

CARACTERIZAÇÃO POR XPS DE CATALISADORES DE ÓXIDOS DE Al E Zn

José M.C. Bueno⁺, Rita C.G. Vinhas^{*}, Pedro A.P. Nascente^{*}, Sandra G.C. de Castro^{*} e Dilson Cardoso⁺

⁺ Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. Via Washington Luiz, Km 235. 13560. São Carlos, SP.

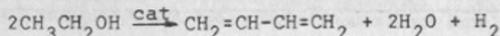
^{*} Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas. Caixa Postal 6165. 13081. Campinas, SP.

As razões atômicas Al/Al+Zn e S/Al+Zn para catalisadores de óxidos de Al e Zn, obtidos por coprecipitação a partir dos sulfatos metálicos, são determinadas por XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X).

Esses teores são comparados aos obtidos por análise química e correlacionados com dados de ensaio catalítico da conversão do etanol em butadieno.

1 - INTRODUÇÃO

O processo químico em uma etapa da transformação do etanol em butadieno, utilizado na indústria da borracha sintética, ocorre segundo a equação



Entre os catalisadores usados nesse processo destacam-se os óxidos binários: MgO.SiO₂, Al₂O₃.Fe₂O₃, MgO.Ta₂O₅, Al₂O₃.CrO₃, Al₂O₃.MgO (1-5).

O sistema Al₂O₃.ZnO, embora adequado para a reação de inte-

resse, mereceu até o momento poucos estudos no sentido de se correlacionar sua natureza físico-química com suas propriedades catalíticas. Neste trabalho, procura-se preencher esta lacuna. Os óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ são caracterizados por XPS. As razões $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$ e o teor de S residual, obtidos por essa técnica, são comparados aos resultados da análise química e de testes catalíticos.

2 - Materiais e Métodos

2.1 - Obtenção dos precursores

Os precursores foram obtidos via coprecipitação, usando-se um reator de mistura contínuo com capacidade de 100 cm^3 . Utilizando bombas peristálticas, alimentou-se o reator com solução aquosa de sulfato de alumínio-zinco (concentração de $\text{Al}+\text{Zn} = 1\text{M}$) e solução aquosa de hidróxido de sódio (concentração de $\text{OH}^- = 2,5\text{M}$). A relação entre as vazões das soluções de $(\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+})$ e (OH^-) foi ajustada e controlada conforme o valor do pH desejado durante a coprecipitação.

Os ensaios foram efetuados a valores de pH, temperatura e relações molares $\text{Al}/\text{Al}+\text{Zn}$ conforme indica a tabela 1.

A suspensão efluente do reator de coprecipitação foi transferida para um reator de batelada, iniciando assim a etapa de envelhecimento do precursor em contato com a água-mãe. O pH e temperatura durante o envelhecimento foram controlados num mesmo valor adotado na coprecipitação. Os precursores foram envelhecidos por um período de até 41 horas.

As amostras de coprecipitados coletados a vários tempos de envelhecimento foram filtradas e lavadas exaustivamente com água destilada, para remoção dos íons contidos na suspensão. Após esta lavagem, o material foi re-suspenso em etanol, novamente filtrado e lavado com etanol anidro e, em seguida, seco a temperatura ambiente sob vácuo em desidradador.

2.2 - Tratamento térmico dos precursores

As amostras dos coprecipitados após a secagem foram selecionadas granulometricamente, entre malhas 60 e 100 ABNT, e submetidas ao tratamento térmico.

O tratamento termico foi efetuado numa mufla revestida internamente com uma câmara de aço inoxidável. Sendo o aquecimento da temperatura ambiente até 400°C , efetuado na velocidade de $13^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e mantendo o material a 400°C por 4 horas. Durante este tratamento foi injetado no interior da mufla ar comprimido filtrado e seco, na vazão de 700 ml min^{-1} .

2.3 - Ensaio de atividade catalítica

Os ensaios de atividade catalítica foram efetuados usando um microreator de leito fixo construído em vidro pyrex e alimentado com etanol na pressão de 1000 mm Hg. Estes ensaios foram realizados nas temperaturas entre 310 e 390 $^{\circ}\text{C}$ e com 1 grama de catalisador. O efluente do reator foi analisado quantitativamente por cromatografia a gás.

Tabela 1: condições de coprecipitação

amostra	Al/Al+Zn global	pH	T ($^{\circ}\text{C}$)	ζ (h)
4	0,7	10,0	40	5
6	0,7	8,0	80	35
17	0,7	8,0	40	5
12	0,45	9,0	40	0
9	0,3	10,0	40	35

