

5. CONCLUSÕES

A influência do método de preparação, nas suas diversas modalidades, da razão molar Cu/Zn/Zr ou Y, do tempo de envelhecimento foi evidente nas diversas técnicas usadas. Em geral, catalisadores baseados em Cu/Zn apresentaram teores destes metais próximos dos esperados na maioria dos métodos de preparação. Zircônio e ítrio não precipitam facilmente nas condições empregadas, principalmente o segundo, que foi encontrado em menor quantidade nos catalisadores.

A fase precursora predominante em todos os sistemas baseados em Cu e Zn foi a auricalcita e a influência do método de preparação foi evidente na intensidade e largura das reflexões desta fase. Catalisadores preparados por precipitação homogênea mostraram picos menos intensos e mais largos, indicando tamanho pequeno de cristalitos. A inclusão do Zr favoreceu a diminuição do tamanho de cristalito desta fase precursora, já o ítrio não favoreceu a formação de fase precursora cristalina. Quando calcinados, os catalisadores mostraram picos das fases oxidadas de Cu e Zn e as intensidades e larguras destas reflexões foram diferentes nos catalisadores com Zr como promotor. A presença de Zr proporcionou a formação de cristalitos de CuO e ZnO de tamanho menor em relação ao catalisador binário, com exceção do catalisador preparado por precipitação homogênea. Já o ítrio favoreceu o aumento no tamanho de cristalito da fase oxidada de Cu.

Ocorreram algumas variações nas propriedades texturais nos catalisadores preparados por diferentes métodos, mas não foi identificado claramente alguma tendência. A presença de Zr nos catalisadores acarretou, em geral, aumento na área específica e no volume de poros do catalisador e os baseados em Y mostraram uma queda nas propriedades texturais.

As etapas de decomposição das fases precursoras encontradas nas análises de termodecomposição foram referentes principalmente à fase auricalcita. A maioria dos catalisadores apresentaram duas etapas de decomposição, com variação nas faixas de temperatura. A etapa em 300 °C foi atribuída à desidroxilação, em 350 °C acontece uma desidroxilação e

descarbonatação simultâneas e acima de 350 °C foi identificada a termodecomposição da descarbonatação residual da etapa anterior.

Os diversos tipos de morfologias encontradas para os catalisadores variaram com o método de preparação e com o promotor Zr. O catalisador preparado por coprecipitação apresentou morfologias mais regulares, tipo flocos de neve. Os catalisadores preparados por precipitação sequencial e homogênea apresentaram, além das morfologias regulares, as formas ortorrômicas (tipo agulha) que são remanescentes do material precursor que não foi calcinado totalmente. Os padrões de difração de raios-X deixaram evidentes que os materiais são policristalinos (CuO e ZnO).

A maioria dos catalisadores binários preparados por diferentes métodos, com exceção do preparado por coprecipitação por adição simultânea, apresentaram 3 picos de dessorção com temperaturas em torno de 70 °C para o primeiro pico, 120 °C para o segundo e temperaturas em torno de 300 °C para o terceiro pico. Os catalisadores ternários contendo Zr e Y apresentaram 4 picos de dessorção, com o primeiro em torno de 50 °C, além dos outros três já mencionados. O pico em 50 °C foi atribuído à adsorção física de H₂. Os outros picos podem identificar a existência de sítios de cobre com diferentes tamanhos de partículas.

A área de cobre determinada pela técnica de oxidação por N₂O mostrou apenas um pico de consumo de H₂ para a maioria dos catalisadores, que corresponde à redução do Cu⁺¹. As áreas de Cu obtidas por N₂O foram maiores que as determinadas por DTP-H₂, mostrando que a utilização dessas técnicas são válidas apenas para avaliar tendências entre resultados obtidos pela mesma técnica.

Os resultados da análise de espectroscopia na região do infravermelho da adsorção de metanol e água a 250 °C mostraram que todos os catalisadores formaram produtos intermediários, característicos da reação de RVM, de íons formiatos e metoxi em intensidades diferentes.