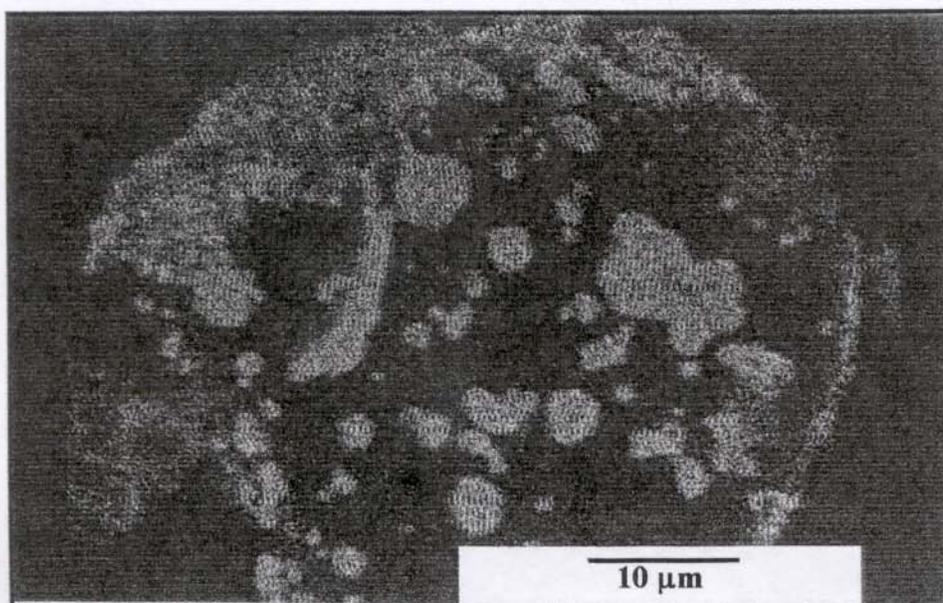


Figura 28 (d). Mapeamento do Cobre na amostra ZrP(1:48)CuR

#### 4.2.8. Área Superficial Específica

A Tabela 8 apresenta os valores de área superficial específica das séries de fosfatos trocados com cobre originais, tratados termicamente em atmosfera inerte e tratados termicamente em atmosfera redutora.

Tabela 8. Resultados de área superficial específica dos fosfatos de zircônio trocados com cobre originais, tratados termicamente em atmosfera inerte e tratados termicamente em atmosfera redutora.

AMOSTRA	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g) ± 0,2
ZrP Gel Cu	1,2
ZrP (0,5:48)Cu	3,0
ZrP (1:48)Cu	4,3
ZrP (2:48)Cu	2,1
ZrP (3:48)Cu	4,5
ZrP (7,5:48)Cu	6,2
ZrP Gel CuI	3,4
ZrP (0,5:48)CuI	4,2
ZrP (1:48)CuI	5,8
ZrP (2:48)CuI	3,2
ZrP (3:48)CuI	6,7
ZrP (7,5:48)CuI	8,3
ZrP Gel CuR	2,2
ZrP (0,5:48)CuR	2,7
ZrP (1:48)CuR	4,6
ZrP (2:48)CuR	2,4
ZrP (3:48)CuR	5,0
ZrP (7,5:48)CuR	7,1

De acordo com os resultados de área superficial específica obtidos pelo método BET, observou-se que os valores de área variaram na faixa de 1,2 a 8,3 m<sup>2</sup>/g. Comparando-se os valores de área dos materiais trocados com aqueles antes da troca, observou-se numa tendência geral que, a presença do cobre elevou os valores de área dos fosfatos, sobretudo naqueles tratados termicamente em atmosfera inerte.

#### 4.2.9. Espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS, XANES)

Nos espectros XANES (Figura 29) obtidos para as amostras estudadas e padrões, foram observadas a zona de pré-borda e borda de absorção. As amostras ZrP(1:48)Cu e ZrP(1:48)CuI apresentaram os espectros XANES muito parecidos entre si e concordam com os espectros para os padrões de Cu<sub>2</sub>O e CuO, o que sugere uma geometria tetraédrica para o cobre nestes compostos. Para o material tratado em atmosfera redutora, observou-se que o espectro XANES é muito parecido com o espectro obtido para o padrão de cobre metálico ou seja fcc com 12 vizinhos imediatos.

A partir dos dados de Transformada de Fourier (Figura 31), o primeiro pico observado para o padrão CuO correspondente a primeira esfera de coordenação, refere-se a distância Cu-O. As amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)Cu500 apresentaram esse pico. O pico correspondente a primeira esfera de coordenação para o cobre metálico, refere-se a distância Cu-Cu. Observou-se que a amostra tratada em atmosfera redutora (ZrP(1:48)CuR), também apresentou este pico. A amostra reduzida e o padrão de cobre metálico apresentaram ordem a longa distância, em concordância com os difratogramas de raios-X, pois se observaram picos correspondentes às outras esferas de coordenação, o que sugere a presença de clusters metálicos entre as lamelas do fosfato. Para as outras amostras estudadas não se observou ordem à longa distância.

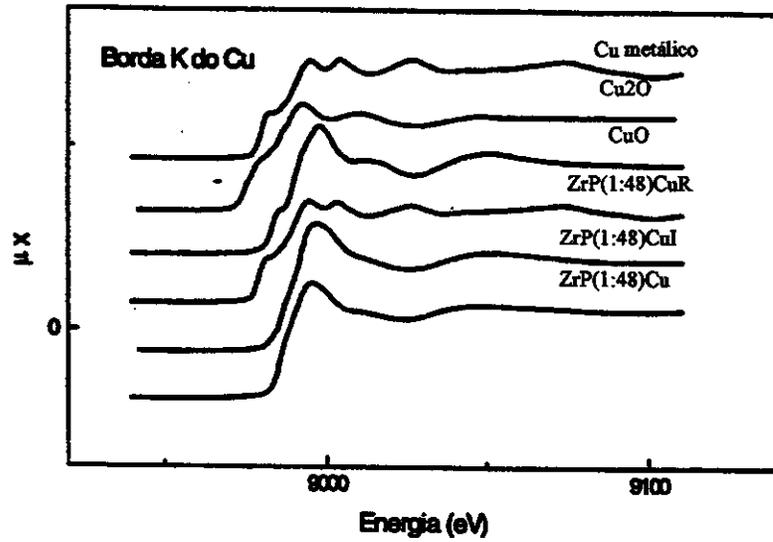


Figura 29. Espectros XANES para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)CuI , ZrP(1:48)CuR e dos padrões.

Os espectros do sinal de EXAFS (Figura 30) comprovam as geometrias sugeridas anteriormente .

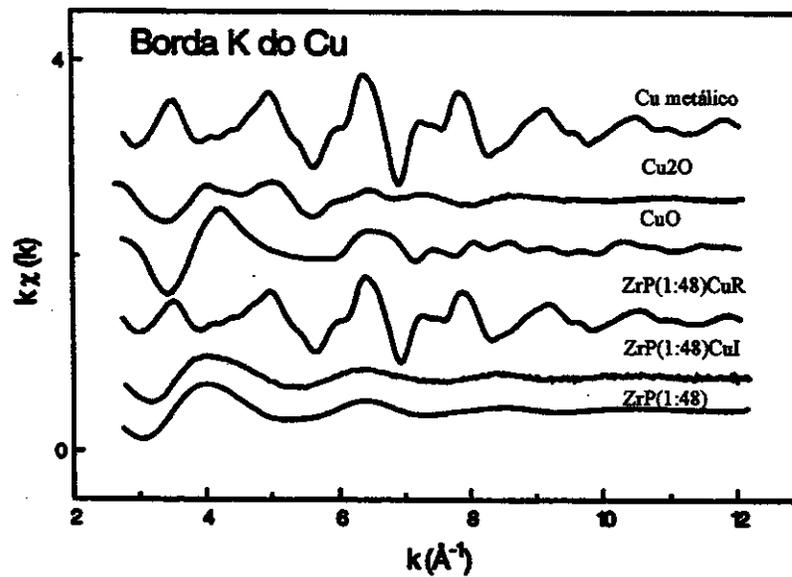


Figura 30. Sinal de EXAFS para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)CuI , ZrP(1:48)CuR e dos padrões

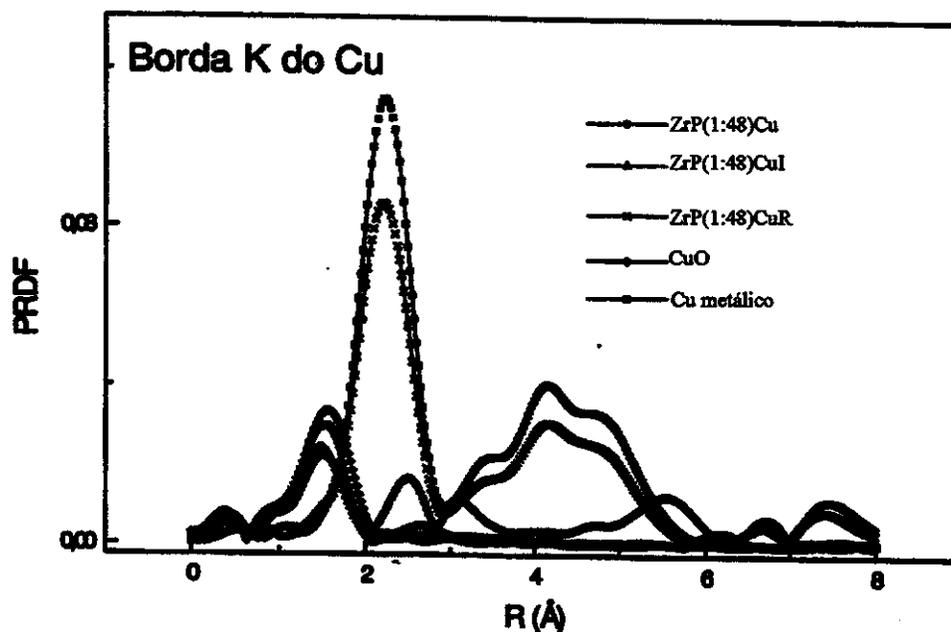


Figura 31. Transformada de Fourier para as amostras ZrP(1:48)Cu, ZrP(1:48)CuI, ZrP(1:48)CuR e dos padrões.

Devido a similaridade existente entre os dados de número de coordenação e distância (Tabela 9) obtidos para amostra tratada em atmosfera redutora, com o padrão de cobre metálico, sugere-se a formação de clusters metálicos fcc inseridos entre as lamelas do  $\alpha$ -ZrP. Para a amostra tratada em atmosfera inerte, observou-se que o número de coordenação e a distância concordam quase perfeitamente com o padrão de CuO, que apresenta uma estrutura tetraédrica. Para amostra sem tratamento térmico, observou-se que a distância e o número de coordenação correspondem a valores intermediários entre os padrões CuO e Cu<sub>2</sub>O, o que sugere a presença de uma mistura de fases, uma com estrutura planar e outra com uma estrutura tetraédrica. Com base nos padrões que melhor se ajustaram, é possível propor as seguintes estruturas considerando o Cu (elemento absorvente) como o átomo central:

ZrP(1:48)Cu  $\longrightarrow$  Cu<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  geometria tetraédrica/planar

ZrP(1:48)CuI  $\longrightarrow$  CuO  $\longrightarrow$  geometria tetraédrica

ZrP(1:48)CuR  $\longrightarrow$  Cu<sup>0</sup>  $\longrightarrow$  geometria Cu metálico (fcc)

Tabela 9. Resultados de número de coordenação (N) e distância (R) com base nos ajustes feitos para os padrões

Compostos	N	R(Å)Cu-O e *R(Cu-Cu)
ZrP(1:48)Cu	3,2 ± 1	1,90 ± 0,03
ZrP(1:48)CuI	3,6 ± 1	1,95 ± 0,034
ZrP(1:48)CuR	10,04 ± 1	2,54 ± 0,010*
CuO	4	1,96
Cu <sub>2</sub> O	2	1,84
Cu metálico	12	2,556

#### 4.2.10. Redução Termoprogramada (TPR)

De acordo com os termogramas de redução dos fosfatos trocados com cobre, notou-se diferenças importantes nos perfis de redução termoprogramada entre os sólidos não-cristalinos e os semicristalinos. As amostras semicristalinas, apresentaram uma melhor definição das curvas referentes ao consumo de hidrogênio, sugerindo que a organização do retículo cristalino favoreceu a difusão do gás no espaço interlamelar, facilitando assim, o processo de redução dos íons cobre (II) situados em sítios estruturais bem definidos. A diferença entre os perfis do TPR para os sólidos não-cristalinos e semicristalinos, encontram-se representados nas Figuras 32 (a) e 32 (b) respectivamente.