pH de coprecipitação

T = temperatura de coprecipitação

ζ = tempo de envelhecimento do precursor

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Foram analisadas cinco amostras com diferentes razões Al/Al+Zn e S/Al+Zn. Essas amostras foram prensadas a uma base de inox e/ou aderidas a uma fita dupla face e introduzidas na câmara, de análise do espectrômetro. A pressão na câmara esteve em torno de 1×10^{-6} torr. A excitação usada foi Al K α , cuja energia é 1.486,6 eV. Os espectros obtidos forma comparados aos correspondentes a ZnO, Al $_2$ O $_3$, ZnSO $_4$ e Al $_2$ (SO $_4$) $_3$.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentadas as linhas Al 2s, Zn 3s e S 2p dos espectros obtidos das amostras de $ZnSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ utilizadas como referência e das amostras de catalisadores obtidos a partir dos ensaios de coprecipitação números 4,6, 17, 12 e 9 da tabela I. Após o ajuste das linhas, feito com a ajuda do computador VAX 11 do IFGW, obteve-se os resultados mostrados na tabela II, onde ΔE é a diferença de energia entre as linhas do S 2p e do Al 2s (ou Zn 3s), as relações molares Al/Al+Zn e S/Al+Zn globais determinadas através de análise por via úmida e as relações próximas à superfície do catalisador determinadas por XPS. Esses resultados indicam que:

- As relações molares Al/Al+Zn globais e as determinadas por XPS apresentam valores bastante próximos entre si, evidenciando que os íons Al e Zn encontram-se distribuídos homoganeamente no material;

- Os valores das relações molares S/Al+Zn globais são bastante superiores aos valores determinados por XPS. Isto pode ser devido ao material apresentar um gradiente de concentração dos íons sulfato entre a superfície e seu interior, ou apresentar regiões mais ricas em íons sulfato e baixa área superficial específica quando comparado com o material global.

A partir dos resultados mostrados na tabela II, tem-se:

a) A média das diferenças de energia entre as linhas do zinco e alumínio apresentadas pelas amostras foi de ΔE (Zn 3s - Al 2s) = $21,0 \pm 0,1$ eV. Este valor é o mesmo apresentado pela fase tipo espinélio $ZnAl_2O_4$, onde ΔE (Zn 3s - Al 2s) = 21,0 eV. Este resultado evidencia que os íons zinco e alumínio nos catalisadores encontram-se numa estrutura do tipo modelo espinélio $ZnAl_2O_4$;

b) A média das diferenças de energia entre as linhas do enxofre e alumínio apresentada pelas amostras foi de ΔE (S 2p - Al 2s) = $50,3 \pm 0,1$ eV. Este valor quando comparado com o apresentado pelas seguintes substâncias:

$$\Delta E \text{ (S 2p - Al 2s)} = 49,3 \text{ eV} \text{ — } Al_2(SO_4)_3$$

$$\Delta E \text{ (S 2p - Al 2s)} = 51,0 \text{ eV} \text{ — } \gamma-Al_2O_3:ZnSO_4$$

$$\Delta E \text{ (S 2p - Al 2s)} = 50,8 \text{ eV} \text{ — } ZnAl_2O_4:ZnSO_4$$

mostra que a diferença de energia entre estas linhas encontra-se mais próxima da diferença apresentada para um composto do tipo $ZnAl_2O_4:ZnSO_4$, onde os íons sulfato estão preferencialmente na forma de $ZnSO_4$ e os íons alumínio estão numa estrutura do tipo espinélio ($ZnAl_2O_4$);

FIGURA 1: Espectros XPS das amostras

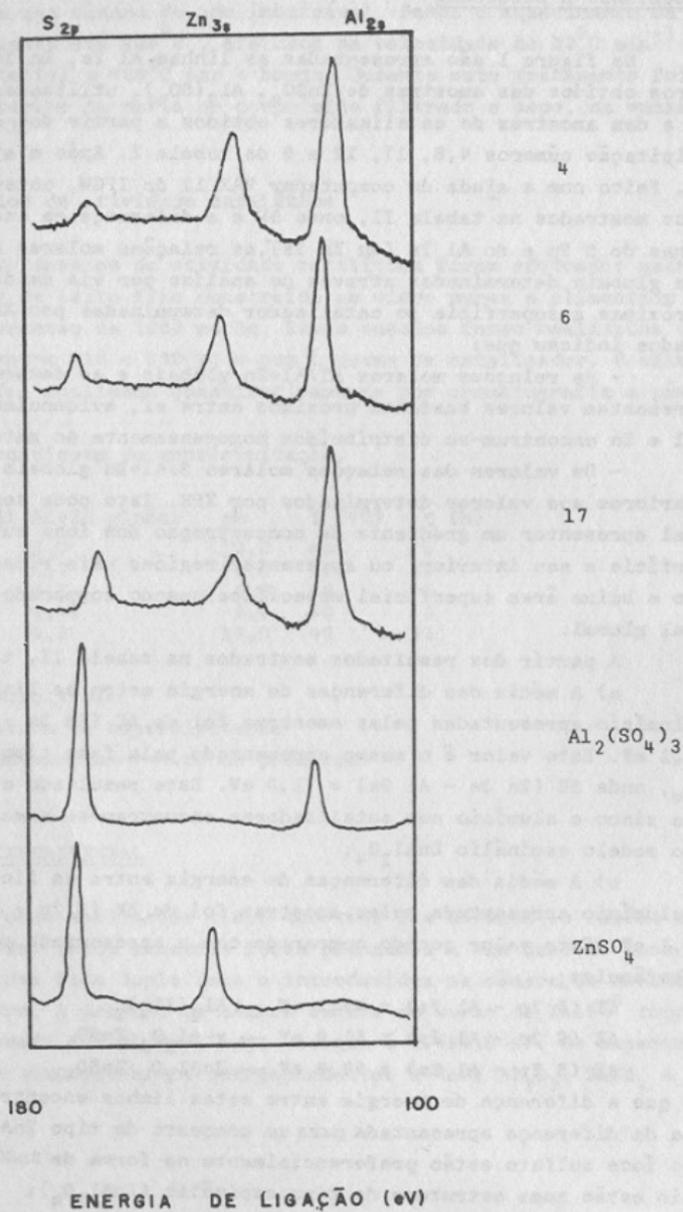


Tabela II: Resultados obtidos dos espectros XPS das amostras dos catalisadores preparados

Amostra	Al/Al+Zn global	Al/Al+Zn XPS	S/Al+Zn XPS	S/Al+Zn global	ΔE (S-Al) (eV)	ΔE (S-Zn) (eV)	ΔE (Zn-AD) (eV)
ZnSO ₄	-	-	1,1	1,0	-	28,8	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	1,3	1,5	49,3	-	-
ZnSO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	20,5
nº 4	0,7	0,70	0,02	0,04	50,3	29,4	20,9
nº 6	0,7	0,71	0,06	0,08	50,3	29,3	21,0
nº 17	0,7	0,79	0,11	0,19	50,2	29,1	21,1
nº 12	0,45	0,57	0,13	0,22	50,2	29,1	21,1
nº 9	0,3	0,37	0,10	0,18	50,4	29,3	21,1
ZnAl ₂ O ₄	0,66	-	-	-	49,3	-	21,0
Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	51,0	28,8	-
γ-Al ₂ O ₃ :ZnSO ₄	-	-	-	-	50,8	29,3	-
ZnAl ₂ O ₄ :ZnSO ₄	-	-	-	-	-	28,8	20,2
ZnSO ₄	-	-	-	-	-	-	-
ZnO:ZnSO ₄	-	-	-	-	-	-	-
ZnO:Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	-
ZnAl ₂ O ₄ :Al ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	-	-	-

Obs: os dados referentes às 8 últimas amostras foram apresentados em (6)

c) Observa-se que a diferença de energia entre estas linhas (S 2p - Zn 3s) apresentadas pelas amostras encontram-se mais próximas da diferença apresentada por um composto do tipo $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{ZnSO}_4$. Cabe ressaltar que o valor ΔE (S 2p - Zn 3s) para uma mistura de compostos do tipo $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{ZnSO}_4$ foi estimado a partir dos valores apresentados em (6), onde foi suposto que na superposição das linhas Zn 3s do ZnAl_2O_4 e ZnSO_4 a intensidade máxima no valor de energia médio está entre estas duas linhas.

Comparando-se as amostras nºs. 17,6, 4 e 12 (tabela II), que apresentam relações molares Al/Al+Zn determinadas por XPS próximas entre si, verifica-se um decréscimo no valor de ΔE (S 2p - Zn 3s) com o aumento do teor de íon sulfato e tendendo ao valor de $\Delta E = 28,8$ eV, característico do ZnSO_4 , quando a relação S/Zn é igual a 1.

A partir das relações molares S/Al+Zn e Al/Al+Zn, verifica-se que as cargas dos íons metálicos Al^{3+} e Zn^{2+} são em sua maior parte neutralizados pelos íons O^{2-} e os resultados obtidos evidenciam que estes íons Zn^{2+} e Al^{3+} encontram-se numa estrutura similar ao modelo tipo espinélio ZnAl_2O_4 .

5 - CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos na seção anterior evidenciam que o íon sulfato, contido nos catalisadores de diferentes relações Al/Al+Zn, interage preferencialmente com o íon zinco (ZnSO_4), mas deve-se considerar que os íons sulfato nestes catalisadores podem interagir simultaneamente e de diferentes formas com os íons Al^{3+} e Zn^{2+} e as concentrações de íons sulfato são baixas com relação às concentrações de Al^{3+} e Zn^{2+} , sendo a maior parte destes íons metálicos neutralizados por O^{2-} . Estes fatores dificultam a caracterização do tipo de interação do íon sulfato a partir de espectros XPS de substâncias padrões do tipo $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e ZnSO_4 .

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a colaboração de Rosi Fazan. Um de nós (PAPN) agradece à FAPESP pela concessão de bolsa de doutorado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) S.K. Bhattacharyya and N.D. Ganguly
J. Appl. Chem. 12, 97 (1962)
- (2) S.K. Bhattacharyya and N.D. Ganguly
J. Appl. Chem. 12, 106 (1962)
- (3) S.K. Bhattacharyya and S.K. Sanyal
J. Catal. 7, 152 (1967)
- (4) B.B. Corson, H.E. Jones, C.E. Welling, J.A. Hinekley and E.E. Stahly
Ind. Eng. Chem. 42, 359 (1950)
- (5) Ph. Courty and Ch. Marcilly
Preparation of Catalyst III
Elsevier, Amsterdam, 1983
- (6) B.R. Strohmeier and D.M. Hercules
J. Catal. 86, 266 (1984)