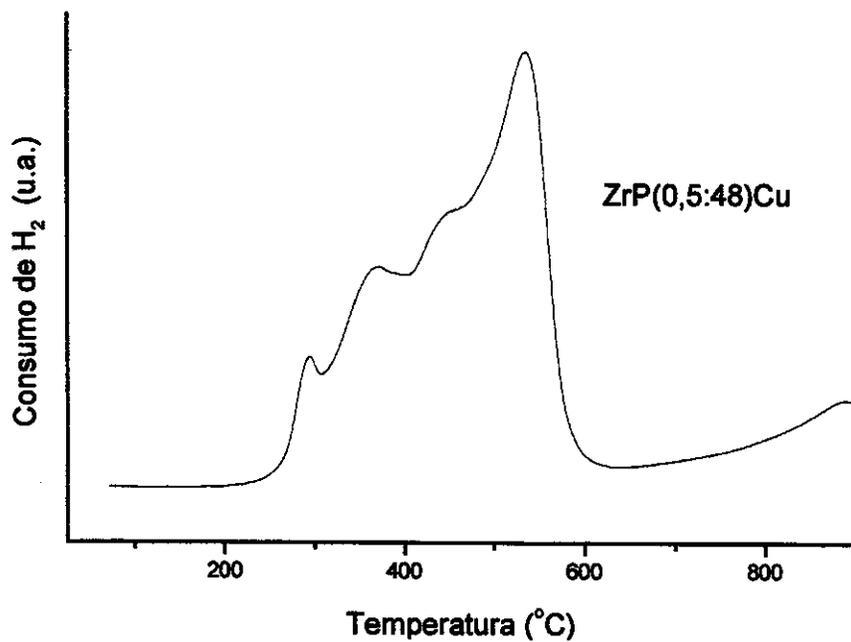


Figura 32 (a). Perfil de TPR do ZrP(0,5:48)Cu referente aos fosfatos de zircônio não-cristalinos.

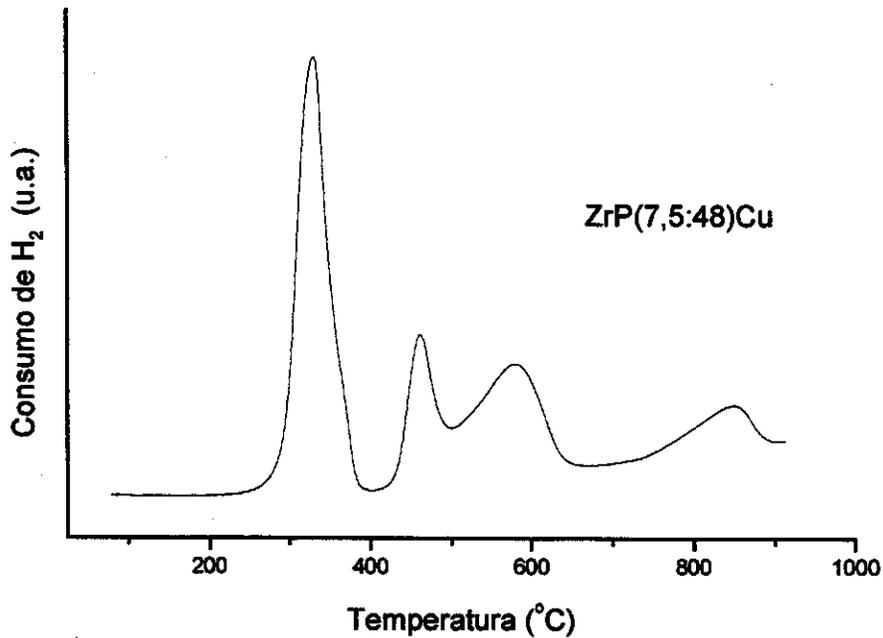


Figura 32(b). Perfil de TPR do ZrP(7,5:48)Cu referente aos fosfatos de zircônio semicristalinos.

É conhecido que o cobre metálico é formado em temperaturas próximas a 200 °C [111,112]. Observou-se em todas as amostras, o deslocamento dos picos de redução dos íons cobre(II) para temperaturas superiores a 200 °C, indicando uma forte interação desse metal com a matriz hospedeira.

O termograma de redução referente aos fosfatos não-cristalinos, evidenciou um pico de redução em 290 °C e um outro pico em 500 °C onde observou-se a formação de ombros. O primeiro pico pode ser atribuído à redução do Cu(II) para Cu<sup>0</sup>, de acordo com informações da literatura [113,114], as espécies Cu(II) quando intercaladas ou pilarizadas apresentam estrutura do tipo espinélio e são mais difíceis para serem reduzidas.

Por outro lado, o pico centrado em 500 °C pode estar associado a um processo de adsorção reversível do hidrogênio na superfície do fosfato de zircônio.

Os sólidos semicristalinos evidenciaram picos bem definidos, centrados em temperaturas mais elevadas que nos materiais amorfos. Considerando que a formação do Cu<sup>0</sup> nestes materiais aconteceu numa temperatura mais elevada que nos sólidos não cristalinos (310 °C), pode-se sugerir uma maior interação do cobre com o suporte nos fosfatos semicristalinos.

Os picos centrados em temperaturas mais elevadas (480 °C, 580 °C e 850 °C) podem ser atribuídos a um processo de adsorção reversível do hidrogênio na superfície do fosfato de zircônio.

#### 4.2.11. Avaliação da Atividade Catalítica

A Tabela 10 apresenta os resultados dos experimentos de limitações difusionais realizados com a amostra mais ativa [ZrP(7,5:48)CuI] de acordo com as condições descritas no item 3.2.10. A partir desses resultados comprovou-se a ausência de limitações difusionais, nos sólidos estudados, nas condições experimentais utilizadas.

Os resultados de avaliação da atividade catalítica dos fosfatos trocados com cobre, conduzida a 370 °C e relação vapor/gás igual a 0,2, são mostrados na Tabela 11. Observou-se que todos os sólidos apresentaram atividade catalítica, em relação à reação de HTS, estando o desempenho catalítico relacionado à cristalinidade, área superficial específica e tratamento térmico utilizado.

Tabela 10. Testes de limitações difusionais da amostra ZrP(7,5:48)Cu500: Atividade catalítica (a) e % de seletividade (S).

TESTE	a.10 <sup>3</sup> (mol/g.h) ± 0,5	%S
1	7,0	63
2	7,3	64
3	7,2	64

A avaliação do material mais cristalino, sem cobre e aquecido sob nitrogênio [Amostra ZrP(7,5:48)I], indicou uma atividade catalítica de  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , mostrando que a introdução do cobre triplicou a atividade do catalisador. Esse resultado está de acordo com estudos anteriores que mostram que a introdução do cobre, em fosfatos de zircônio, aumenta a sua atividade para reações de oxidação e, com diversos trabalhos sobre a atuação catalítica do cobre na reação de conversão do monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água, conduzida à baixas temperaturas [115-119].

Tabela 11. Área superficial específica ( $S_g$ ) e atividade catalítica ( $a$ ) dos fosfatos de zircônio trocados com cobre e aquecidos em atmosfera inerte e em atmosfera redutora.

AMOSTRA	$S_g$ ( $m^2/g$ ) $\pm$ 0,2	$a \cdot 10^3$ (mol/g.h) $\pm$ 0,5	%S
ZrP gel CuR	2,2	2,1	63
ZrP gel CuI	3,4	3,6	64
ZrP(0,5:48)CuR	2,7	2,3	64
ZrP (0,5:48)CuI	4,2	3,8	64
ZrP (1:48)CuR	4,6	2,7	65
ZrP (1:48)CuI	5,8	4,3	63
ZrP (2:48)CuR	2,4	3,6	63
ZrP (2:48)CuI	3,2	5,6	63
ZrP (3:48)CuR	5,0	5,6	62
ZrP (3:48)CuI	6,7	6,3	64
ZrP (7,5:48)CuR	7,1	5,1	64
ZrP (7,5:48)CuI	8,3	7,0	63

É importante destacar que as amostras semicristalinas apresentaram atividade catalítica superior ao catalisador de HTS de última geração ( $a = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), que são materiais à base de óxidos de ferro contendo óxido de cromo e de cobre como promotores.

A seguir avaliaremos a variação do desempenho catalítico dos fosfatos trocados com cobre em função dos seguintes parâmetros: i) Tratamento Térmico, ii) Cristalinidade e iii) Área Superficial Específica.

### **i) Tratamento Térmico**

De acordo com os resultados de desempenho catalítico apresentados na Tabela 11, observou-se que, os fosfatos tratados termicamente em atmosfera inerte foram mais ativos que aqueles tratados termicamente em atmosfera redutora. Esse efeito pode ser atribuído a modificações estruturais que podem ter acontecido durante o aquecimento em atmosferas diferentes.

### **ii) Cristalinidade**

Notou-se em todas as amostras aquecidas em atmosfera inerte, um aumento na atividade catalítica à medida que o retículo cristalino dos fosfatos foi tornando-se mais organizado, indicando que a cristalinidade influenciou o desempenho catalítico desses materiais. Isto pode ser atribuído à organização das lamelas, que facilitou o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Tal comportamento sugere que existe um compromisso entre a organização das estruturas hospedeiras, favorecendo a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, com relação à atividade catalítica dos sólidos. Esse efeito pode ser melhor visualizado a partir do gráfico ilustrado na Figura 33.

Considerando-se os resultados de atividade catalítica dos materiais aquecidos em atmosfera redutora, observou-se um comportamento similar com aqueles aquecidos em atmosfera inerte, com exceção da amostra  $ZrP(7,5:48)CuR$  que mostrou uma queda na atividade catalítica. Tal comportamento não pode ser atribuído a área superficial específica, visto que, não se observou variação nesse parâmetro. Por outro lado, avaliando os resultados da estimativa do tamanho dos cristalitos de cobre metálico (Tabela 6), notou-se que tal amostra fugiu à tendência geral, evidenciando partículas de cobre com tamanhos mais elevados que o esperado.

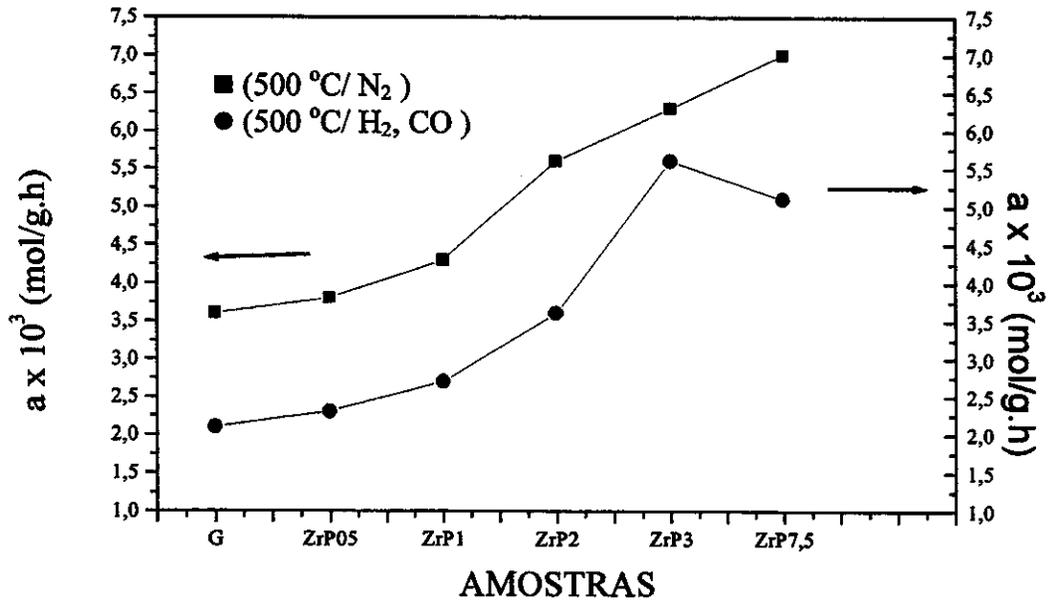


Figura 33. Resultados de atividade catalítica dos fosfatos de zircônio trocados com Cu(II) tratados termicamente em atmosfera inerte ou redutora.

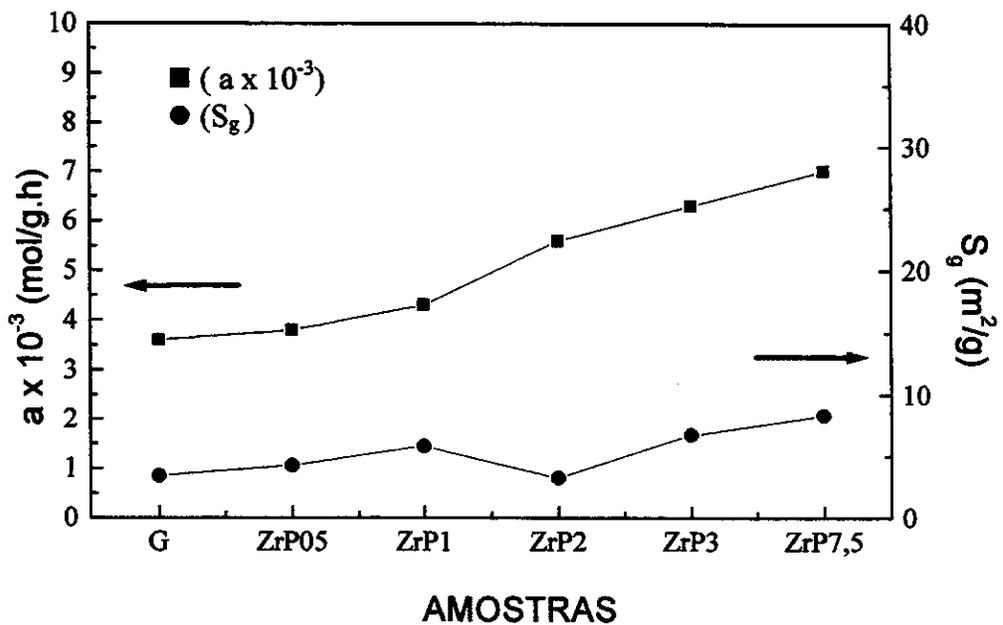


Figura 34. Resultados de atividade catalítica e área superficial específica dos fosfatos de zircônio tratados termicamente em atmosfera inerte.

Provavelmente, o aumento no tamanho das partículas promoveu a diminuição da área metálica disponível para a reação.

### iii) Área Superficial Específica

O aumento da cristalinidade levou a uma diminuição nas taxas de troca iônica, porém aumentou os valores de área específica. Neste caso verificou-se um compromisso entre o desempenho catalítico e os valores de área superficial específica. Esse efeito pode ser visualizado pelo gráfico ilustrado na Figura 34.

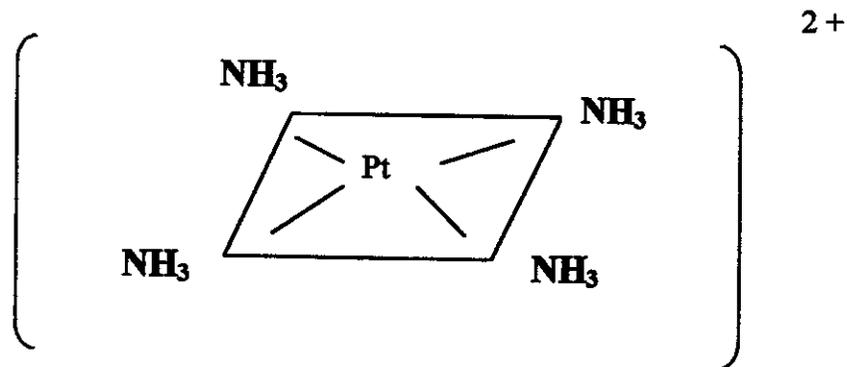
De acordo com os resultados das medidas de seletividade ao dióxido de carbono, observou-se que essa propriedade não variou entre as amostras estudadas. Todos os catalisadores apresentaram seletividade a dióxido de carbono, os valores de seletividade foram em torno de 64 %, que é um valor superior àquele apresentado pelo catalisador comercial (S = 58%). A partir desses resultados, pôde-se concluir que a cristalinidade e o tratamento térmico não afetaram a seletividade desses materiais nas condições experimentais utilizadas.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os materiais sintetizados são duplamente vantajosos, quando comparados com o catalisador comercial: é mais seletivo e pode operar em condições mais severas de processo (relação vapor/ gás = 0,2).

### 4.3. Caracterização dos $\alpha$ -Fosfatos de Zircônio (IV) Trocados com Platina(II)

#### 4.3.1. Difração de Raios-X

Nas Figuras 35 (a), 35 (b) e 35(c) estão ilustrados os difratogramas de raios-X dos fosfatos trocados com platina originais, aquecidos em atmosfera inerte e aquecidos em atmosfera redutora respectivamente. A troca de 0,1meq/g com platina não levou a modificações no padrão de difração das amostras cristalinas, entretanto nos fosfatos amorfos, notaram-se algumas reflexões indicando um início de organização da estrutura lamelar após a intercalação do íon tetraamin platina. O complexo tetraamin platina é provavelmente estabilizado dentro das lamelas do fosfato através das moléculas de água. O íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  apresenta uma simetria quadrado planar com os ligantes amônia, como mostrado abaixo os grupos  $\text{P-O}^-$  podem estar interagindo com as posições axiais do complexo conduzindo assim o direcionamento das lamelas na direção  $c$  dos planos cristalográficos:



uma sugestão para a posição do complexo no interior dos fosfatos, após a intercalação, encontra-se ilustrada na Figura 36. Como esperado, a intercalação do complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  resultou na expansão da distância interlamelar, calculada a partir da reflexão referente aos planos 001, de 7,8 para 10,2 Å, portanto uma variação de 2,4 Å. Este valor descarta a possibilidade de termos o complexo intercalado perpendicularmente às lamelas.

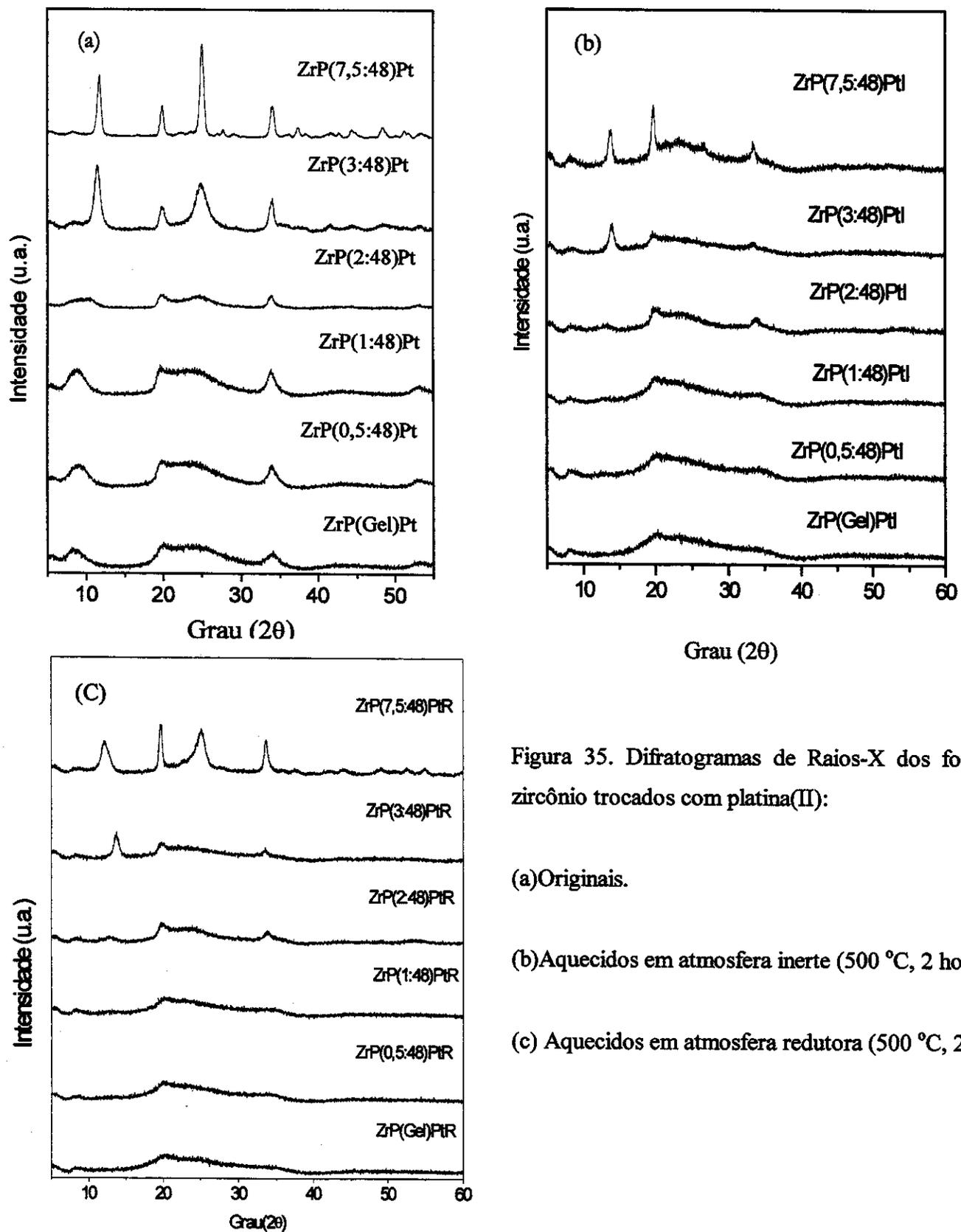


Figura 35. Difratoogramas de Raios-X dos fosfatos de zircônio trocados com platina(II):

(a) Originais.

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas).

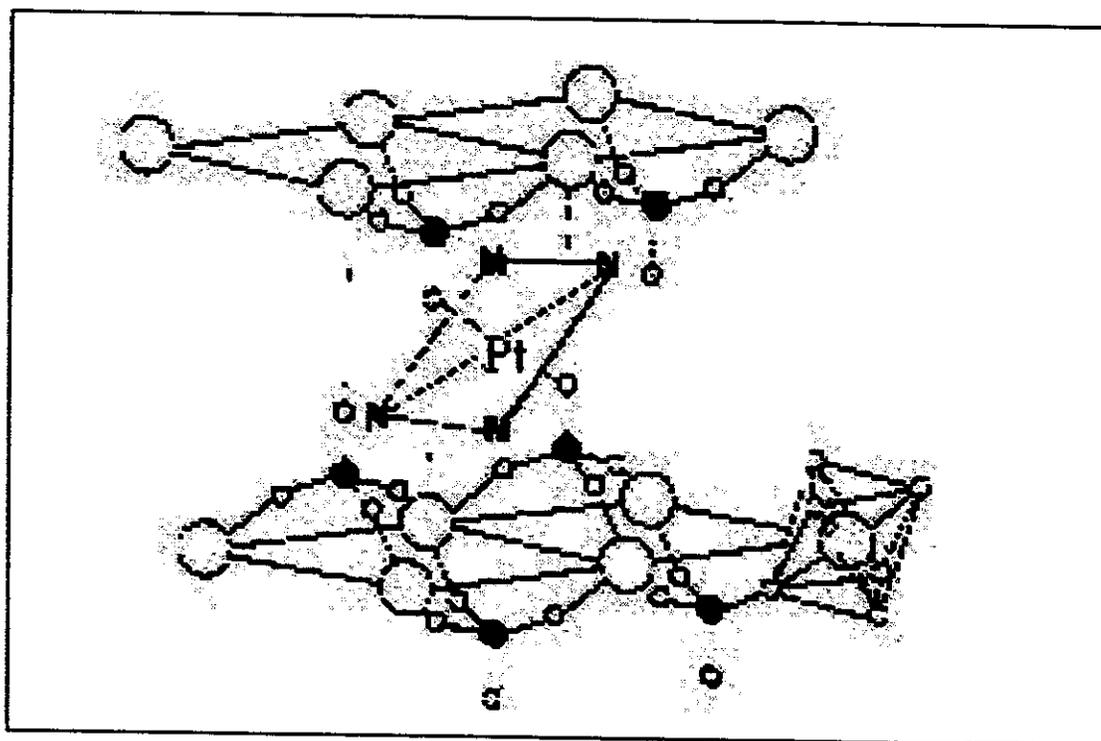


Figura 36. Estrutura idealizada do ZrP intercalado com o íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

De acordo com os difratogramas referentes aos fosfatos trocados com platina e aquecidos em atmosfera inerte ou redutora, notou-se que ocorreu um processo de amorfização na maioria das amostras, com exceção das amostras  $\text{ZrP}(7,5:48)\text{Pt}$  e  $\text{ZrP}(3:48)\text{Pt}$  que evidenciaram alguns picos de difração. O pico referente a reflexão dos planos 001, apresentou distância interlamelar igual a 6,47 Å, sugerindo a formação de uma fase pirofosfato com estrutura lamelar. O processo de amorfização indica que o retículo cristalino dos fosfatos tornou-se altamente desordenado após o aquecimento, provavelmente a decomposição do complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , promoveu o desempilhamento das lamelas. De fato, como já discutido anteriormente, tal complexo atuou direcionando as lamelas na direção c.

### 4.3.2. Análise Química Elementar

Os resultados de análise química elementar dos fosfatos intercalados com platina estão apresentados na Tabela 12 .

Tabela 12 . Teor de platina do ZrP Gel Pt ,ZrP(0,5:48)Pt, ZrP(1:48)Pt, ZrP(2:48)Pt, ZrP(3:48)Pt e ZrP(7,5:48)Pt

AMOSTRA	% Pt ± 0,08	Meq/g ± 0,08
ZrP Gel Pt	0,43	0,09
ZrP (0,5:48) Pt	0,41	0,09
ZrP (1:48) Pt	0,41	0,09
ZrP (2:48) Pt	0,37	0,08
ZrP (3:48) Pt	0,36	0,07
ZrP (7,5:48) Pt	0,34	0,07

No processo de troca com a platina, observou-se que as taxas de platina trocada foi próxima da esperada experimentalmente (0,5% de Pt). Notou-se que os materiais não-cristalinos foram os melhores trocadores. De acordo com a termodinâmica da troca iônica, geralmente, a variação da energia livre vai tornando-se mais positiva à medida que se vai dos materiais amorfos para os cristalinos (considerando um mesmo sistema de troca). Esse efeito está de acordo com os resultados obtidos, onde os materiais semicristalinos foram menos favoráveis ao processo de troca iônica.

### 4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros no infravermelho na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dos fosfatos trocados com platina originais, aquecidos em atmosfera inerte e redutora estão ilustrados nas Figuras 37 (a), 37 (b) e 37 (c), respectivamente.

A partir dos espectros dos fosfatos trocados, notou-se que entrada do íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  na estrutura destes materiais promoveu o desaparecimento das bandas em 3590, 3510 e 3150  $\text{cm}^{-1}$ . É conhecido[120] que as vibrações do grupo  $\text{NH}_3$  ocorrem como bandas de estiramentos N-H na região de 3180 a 3380  $\text{cm}^{-1}$ , as deformações simétricas aparecem entre 1305 e 1380  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto às deformações assimétricas no intervalo de 1560 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  [120]. Isto sugere que o desaparecimento das bandas na região de estiramentos O-H e o alargamento da banda relacionada à deformação  $\text{OH}_2$ , podem ser atribuídos à interação das moléculas de água com o grupo  $\text{NH}_3$ , provavelmente através de pontes de hidrogênio.

Os espectros dos materiais aquecidos em atmosfera inerte ou redutora não evidenciaram modificações nas bandas situadas na região de 3440  $\text{cm}^{-1}$  (estiramentos OH) e 1640  $\text{cm}^{-1}$  (deformação  $\text{OH}_2$ ), notou-se apenas o alargamento da banda situada na região de 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$  (estiramentos P-O), sugerindo que a saída de água e dos ligantes  $\text{NH}_3$  durante o aquecimento refletiu num desordenamento à curta distância.

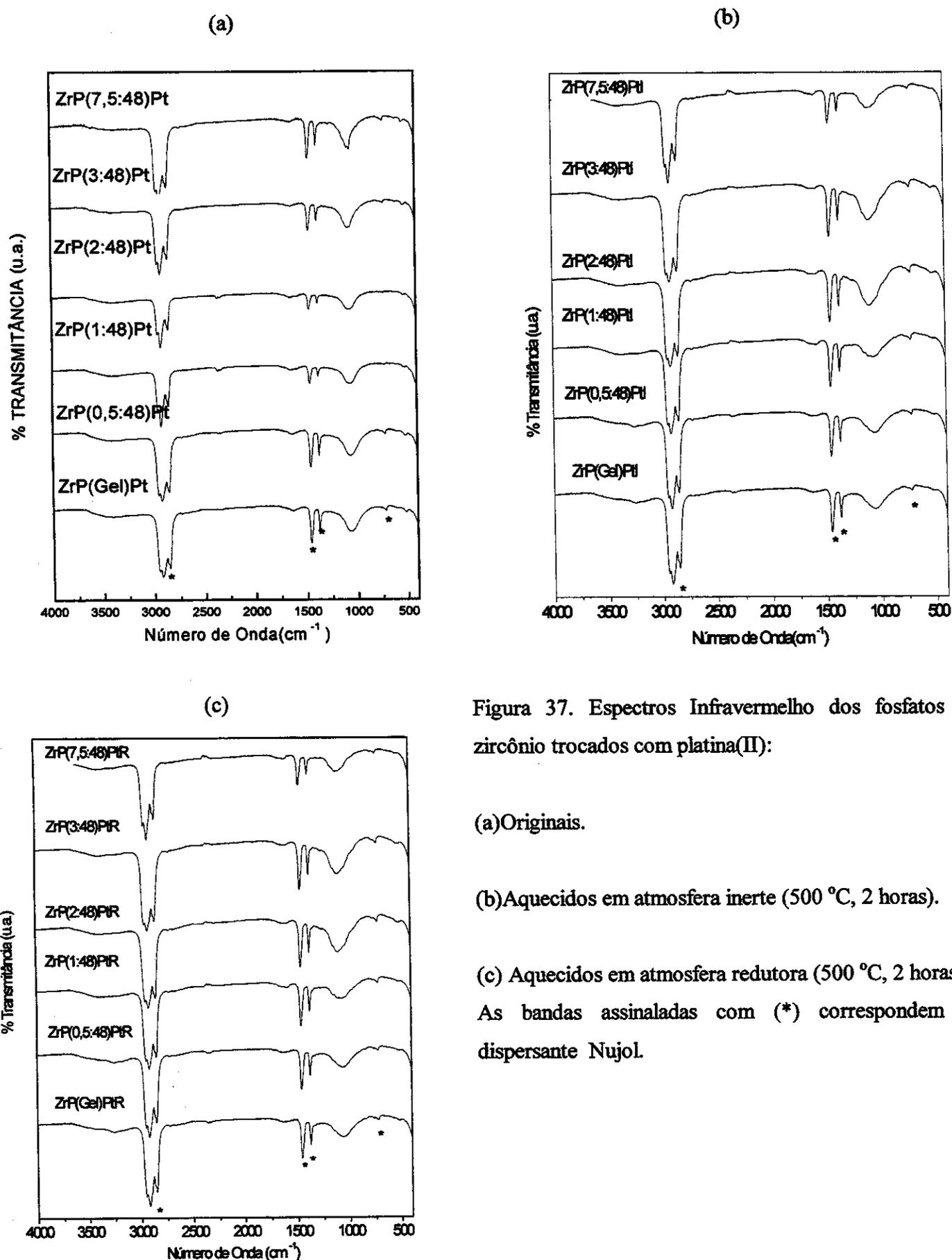


Figura 37. Espectros Infravermelho dos fosfatos de zircônio trocados com platina(II):

(a) Originais.

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas).

As bandas assinaladas com (\*) correspondem ao dispersante Nujol.

#### 4.3.4. Espectroscopia Raman

As Figuras 38(a), 38(b) e 38(c) ilustram os espectros Raman dos fosfatos trocados com o íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

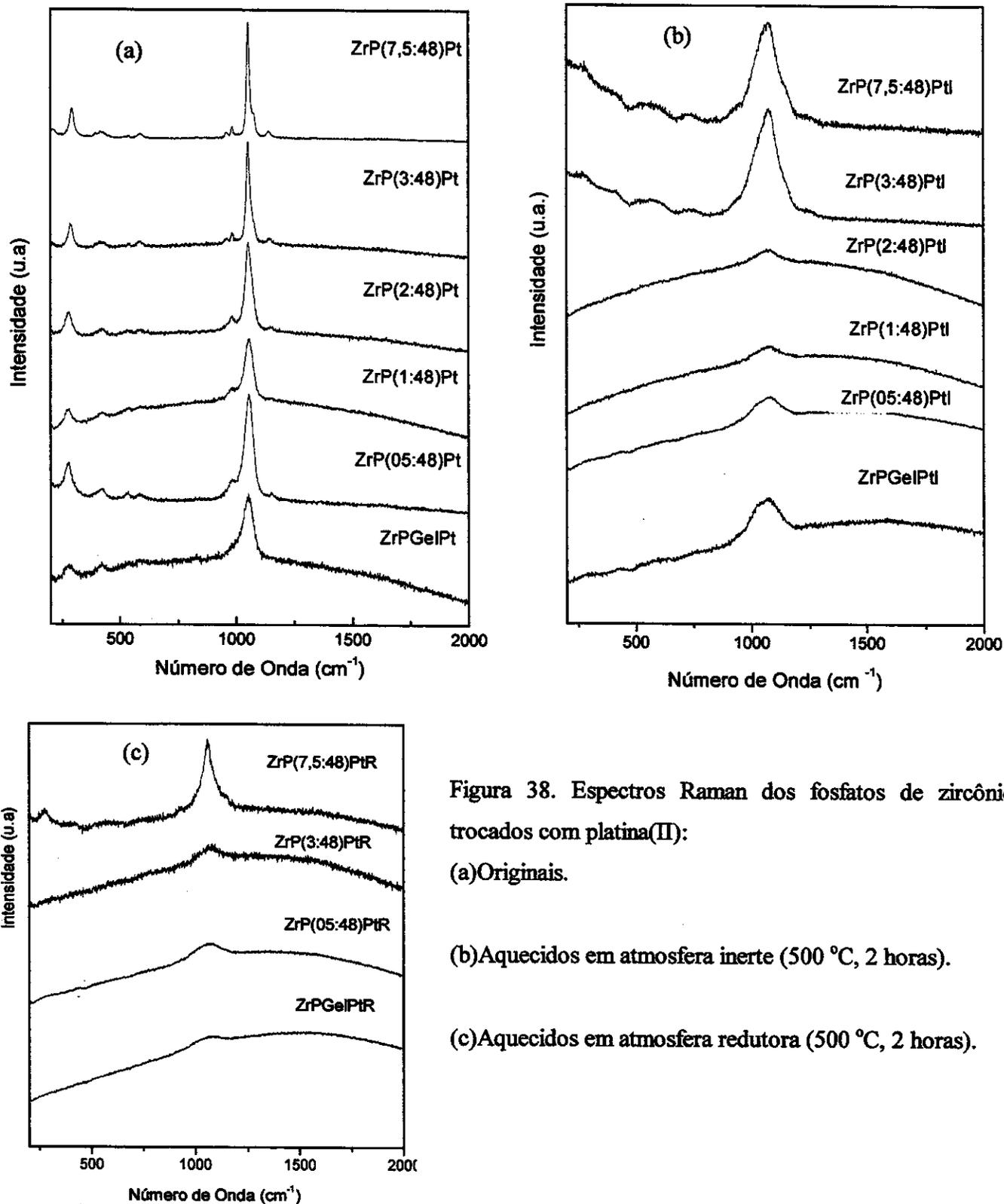


Figura 38. Espectros Raman dos fosfatos de zircônio trocados com platina(II):

(a) Originais.

(b) Aquecidos em atmosfera inerte (500 °C, 2 horas).

(c) Aquecidos em atmosfera redutora (500 °C, 2 horas).

Comparando-se os espectros Raman dos fosfatos originais com aqueles trocados, observou-se nos espectros Raman dos materiais não-cristalinos o estreitamento das bandas em  $1080\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos P-O, e o surgimento de uma banda em  $280\text{ cm}^{-1}$  (modos externos de vibração da rede), confirmando que a entrada do íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  promoveu o ordenamento estrutural, como já fora assinalado quando da discussão dos difratogramas de raios-X.

Após o aquecimento em atmosfera inerte ou redutora, verificou-se que os espectros Raman dos fosfatos trocados, apresentaram modificações consideráveis. Observou-se a diminuição e o alargamento das bandas situadas em  $1080\text{ cm}^{-1}$ , indicando a ocorrência de um certo grau de desordem estrutural à curta distância, que afetaram as ligações P-O.

A linha de base curva apresentada por todas as amostras após o aquecimento, é consequência da elevada fluorescência que apresentaram nessa região. Devido tal limitação não foi possível a obtenção dos espectros das amostras ZrP(1:48)PtR e ZrP(2:48)PtR, com a radiação de comprimento de onda  $633\text{ nm}$  utilizada na obtenção de todos os espectros.

#### 4.3.5. Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC para os fosfatos trocados com  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  encontram-se ilustradas na Figura 39. Foram observadas nas curvas algumas diferenças no comportamento térmico entre os materiais não-cristalinos e os semicristalinos, sobretudo com relação ao pico referente à saída de água. É observado um pico endotérmico largo, em torno de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , devido à saída de água, em todas as amostras. À medida que o retículo cristalino foi tornando-se mais organizado, observou-se uma melhor definição deste pico, que pode estar relacionado com a menor quantidade de água na estrutura dos fosfatos semicristalinos.

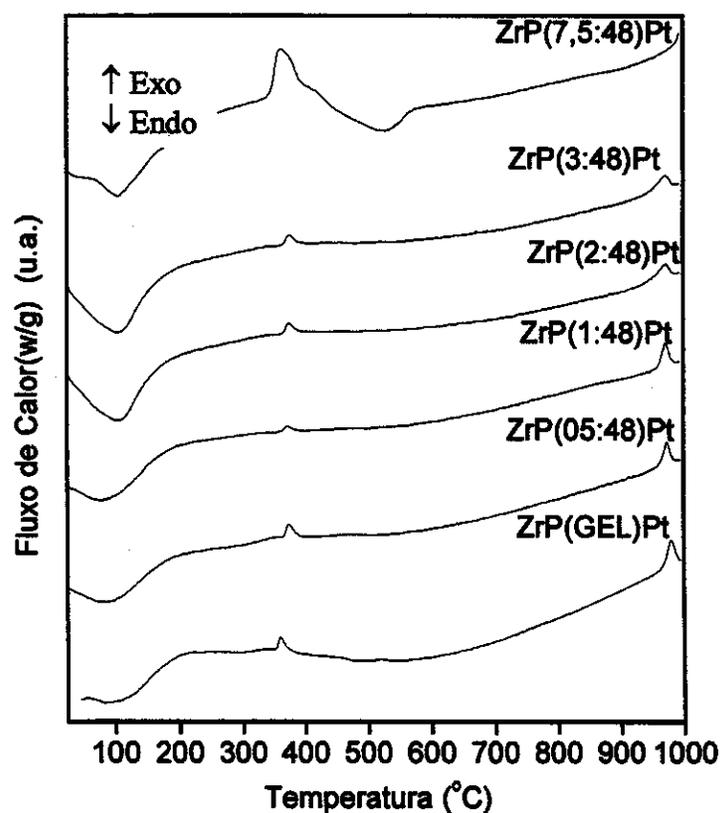


Figura 39. Curvas de DSC para os fosfatos de zircônio trocados com Pt(II).

As amostras semicristalinas, não evidenciaram a definição de três picos endotérmicos na região de 100 a 250°C, como observado nas matrizes hospedeiras e nos materiais trocados com cobre, indicando, que a presença do complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  facilitou a saída da água, através de uma interação mais fraca, provavelmente do tipo N-H...O...H.

Todos os sólidos apresentaram um pico exotérmico, referente a decomposição do complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , em torno de 360°C. Os ligantes  $\text{NH}_3$  são removidos do complexo em temperaturas próximas a 300°C, levando à formação de espécies do tipo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_x]^{2+}$  até a completa decomposição do complexo, que ocorre em torno de 350°C [121]:



A amostra ZrP(7,5:48)Pt, evidenciou um pico endotérmico em torno de 550 °C, que pode estar associado à condensação dos grupos hidrogenofosfatos restantes de lamelas adjacentes levando a interconexão das lamelas através do átomo de oxigênio. Com isso, os grupos hidrogenofosfatos  $\text{HPO}_4^{2-}$  transformam-se em grupos pirofosfato ( $\text{O}_3\text{P-O-PO}_3$ ), para formar pirofosfato com estrutura lamelar. Foi observado ainda um pico exotérmico, centrado em torno de 980°C, que pode ser associado à cristalização do pirofosfato de zircônio na sua forma cúbica.

#### 4.3.6. Análise Termogravimétrica(TG)

As curvas de análise termogravimétrica para as amostras representativas dos fosfatos não-cristalinos e semicristalinos, são apresentadas nas Figuras 40 (a) e 40(b), respectivamente.

De acordo com os resultados de TG, as amostras não-cristalinas e semicristalinas apresentaram duas regiões de perda de massa, sendo que nos sólidos semicristalinos esses eventos foram melhor definidos. Em ambos os casos, a primeira região de perda de massa ocorre numa faixa de temperatura de 100 a 180°C estando associada à desidratação dos fosfatos.

A segunda região de perda de massa ocorreu na faixa de 200 a 600°C para os sólidos não-cristalinos e na faixa de 250 a 550°C para os sólidos semicristalinos. Tal perda de massa pode estar associada a saída dos ligantes  $\text{NH}_3$ , decomposto em temperaturas próximas a 300 °C. Esse evento pode ser confirmado pela presença do pico exotérmico em 360°C nas curvas de DSC.

As pequenas diferenças descritas acima entre os fosfatos não-cristalinos e semicristalinos, com relação a faixa de temperatura na qual o  $\text{NH}_3$  é liberado, pode estar associado à diferença na

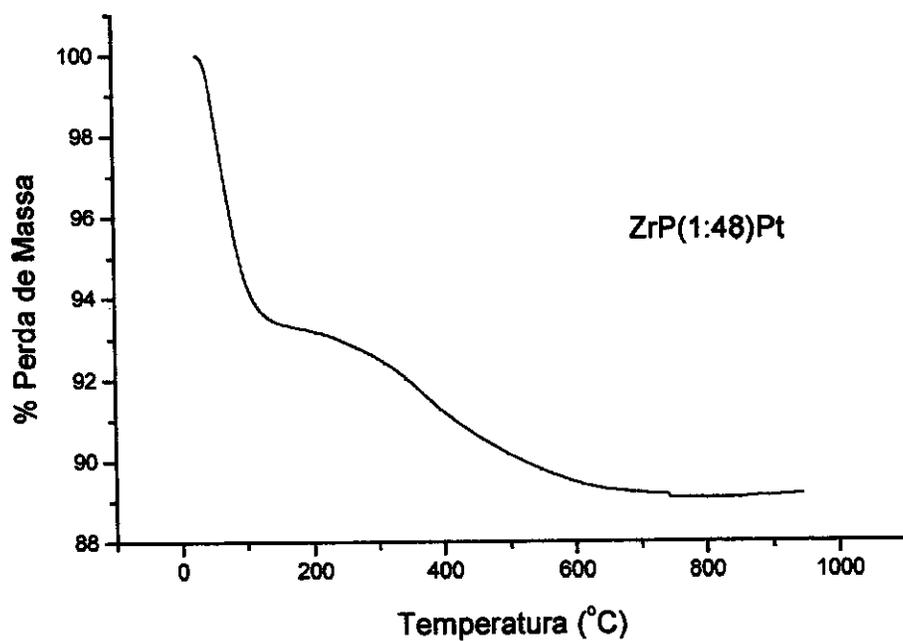


Figura 40(a). Curva TG da amostra ZrP(1:48)Pt representativa dos fosfatos de zircônio não-cristalinos.

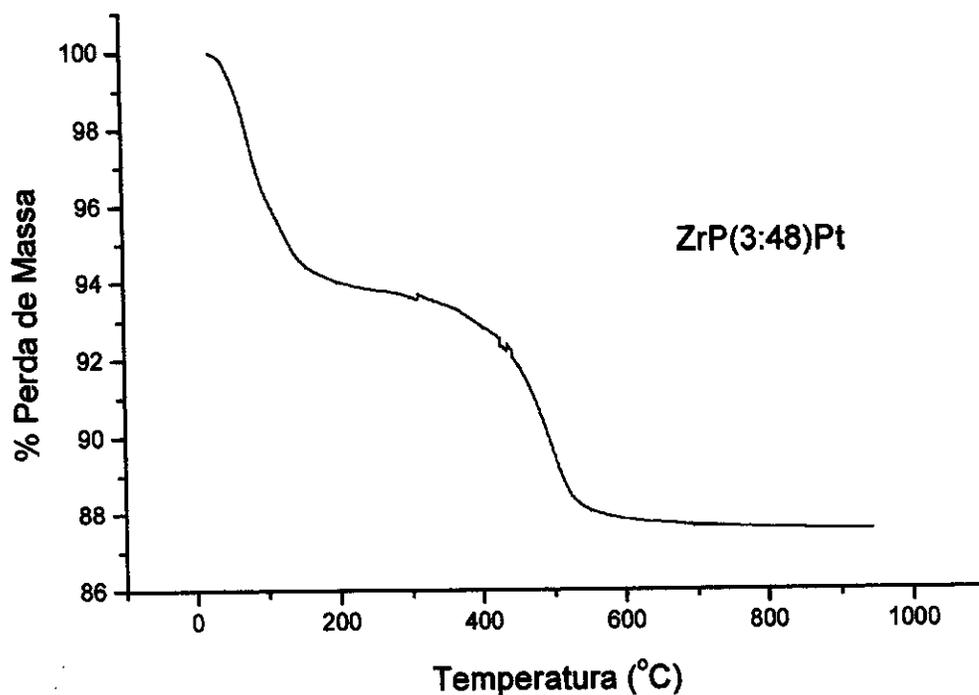


Figura 40(b). Curva TG da amostra ZrP(3:48)Pt representativas dos fosfatos de zircônio semicristalinos.

quantidade do íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  presente nos sólidos não-cristalinos. Como já discutido anteriormente, é importante destacar que a propriedade de troca-iônica é sensível ao grau de cristalinidade do material utilizado.

#### 4.3.7. Área Superficial Específica (BET)

Na Tabela 13 encontram-se os valores de área superficial específica dos fosfatos trocados com  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  originais, aquecidos em atmosfera inerte e aquecidos em atmosfera redutora.

Tabela 13 . Resultados de área superficial específica dos fosfatos de zircônio intercalados com platina: originais, aquecidos em atmosfera inerte e aquecidos em atmosfera redutora.

AMOSTRA	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g) $\pm$ 0,2
ZrP Gel Pt	2,8
ZrP (0,5:48)Pt	3,0
ZrP (1:48)Pt	3,4
ZrP (2:48)Pt	4,0
ZrP (3:48)Pt	5,2
ZrP (7,5:48)Pt	6,5
ZrP Gel PtI	2,1
ZrP (0,5:48)PtI	2,4
ZrP (1:48)PtI	2,7
ZrP (2:48)PtI	3,6
ZrP (3:48)PtI	4,3
ZrP (7,5:48)PtI	4,8
ZrP Gel PtR	3,2
ZrP (0,5:48)PtR	3,2
ZrP (1:48)PtR	3,4
ZrP (2:48)PtR	4,1
ZrP (3:48)PtR	5,0
ZrP (7,5:48)PtR	6,3

De acordo com os resultados de área superficial específica obtidos pelo método BET, observou-se que os valores de área variaram na faixa de 2,1 a 6,5 m<sup>2</sup>/g. Numa tendência geral, os valores de área apresentaram um aumento discreto com a transição não-cristalino para semicristalino. Observou-se um pequeno decréscimo nos valores de área após o tratamento térmico em atmosfera inerte, todavia não se verificou alterações significativas após o tratamento em atmosfera redutora.

#### 4.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura

Após a troca com o íon [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> notou-se alterações na morfologia dos fosfatos que passaram a exibir uma morfologia constituída de placas com tamanhos bastante variados e textura não uniforme, revelando uma distribuição bastante heterogênea nos tamanhos das partículas. Os tratamentos térmicos não levaram à modificações substanciais na morfologia desses materiais. Uma uniformização dos tamanhos das placas e na textura que passou a ser mais homogênea, foi verificada após os aquecimentos. As micrografias de um conjunto representativo de amostras dos fosfatos trocados com o íon [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> e com aquecimentos em atmosfera inerte e redutora estão ilustrados na Figura 41 (a) a 41(c).

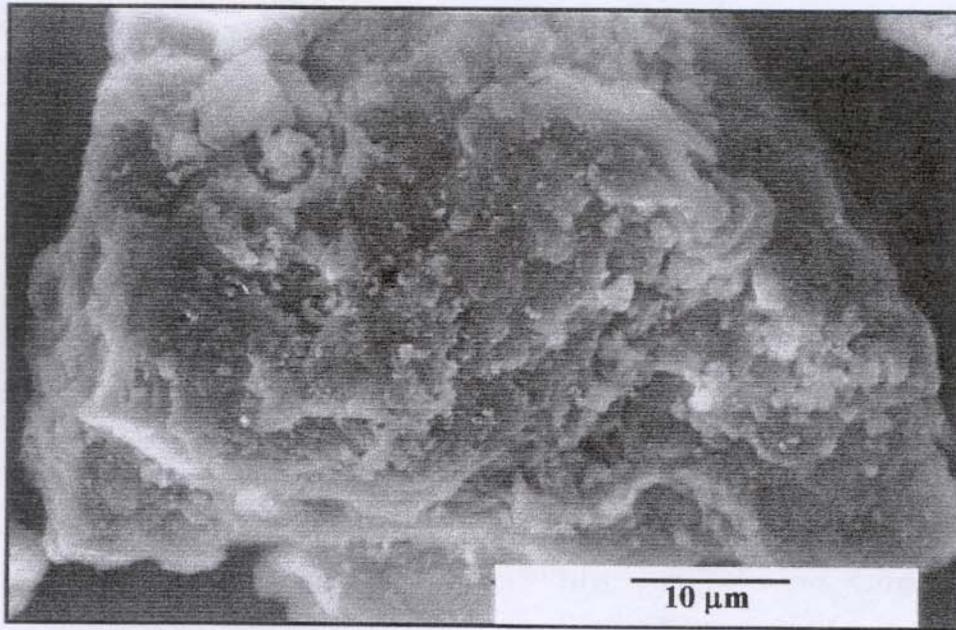


Figura 41 (a). Micrografia de MEV para a amostra ZrP(3:48)Pt

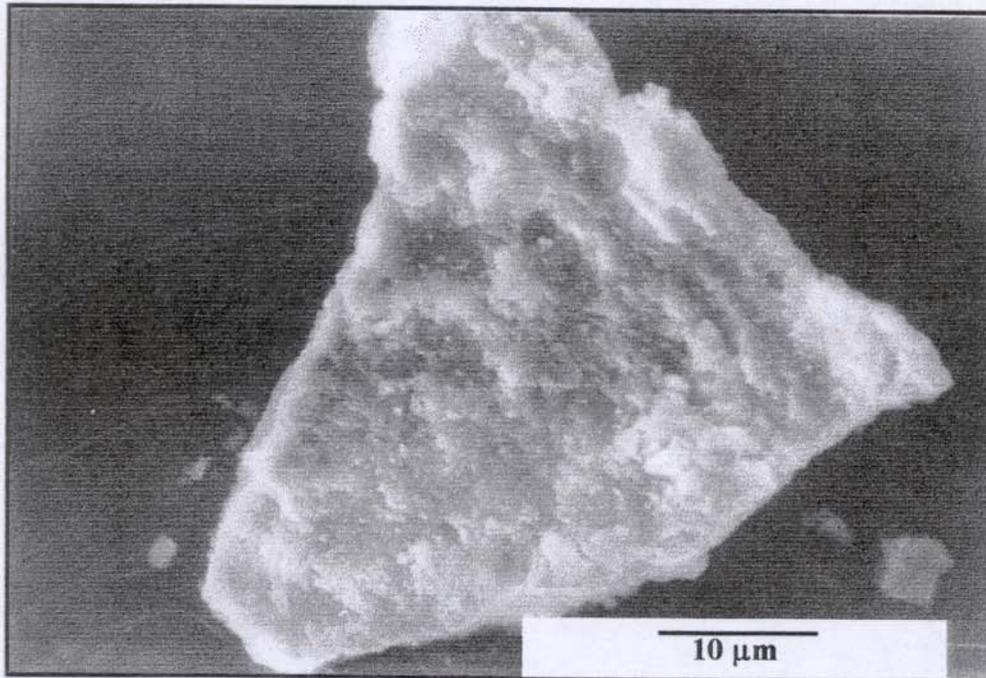


Figura 41 (b). Micrografia de MEV para a amostra ZrP(3:48)PtI

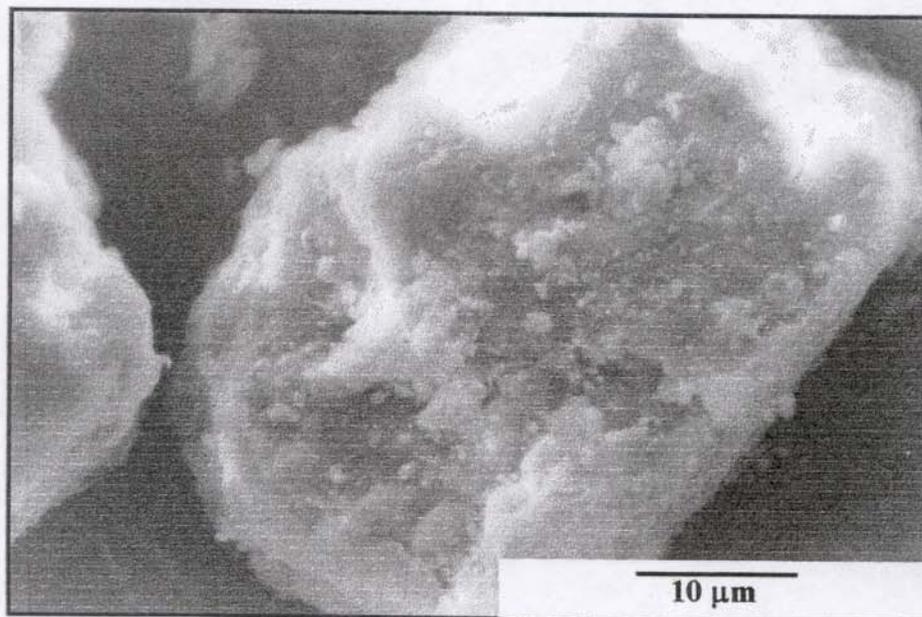


Figura 41 (c). Micrografia de MEV para a amostra ZrP(3:48)PtR

#### 4.3.9.Redução Termoprogramada (TPR)

Os termogramas de redução termoprogramada (TPR) evidenciaram diferentes perfis das curvas térmicas, que variaram com a cristalinidade. As amostras semicristalinas, apresentaram uma melhor definição das curvas referentes ao consumo de hidrogênio, indicando que a organização das lamelas facilitou a difusão do gás no espaço interlamelar, favorecendo o processo de redução da platina situada em sítios bem definidos do retículo cristalino. As diferenças entre os perfis do TPR para os sólidos não-cristalinos e semicristalinos, podem ser observados nas Figuras 42(a) e 42 (b), onde temos os dois extremos: ZrP GelPt e ZrP(7,5:48)Pt.

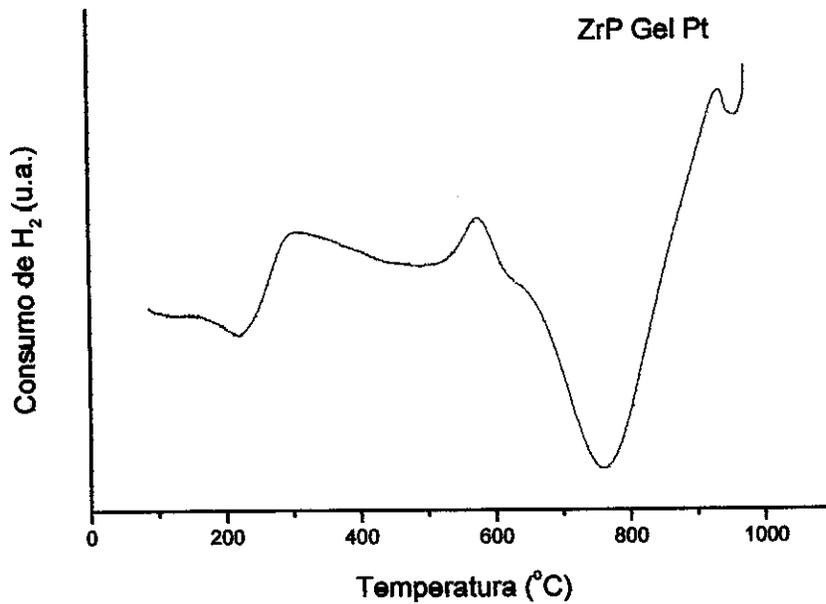


Figura 42(a). Perfil de TPR para a amostra ZrP Gel Pt referente aos fosfatos de zircônio amorfos.

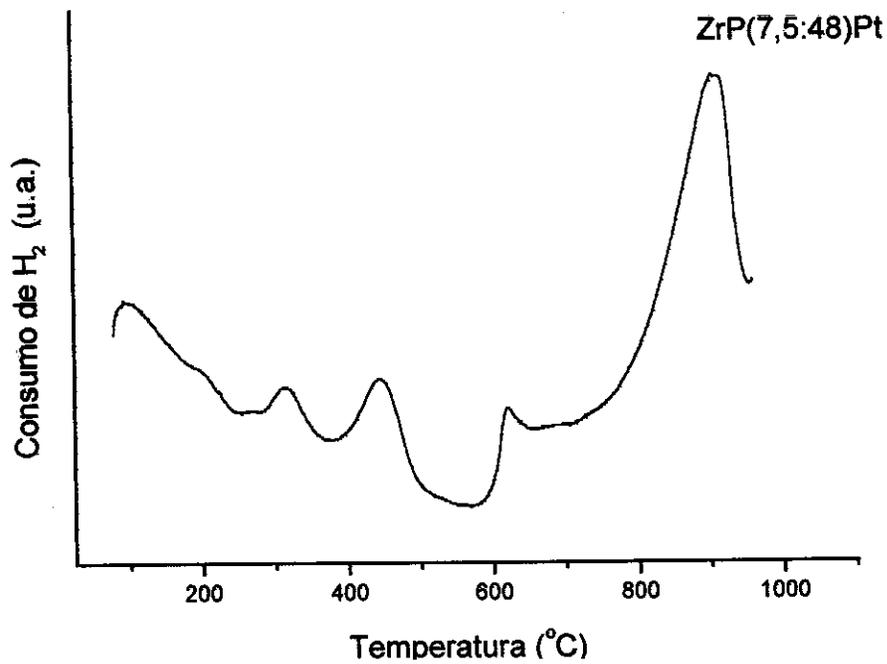


Figura 42(b). Perfil de TPR para a amostra ZrP(7,5:48)Pt referente aos fosfatos de zircônio semicristalinos.

É provável que os picos centrados em 650 °C e 900 °C, estejam associados a uma adsorção reversível do hidrogênio na superfície do fosfato de zircônio. Os picos de consumo de hidrogênio, situados em 300 e 450 °C [Figura 42(b)], podem ser interpretados de acordo com dados reportados na literatura [78] como:

- 1) Redução dos íons  $Pt^{2+}$  situados na superfície do fosfato;
- 2) Restante da redução dos íons  $Pt^{2+}$ , provavelmente dos íons situados em sítios bem definidos no interior do espaço interlamelar.

#### 4.3.10. Quimissorção por Pulsos de Hidrogênio

Considerando-se a composição das diferentes amostras nas experiências de quimissorção por pulsos de hidrogênio (Tabela 14), observou-se uma variação na capacidade de quimissorção de hidrogênio com a cristalinidade, indicando diferentes interações da platina com a matriz hospedeira.

Tabela 14. Resultados da composição e dispersão da platina dos fosfatos intercalados com platina e tratados termicamente em atmosfera redutora.

AMOSTRA	COMPOSIÇÃO (%)	DISPERSÃO (%)	Área Metálica ( $m^2/g$ )
ZrP Gel PtR	0,43	20	0,24
ZrP (0,5:48)PtR	0,41	25	0,28
ZrP (1:48)PtR	0,41	31	0,35
ZrP (2:48)PtR	0,37	35	0,36
ZrP (3:48)PtR	0,36	41	0,41
ZrP (7,5:48)PtR	0,34	55	0,51

À medida que o retículo cristalino foi tornando-se mais organizado, notou-se um aumento na dispersão e na área metálica. Isto sugere que o aumento da organização favorece uma maior interação da platina com a matriz hospedeira (embora com teores mais baixos.). O aumento da dispersão com a organização do retículo cristalino dos fosfatos pode ser provavelmente atribuído à organização das lamelas, que promoveu uma difusão mais lenta do precursor da platina pela estrutura do fosfato, conduzindo a uma melhor dispersão do metal.

#### 4.3.11. Avaliação da Atividade Catalítica

Foram realizados experimentos de limitações difusionais com a amostra ZrP(7,5:48)PtR, de acordo com as condições descritas no item 3.2.10. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 15. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a reação não foi limitada por difusão, nas condições experimentais utilizadas, uma vez que não houve variação significativa da atividade.

Os resultados de avaliação da atividade catalítica dos fosfatos trocados com platina, conduzida a 370°C e relação vapor/gás igual a 0,2, são apresentados na Tabela 16. Observou-se que todos os sólidos foram ativos em relação à reação de HTS. Contudo, mostraram diferentes desempenhos, em função da cristalinidade, da dispersão da platina, da área superficial específica e da etapa de redução. Tal metal é um eficiente catalisador de oxidação e pode ser considerado como a fase ativa dos catalisadores obtidos. Foi realizado um teste com o material ZrP (7,5:48) sem platina, que apresentou uma atividade de  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ . O fosfato mais ativo foi a amostra ZrP (7,5:48)PtR que apresentou uma atividade de  $36,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , cerca de dezoito vezes mais ativo, o que mostra que a atividade se deve principalmente à platina. Todos os fosfatos trocados com platina apresentaram atividades catalíticas superiores aos catalisadores de HTS de última geração ( $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ), que como já mencionamos, são sólidos à base de

óxidos de ferro contendo óxidos de cromo e de cobre. Consideramos importante fazermos uma avaliação da variação do desempenho catalítico dos materiais obtidos em função dos seguintes parâmetros: i) Etapa de redução, ii) Cristalinidade, iii) Área Superficial Específica e iv) Dispersão da platina.

Tabela 15 . Testes de limitações difusionais da amostra ZrP(7,5:48)PtR: Atividade catalítica (a) e % de seletividade (S).

TESTE	$a \cdot 10^3$ (mol/g.h) $\pm$ 0,5	%S
1	36,4	70
2	36,6	71
3	36,1	70

Tabela 16. Área superficial específica ( $S_g$ ), atividade catalítica (a) dos fosfatos de zircônio trocados com platina e aquecidos em atmosfera redutora, atividade catalítica (\*a) dos fosfatos de zircônio trocados com platina, aquecidos em atmosfera redutora e submetidos à redução com  $H_2$  de alta pureza e seletividade a dióxido de carbono (%S).

AMOSTRA	$S_g$ ( $m^2/g$ ) $\pm$ 0,2	$a \cdot 10^3$ (mol/g.h) $\pm$ 0,5	* $a \cdot 10^3$ (mol/g.h) $\pm$ 0,5	% S
ZrP Gel PtR	3,2	5,3	16,2	71
ZrP (0,5:48)PtR	3,2	5,7	17,0	70
ZrP (1:48)PtR	3,4	6,1	20,3	70
ZrP (2:48)PtR	4,1	6,4	24,1	71
ZrP (3:48)PtR	5,0	7,3	29,2	72
ZrP (7,5:48)PtR	6,3	8,6	36,4	70

### **i) Efeito da Etapa de Redução**

A fase ativa da platina em reação de oxidação é forma metálica. Em função disso foram testados apenas os materiais reduzidos. Observou-se, num primeiro momento que os desempenhos catalíticos foram relativamente baixos para um sistema contendo platina. Os baixos rendimentos foram atribuído à redução incompleta da platina nas condições experimentais utilizadas. Diante disso, os sólidos foram submetidos a um processo de redução mais intenso, antes de serem testados. Nesse processo, as amostras foram acondicionadas num reator e aquecidas a 500°C durante duas horas com hidrogênio de alta pureza, numa taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de alimentação de 100 mL/min. Após esse processo, os sólidos apresentaram melhores desempenhos, sendo que este efeito pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 16.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que os fosfatos submetidos ao pré-tratamento, foram cerca de três vezes mais ativos que aqueles submetidos apenas ao tratamento térmico em atmosfera redutora. Esse efeito indica que o pré-tratamento com hidrogênio é uma etapa determinante na ativação desses catalisadores.

### **ii) Efeito da Cristalinidade**

De acordo com os resultados de atividade catalítica dos diferentes fosfatos obtidos, notou-se um aumento na atividade catalítica à medida que o retículo cristalino dos fosfatos foi tornando-se mais organizado. Como já discutido anteriormente, na série de fosfatos trocados com cobre (II), a organização das lamelas na direção c promove o aumento da superfície interna destes materiais. Com isso, a difusão dos reagentes aos sítios ativos é facilitada e o contato reagente-catalisador é maior. Conseqüentemente, melhores taxas de conversão são obtidas para os fosfatos com a estrutura lamelar já ordenada.

Esse efeito sugere que, a atividade catalítica dos  $\alpha$ -ZrP está diretamente relacionada à transição: Desordem  $\longrightarrow$  Ordem.

### iii) Efeito da Área Superficial Específica

Comparando-se os resultados de atividade catalítica com os valores de área superficial específica, observou-se que essa propriedade aumentou com o aumento da área. De fato, os sólidos com maiores áreas superficiais tendem a apresentar maior número de sítios ativos e, conseqüentemente, promovem um melhor desempenho catalítico.

O efeito da cristalinidade e da área superficial específica no desempenho catalítico dos fosfatos trocados com platina podem ser melhor visualizados a partir do gráfico ilustrado na Figura 43.

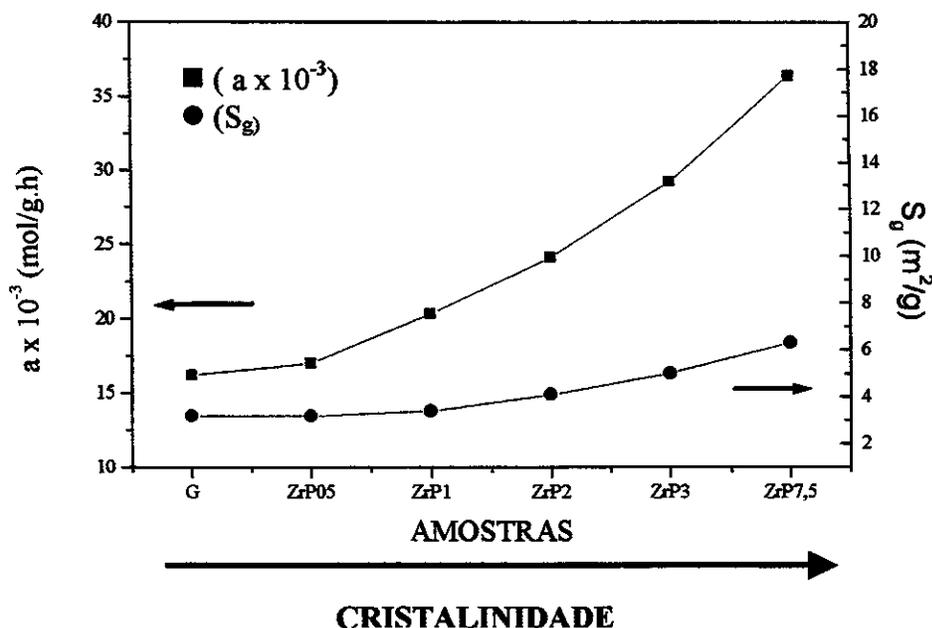


Figura 43. Resultados de atividade catalítica e área superficial específica dos fosfatos de zircônio trocados com platina e submetidos à pré-tratamento com hidrogênio de alta pureza.

#### iv) Efeito da Dispersão Metálica

A atividade catalítica foi diretamente proporcional à dispersão da platina, conforme os resultados de quimissorção de pulsos de hidrogênio apresentados na Tabela 14. Os fosfatos semicristalinos apresentaram as maiores taxas de dispersão e também os melhores desempenhos catalítico. Quando o material está desorganizado, uma parte da platina (embora em teores mais elevados) se torna inacessível aos reagentes, pois apresentam uma baixa dispersão, conduzindo a um desempenho catalítico inferior. Dessa forma, a atividade catalítica dos sólidos, na reação de conversão de monóxido a dióxido de carbono com vapor d'água, está relacionada ao número de sítios ativos expostos, e portanto à dispersão.

Os resultados das medidas de seletividade ao dióxido de carbono, indicaram que essa propriedade manteve-se inalterada em todas as amostras avaliadas. Os fosfatos intercalados com platina apresentaram seletividade a dióxido de carbono em torno de 70%.

Os resultados de desempenho catalítico mostraram que os fosfatos contendo platina são catalisadores promissores para a reação de HTS. Eles possuem as seguintes vantagens diferenciais: são cerca de dezoito vezes mais ativos que o catalisador comercial; são mais seletivos e podem ser empregados na reação sob condições de baixo conteúdo de vapor (relação vapor/gás = 0,2). Este último aspecto é particularmente atrativo, do ponto de vista industrial, pois deve levar a reduções importantes nos custos de energia.

## Capítulo V

### *Conclusões*

Os resultados e discussões feitos nas páginas anteriores permitiram que fossem tiradas as seguintes conclusões:

➤ É possível controlar a cristalinidade dos  $\alpha$ -ZrP, mediante concentração de ácido fosfórico e tempo de refluxo, permitindo a obtenção de materiais com diferentes propriedades.

➤ O aumento da cristalinidade e a troca iônica com cobre(II) ou platina(II), promoveram modificações nos espectros vibracionais (Infravermelho e Raman) que puderam ser associados à variações da ordem das estruturas hospedeiras.

➤ Os eventos térmicos mostraram uma dependência com a variação da cristalinidade e o metal intercalado.

➤ O processo de intercalação com cobre(II) neste sistema, contribuiu para o aumento da desordem das estruturas hospedeiras, entretanto a intercalação da platina a partir do íon  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , promoveu uma organização desses materiais.

➤ Os resultados de espectroscopia de absorção de raios-X, para as amostras trocadas com cobre, confirmaram a formação de cobre metálico após o aquecimento em atmosfera redutora.

Indicaram, também, ordem à longa distância, sugerindo a presença de clusters de cobre entre as lamelas do fosfato.

➤ A partir dos resultados de microscopia eletrônica de varredura, notou-se que os fosfatos sintetizados, apresentaram morfologias distintas que variaram com a cristalinidade, intercalação do cobre ou da platina (via processo de troca-iônica) e com os tratamentos térmicos aos quais foram submetidos.

➤ Os resultados de redução termoprogramada, evidenciaram diferentes perfis de redução que também variaram com a cristalinidade. Os materiais semicristalinos, apresentaram, via-de-regra, uma melhor definição nas curvas referentes ao consumo de hidrogênio, indicando que a organização do retículo cristalino facilitou o processo de redução das espécies redutíveis.

➤ De acordo com os resultados de quimissorção por pulsos de hidrogênio, notou-se um aumento na dispersão e na área metálica da platina, à medida que o retículo cristalino foi tornando-se mais organizado. Isto sugere que o aumento na cristalinidade, favoreceu uma maior interação da platina com a matriz hospedeira.

➤ Os resultados de atividade catalítica indicaram que essa propriedade variou em função da cristalinidade e do metal trocado. O aumento da cristalinidade levou a uma diminuição nas taxas de troca iônica, porém aumentou os valores de área específica e favoreceu um melhor desempenho catalítico. Isto foi atribuído à organização das lamelas, que aumenta o acesso dos

---

reagentes aos sítios ativos (cobre ou platina). Dessa forma, a amostra mais cristalina e com maior área específica, apresentou melhores desempenhos catalíticos.

➤ Concluiu-se que existe um compromisso entre a organização das estruturas hospedeiras, favorecendo a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, com relação à atividade catalítica dos sólidos.

➤ Obteve-se, nesta tese, materiais com atividade catalítica que os habilitam como catalisadores com grande potencial de utilização industrial.

## Capítulo VI

### *Trabalhos Futuros*

Os resultados apresentados nesta tese ensejam as seguintes possibilidades:

- Sintetizar fosfatos de zircônio com alto grau de cristalinidade e avaliar suas propriedades de troca-iônica e catalíticas, aproveitando-se de toda a metodologia dominada e desenvolvida neste trabalho.
  
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores mais ativos através de testes de longa duração.
  
- Estudo cinético da reação utilizando o catalisador mais ativo.
  
- Avaliar o desempenho catalítico dos fosfatos sintetizados, neste trabalho, em reações de oxidação de compostos orgânico-voláteis (VOCs).

## Capítulo VII

### Referências Bibliográficas

1. Alberti, G., Constatino, U., Layred Solids and their Intercalation Chemistry, Atwood, J.L., davie, L.E.D., Macnio, D.D., Vogle, F. (eds.), Comprehensive Supramolecular Chemistry, volume 7, Pergamon, New York, 1, 1996.
2. Dines, M. B., J. Chem. Educ., **51(4)**, 221, 1974.
3. Schöllhorn, R., Physica, **99B**, 89, 1980.
4. Maia, D.J., De Paoli, M.A., Alves, O. L., Zarbin, A. J.G., Neves, S., Quim. Nova, **23**, 204, 2000.
5. Alberti, G., Recent Developments in Ion Exchange, Williams, P.A., Hudson, M.J. (eds.), Elsevier Applied Science, London- New York, p. 233, 1987.
6. Amphlet, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964.
7. Grismshaw, R.W. and Harland, C.E., Ion Exchange Introduction to Theory and Practice, Chemical Society, London, 1975.
8. Hellferich, F., Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962.
9. Daumas, N., and Héroid, A., C.R. Séances Acad. Sci., Ser. C., **268**, 373, 1969.
10. Thorpe, M.F., Phys. Rev. B, **39**, 10370, 1989.
11. Ubbelohde, A.R., Intercalated Layered Materials F. Lévy (ed.) , D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, p.1, 1979.
12. Schöllhorn, R., Intercalation Chemistry, M.S. Whittingan and A.J. Jacobson (ed.), Academic Press, New York, p. 315, 1982.
13. Alberti, G. and Constantino, U. In Intercalation Chemistry, M.S. Whittingan and A.J. Jacobson (ed.), Academic Press, New York, p. 147, 1982.

14. Reis, R.R., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1994.
15. Clearfield, A., Chem. Rev., **88**, 125, 1988.
16. Clearfield, A. Inorganic Ion Exchange Materials, Editora CRC Press, Boca Raton, Flórida, **2**, 1982.
17. Garrido, F.M.S. and Alves, O. L., J. Non-Cryst. Solids, **98**, 121, 1990.
18. Poojary, D. M. and Clearfield, A, Inorg. Chem., **33**, 3685, 1994.
19. Perguer, S.B.C., Corma, A. and Fornes, V., Quím. Nova, **22 (5)**, 693, 1999.
20. Pavlova, S.N., Sadykov, V.A., zabolotnaya, G.V., et al. Solid States Ionics, **141-142**, 683, 2001.
21. Goodenough, J.B., Hong, H., Kafalas, J.A., Mater. Res. Bull., **11**, 173, 1976.
22. Alamo, J., Roy, R.J. Mater. Sci. **21**, 444, 1986.
23. Alamo, J., Solid State Ionics, **63-65**, 547, 1993.
24. Komarneni, S., Int. J. High Technol. Ceram. **4**, 31, 1998.
25. Zsinka, L., Szirte, L., So, L.V., J. Thermal Anal., **14**, 245, 1978.
26. Barboux, P., Livage, J., Solid State Ionics, **34**, 47, 1989.
27. Ginestra, A., Galli, P., Berardelli, M.L., Massucci, M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., **527**, 1984.
28. Troup, J.M., Clearfield, A., Inorg. Chem., **16**, 3311, 1977.
29. Clearfield, A. and Smith, G.D., Inorg. Chem., **8**, 431, 1969.
30. Albertson, A., Oskarsson, A., Tellgren, R. And Thomas, J.O., J. Phys, Chem., **81**, 1534, 1977.
31. Alberti, G., Casciola, M., Constantino, U. and Vivani, R., Adv. Mater., **8**, 291, 1996.
32. Alberti, G. and Costantino, U., J. Mol. Catal. A: Chem., **27**, 235, 1984.
33. Garrido, F.M.S, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1989.

34. Vesely, V. and Pekarek, V. *Talanta*, **19**, 219, 1972.
35. Alberti, G., *Acc. Chem. Res.*, **11**, 163, 1978.
36. Clearfield, A., *J. Mol. Catal., A: Chem.* **27**, 251, 1984.
37. Clearfield, A. and Thakur, D. S. , *Appl. Catal. A*, **26**, 1, 1986.
38. Davis, B. H., Russell, S. N., Reucroft, P.J., and Shalvoy, R. B., *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**, 1917, 1980.
39. Colón, J.L., Thakur, D.S., Yang, C., Clearfield, A. and Martin, C.R., *J.Catal.* **124**, 148, 1990.
40. Clearfield, A. and Thakur, D. S. , *J.Catal.* **65**, 185, 1980.
41. Thakur, D. S., and Clearfield, A., *J.Catal.* **69**, 230, 1981.
42. Segawa, K., Kurusu, Y., Nakajima, Y., and Kinoshita, M., *J. Catal.* **94**, 491, 1985.
43. Noller, H., and Klaadning, K., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **13**, 194, 1976.
44. Ginestra, A., Patrono, P., Berardelli, M.L., Galli, P., Ferragina, C. and Massucci, M.A., *J. Catal.*, **103**, 346, 1987.
45. Watanabe, Y., Matsumura, Y., Izumi, Y. and Mizutani, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 2922, 1974.
46. Clearfield, A., *J. Catal.* **56**, 296, 1979.
47. Emig, G. and Hofmann, H., *J. Catal.* **84**, 15, 1983.
48. Gryaznova, Z.V., Ponomareva, N.N., Nefedova, A. R., Yeshchenko, L.S. , Dvoskina, R. N. and Yakovenko, Z.I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 393, 1982.
49. Borade, R.B., Zhang, B. And Clearfield, A., *Catal. Lett.*, **45**, 233, 1997.
50. Cheng, S. and Clearfield, A., *J. Catal.* **94**, 455, 1985.
51. Cheung, S. and Clearfield, A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **80**, 1549, 1984.
52. Iwamoto, M., Nomura, Y. and Kagawa, S., *J. Catal.* **69**, 234, 1981.

53. Robles-Mérida, J., Castelón-Rodríguez, E., López-Jiménez, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 169, 1999.
54. Costa, M.C.C., Hodson, L.F., Johnstone, R.A.W., Liu, J. Y., Whittaker, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 349, 1999.
55. Johnstone, R.A.W., Yao-Liu, J., Whittaker, D., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **174**, 159, 2001.
56. Johnstone, R.A.W., Yao-Liu, J., Whittaker, D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, 1287, 1998.
57. Solsona, B., López-Nieto, J.M., Alcántara-Rodríguez, M., Rodríguez-Castellon, E., López-Jimenez, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **153**, 199, 2000.
58. Pavlova, S.N., Sadykov, V.A., Zabolotnaya, G.V., et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **158**, 319, 2000.
59. Szirtes, L. and Matusek, K. *React. Kinet. Catal. Lett.* **69**, 63, 2000.
60. Benvenuti, F., Carlini, C., Patrono, P. et al. *Appl. Catal. A*, **193**, 147, 2000.
61. Dume, C., Kervennal, J., Hub, S., Hölderich, W.F., *Appl. Catal. A*, **180**, 421, 1999.
62. Jiménez-Lopes, A., Rodríguez-castellon, E., Santamaria-González, J. et al. *Langmuir*, **16**, 3317, 2000.
63. Andreev, A., Idakiev, V., Mihajlova, D. and Shopov, D., *Appl. Catal. A*, **22**, 358, 1986.
64. Chichen, G. C., Logan, R. H. and Spencer, M. S., *Appl. Catal. A*, **12**, 69, 1984.
65. Fernandes, N.F., 8º Seminário Brasileiro de Catálise, 507-513, 1997.
66. Campbell, C.T. and Koel, B. E, *Surf. Sci.*, **186**, 393, 1987.
67. Newsome, D.S., *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **275**, 2192, 1980.
68. Hutchings, G.J., *Appl. Catal. A*, **38**, 103, 1988.
69. Chichen, G.C. and Spencer, M.S., *J. Catal.* **112**, 325, 1988.
70. Rethwsch, D.G., phillips, J., Chen, Y., hayden, T.F. and Dumesic, J. A., *Appl. Catal.*, **91**, 167, 1985.

71. Doppler, G., Trautwein, A. X., Ziethen, N.M., Ambach, E., Lehnert, R., Sprague, M.J. and Gonser, U.J. *Appl. Catal. A.*, **40**, 119, 1988.
72. Castillo, M.P., Portla, M.F. and Dias, C.R. *Simpósio Iberoamericano de Catalise, colombia, Actas (2)*, 1551-1556, 1998.
73. Twigg, M.V., Loyd, L. and Ridler, D.E. *The water Gas Shift Reaction. In Catalysis Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, p. 283, 1996.
74. Spencer, M. S., *Catal. Lett.*, **32**, 9, 1995.
75. Rhodes, C., Hutchings, G.J. and Ward, A. M., *Catal.Today*, **23**,43,1995.
76. Souza, A.O., *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFBA*, 1997.
77. Bohlbro, H., *J. Catal.*, **207**, 1964.
78. Bohlbro, H., *Acta Chem. Scand.*, **17**, 7 , 1963.
79. Gonzales, J. C., Gonzales, M. G., Laborde, M. A., and Moreno, N. *Appl. Catal.*, **20**, 3, 1986.
80. Gottschalk, F. M., Copperthwaite, R. G., Van Der Riet, M. and Hutchings, G. J., *Appl. Catal. A*,**38**,103, 1988.
81. Dry, M. E. and Ferreira, L. C., *J. Catal.*, **7**, 352,1967.
82. Chichen, G. C., Logan, R. H. and Spencer, M. S., *Appl. Catal. A*, **12**, 89, 1984.
83. Dry, M. E., Plessis, J. A. K. and Leuteritz, G. M., *J. Catal.*, **6**, 194,1966.
84. Bohlbro, H., *An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide With Water Vapour Over Iron Oxide Based Cataysis. The Haldor Topsoe Research Laboratory, Verback*, p. 1-11, 1969.
85. Spencer, M.S., *J.Catal.*, **67**, 259,1981.
86. Spencer, M.S., *J.Catal.*,**94**, 148, 1985.
87. Kock, A.J.M., *J. Catal.*, **96**, 261,1985.

88. Bridger, G.W. and Dowden, D. A. The Testing of Heterogeneous catalysts. Advances in catalysis. Ed. Academic Press, 1957.
89. Clearfield, A. and Kalnins, J. M., J. Inorg. Nucl. Chem., **38**, 849, 1976.
90. Clearfield, A. and Stynes, J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 117, 1964.
91. Ahrland, S., Albertsson, J., Oskarsson, A. and Niklasson, A., J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 2069, 1970.
92. Elving, P.J. and Olson E.C., Anal. Chem. **27**, 1817, 1955.
93. Bernhardt, D. N. and Wreath, A. R., Anal. Chem. **27**, 440, 1955.
94. Webb, M., Ion Exchange Developments and Applications- Spec. Publ. -R. Soc. Chem., **182**, 134, 1996.
95. Constantino, U. and La Ginestra A. Thermochim. Acta, **58**, 179, 1982.
96. Siqueira, J. M., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1990.
97. Rulmont, A., Cahay, R., Liegeois-Duyckaerts, M. and Tarte, P., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **28**, 207, 1991.
98. Horsley, S. E., Nowell, D.V. and Stewart, D. T., Spectrochim. Acta, **30 A**, 535, 1974.
99. Colomban, Ph., Novak, A., J. Mol. Structt., **117**, 277, 1988.
100. Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley Interscience, 2<sup>nd</sup> ed., New York, 1970.
101. Verissimo, C., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 1988.
102. Hayashi, H., Torii, K., Nakata, S., J. Mater. Chem., **7**, 557, 1997.
103. Chapman, A., Thirlwell, L.E., Spectrochim. Acta, **20**, 937, 1964.
104. Corbridge, D.E.C., Topics in Phosphorus Chemistry, Grayson, M., Griffit, E.J. (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1964, 241.
105. Pham-Thi, M., Colomban, Ph. and Novak A., J. Phys. Chem. Solids, **46**, 493, 1985.

106. Hoang, D.L. and Lieske, H., *Catal. Lett.*, **27**, 33, 1994.
107. Clearfield, A. and Pack, S.P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 771, 1980.
108. a) Lutz, H. D. *Bonding and Structure of Water Molecules in Solids Hydrates*. Springer-Verlag Berlin, 1988.
- b) Romano, R. *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Unicamp, 2001.*
109. Clearfield, A. and Quayle, L. R., *Inorg. Chem.*, **21**, 4197, 1982.
110. Clearfield, A. and Pack, S.P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1283, 1975.
111. Plewa, J. and Skrzypek, J., *Chem. Eng.Sci.*, **44**, 2817, 1989.
112. Fierro, G., Jacono, M. L., Inversi, M., Porta, P., Cioco, F. and Lavecchia, R., *J. Catal.*, **148**,709, 1994.
113. Anderson, J.A., Marques-Álvarez, C., Lopes-Muñoz, M.J., Rodríguez-ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., *Appl. Catal. B.*, **14**, 189, 1997.
114. Hernández- Huesca, R., Santamaria-González, J., Maireles-Torres, P., et al. *Appl. Catal. B.*, **29**, 1, 2001.
115. Cheung, H. and Clearfield, A., *J. Catal.* **98**, 335, 1986.
116. Guarda, M. O., *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFBA, 1995.*
117. Araújo, G.C., *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFBA, 1999.*
118. Araújo, G.C. and Rangel, M.C., *Studies in of Surface Science and Catalyses*, **130**, 1601,2000.
119. Araújo, G.C. and Rangel, M.C., *Catal. Today*, **1**, 2209, 2000.
120. Nováková, J., Kubelková, L., Brabec, L., Bastl, Z., Jaeger, N. and Schulz-Ekloff, G., *Zeolites*, **16**, 173, 1996
121. Bastl, Z., Kubelková, L. and Nováková, J., *Zeolites*, **19**, 279, 1997.

## Capítulo VIII

*Anexos*

## Anexo 1: Cálculos de Área Superficial Específica (Método BET de um ponto)

### Cálculos e Expressão de Resultados

#### Massa da amostra para o cálculo (w)

$$w = m_1 - m_2 \quad (\text{equação 01})$$

onde:  $m_1$  = massa antes da ativação

$m_2$  = massa depois da ativação

#### Calculo do Volume ( $V_0$ ) CNTP

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{1 \text{ cm}^3 \cdot 273 \text{ K}}{30} = 0,91$$

O resultado obtido  $0,91 \text{ cm}^3$  é o fator de conversão do volume adsorvido para as condições padrões de temperatura e pressão.

#### Calculo do Volume da monocamada

$$\frac{1}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{c V_m} \cdot \frac{1 - P/P_0}{P/P_0} + \frac{1}{V_m} \quad (\text{equação 02})$$

onde: P = pressão absoluta

V = quantidade adsorvida

P<sub>0</sub> = pressão de saturação

V<sub>m</sub> = volume da monocamada

como

$$\frac{1}{V_m} \cong 0 \rightarrow c \gg \gg 1$$

Então a equação 2 pode ser escrita como

$$V_m = V_a \frac{(1 - P_0)}{P}$$

Onde P<sub>0</sub> = 770 mm Hg ( 77 K N<sub>2</sub> puro )

Assim, V<sub>m</sub> = 0,7 V<sub>a</sub>

#### Calculo da pressão parcial de nitrogênio

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P = 0,3 \cdot 1 \quad (\text{equação 3})$$

Calculo do número de camadas ( n<sup>m</sup> )

$$N^m = 6.02 \times 10^{23} \cdot V(\text{cm}^3) \text{ molecula} / 22,414 \text{ cm}^3 \quad (\text{equação 4})$$

Sabendo que 1 cm<sup>3</sup>(CNTP) de N<sub>2</sub>, adsorvido corresponde a 4,374 m<sup>2</sup> então podemos calcular a área específica da amostra. O cálculo da área superficial B.E.T. foi efetuado através da determinação do volume adsorvido:

$$V (\text{vol. adsorvido}) = \frac{0,91\text{cm}^3}{\text{m\u00e9dia das \u00e1reas dos picos de calibra\u00e7\u00e3o}} \times \text{ \u00e1rea do pico de dessor\u00e7\u00e3o} \quad (\text{equa\u00e7\u00e3o 5})$$

A \u00e1rea superficial (m<sup>2</sup>) \u00e9 calculada por:

$$S = V_m \times 4,374 \quad (\text{equa\u00e7\u00e3o 6})$$

enquanto a \u00e1rea superficial espec\u00edfica (m<sup>2</sup>/g) \u00e9 obtida dividindo-se a \u00e1rea superficial total pela massa da amostra:

$$S_g = \frac{S}{w}$$

## Anexo 2: Cálculos de Dispersão e Área Metálica por Quimissorção de Hidrogênio

Tabela 2.1- Resultados de quimissorção para uma amostra  $ZrPt(PO_4)_2 \cdot H_2O$

PICOS	TEMPO	AREA $10^{-6}$	TEMPERATURA	ALTURA $10^{-5}$
1	00:09:48	1.084	29	1.029
2	00:15:59	1.448	32	1.328
3	00:21:47	1.506	31	1.373
4	00:27:28	1.525	28	1.389
5	00:32:44	1.567	29	1.416
6	00:37:44	1.560	29	1.411

DATA:7/12/00

Amostra:  $ZrPt(PO_4)_2 \cdot H_2O$

Micrometrics TPR/TPD

Estes resultados foram obtidos, utilizando-se um loop de gás com 5% de  $H_2$  e  $N_2$ , em que  $1,02cm^3$  de  $H_2$ , tem-se um volume do loop de  $0,051cm^3$  de  $H_2$ .

### Cálculos

Fator de calibração (K):

$$K = 0,051 / \text{área do último pico}$$

$$\text{Volume de } H_2 (V_{H_2}) = 0,051 - (\text{área pico} \cdot K)$$

$$\text{Volume total de } H_2 (V_t H_2) = \sum \text{volume } H_2$$

$$\text{Correção: } V_{H_2 \text{ CNTP}} = V_t H_2 (273/303)$$

$$\% \text{ Dispersão} = (V_{H_2 \text{ CNTP}} \times 195,09) / w \times 22414 \times \% \text{ metal} / 100 \times 100$$

onde :

w = massa da amostra.

195.09g/mol = Peso atômico da Pt .

$1\text{g/mol}=22414\text{cm}^3$

A área metálica pode ser calculada , conhecendo-se a estequiometria da reação:

$$SM = n_{\text{max}}N_m/n_s$$

Onde:

- SM= área específica do metal ( $\text{m}^2/\text{g.cat}$ );
- $N_{\text{ma}}$ =quantidade adsorvida ( $\text{mol/gcat}$ ), correspondente às monocamadas;
- S= número de Avogadro;
- $n_s$  = número de átomos de Pt na superfície/área
- $n$ = numero de átomos de Pt /molécula adsorvida

**Anexo 3: Cálculos de Atividade Catalítica e Seletividade para a Reação de HTS**Cálculo da % Conversão (% C)

$$\% C = \frac{\%CO(e) - \%CO(s)}{\%CO(e)} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

onde:

CO(e) = CO na entrada do reator

CO(s) = CO na saída do reator

Cálculo da Atividade Catalítica ( a )

$$a \text{ (mol/g.h)} = \frac{nCO(e) \times C}{m} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

m = massa do catalisador

nCO(e) = número de mols de CO na entrada do reator

C = conversão

nCO(e)

Considerando o gás de entrada como ideal:

$$PV = nRT \quad (\text{equação 3})$$

$$n = PV/RT \quad (\text{equação 4})$$

Considerando P como pressão parcial do CO :

$$P = (p \cdot X_{CO})$$

$$\text{Substituindo na equação 4 : } n = \frac{p \cdot X_{CO} \cdot V}{RT} \quad (\text{equação 5})$$

Onde :

P = pressão parcial do CO (atm)

XCO = fração molar do CO

V = vazão volumétrica (L/h)

### Análise Dimensional

$$n = \frac{\text{atm. (L/h)}}{\frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \cdot K} = \text{mol/h}$$

Substituindo na equação 2:

$$a = \frac{\text{mol/h} \cdot \text{mol/mol}}{g} = (\text{mol/g.h})$$

### Calculo da Seletividade

$$\% S = \frac{\% CO_2 (s) - \% CO_2 (e)}{c}$$

onde:

CO<sub>2</sub>(e) = CO<sub>2</sub> na entrada do reator

CO<sub>2</sub>(s) = CO<sub>2</sub> na saída do reator

c = Conversão