Síntese e caracterização de óxidos mistos CaO-Al2O3 bifuncionais para aplicações catalíticas

Laís Balbino da Silva Amaral1, Socorro Larissa de Oliveira Silva1, Pedro P. Florez-Rodriguez1, Ludmila de Paula Cabral Silva2, Aracelis J. Pamphile-Adrián1.

1Laboratótio de Conversão Catalítica de Carbono, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2Laboratório de Reatores e Catálise, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. email: aracelis.adrian@iqb.ufal.br

Abstract

RESUMO - No trabalho, foi modificado CaO pela adição de Al2O3 com razão molar Al2O3/CaO=0.5;1 e 2 para o estudo dos efeitos das razões molares nas características físico-químicas do solido, com ênfase na propriedade ácidas e básicas, para ser utilizados com um suporte catalítico. Os difratogramas de raio-X, do suporte apresentaram fases cristalinas diferentes entre os sólidos, mostrando assim que diferença na morfologia decorrentes das razões molares. Os gráficos de TPD-CO2 apresentaram o suporte CA 2 estão presentes majoritariamente sítios básicos fracos, enquanto o CA 1 e o CA 0.5 apresentaram distribuições heterogêneas de sítios básicos médio e forte. Os gráficos de TPD-NH3 apresentaram os opostos dos sítios ácidos. Desta maneira, pode-se notar que as diferentes razões molares modificam a estrutura cristalina dos solido, alterando as propriedades acidas e básicas. Além disso, o catalisador de cobre apresentou picos redutores de CuO médios (350-400°C) e fortes (700-750°C) interação metal suporte.

*Palavras-chave: Óxido misto, CaO, Catalise heterogênea, Al2O3.*

ABSTRACT - In this work, CaO was modified by adding Al2O3 in molar ratios Al2O3/CaO=0.5; 1 and 2 to study the effect of molar ratio on the physicochemical characteristics of solids, with emphasis on acid-base properties, for later use as catalytic support. The XRD diffractograms of the supports showed crystalline phases that differed between the materials, showing that the morphology changed given the molar ratios. TPD-CO2 profiles showed that the CA2 support mainly presented weak basic sites, while the CA1 and CA0.5 presented a heterogeneous distribution with medium and strong basic sites. TPD-NH3 profiles showed an opposite trend for acid sites. Thus, it can be noted that the difference in molar ratio modified the solid’s crystalline structures, altering the acid-base properties. On the other hand, copper catalysts showed CuO reduction peaks with medium (350–400°C) and strong (700–750°C) metal-support interactions.

*Keywords: Mixed oxide, CaO, Heterogeneous catalysis, Al2O3.*

## Introdução

Óxidos de metais constituem uma classe de materiais inorgânicos com propriedades peculiares e diversas aplicações industriais. Estes óxidos apresentam propriedades específicas como acidez e basicidade o que leva a propriedades catalíticas específicas. O óxido de cálcio, é uma matéria-prima barata, de fácil disponibilidade, possui baixa solubilidade e pode ser regenerado e reusado (1). No entanto, características como a lixiviação e a baixa área específica que, dependendo da reação, pode ser um fator determinante e devem ser melhoradas para garantir sua máxima eficiência. O presente trabalho teve como objetivo modificar o CaO para otimizar suas características ácido-base e melhorar seu desempenho como catalisador.

## Experimental

Foram sintetizados suportes CaO-Al2O3 em razões molares Al2O3/CaO=0,5; 1 e 2. Os óxidos mistos foram sintetizados por coprecipitação a partir de Al(NO3)3·9H2O, CaO (produzido a partir de casca de ovo) e NH4OH, calcinado a 650°C, temperatura determinada a partir do perfil de TGA (resultado não mostrado), obtendo-se os sólidos CA0,5, CA1 e CA2. Posteriormente, a partir de uma impregnação seca de Cu(NO3)2·3H2O, os suportes foram impregnados com 10%m/m Cu, obtendo-se os precursores Cu/CA0,5, Cu/CA1 e Cu/CA2. Os suportes e precursores catalíticos foram caracterizados por TGA, DRX, EDX, TPD-NH3, TPD-CO2, TPR e fisissorção de N2.

Resultados e Discussão

*Análise DRX*

A Figura 1A mostra os difratogramas dos suportes CA0,5, CA1 e CA2, que apresentaram fases cristalinas de óxidos puros e mistos de cálcio e alumínio que mudaram visivelmente com a razão molar Al2O3/CaO. A Figura 1B mostra os difratogramas dos precursores catalíticos Cu/CA1, Cu/CA2 e Cu/CA0,5, respectivamente, que apresentaram picos de óxido de cobre(II), assim como algumas fases já identificadas nos difratogramas dos suportes. Em geral, observa-se que a razão molar influenciou na formação das diferentes fases cristalinas dos suportes sintetizados.

**Figura 1.** Difratogramas de Raio-X dos suportes e precursores catalíticos.

*Análises de TPD-CO2 e TPD-NH3*

A distribuição de sítios básicos e ácidos foi avaliada através de TPD-CO2 e TPD-NH3, respectivamente, Figura 2. No suporte CA2 os principais picos de dessorção de CO2 correspondem a sítios básicos fracos, com temperaturas até 400°C, o que pode ser atribuído ao menor teor de CaO em relação às espécies de Al (2). O suporte CA1 apresentou dessorção de CO2 continua entre as temperaturas 50-650°C, com a maior dessorção a partir de 600 °C, o que representa uma maior quantidade de sítios básicos fortes. Por outro lado, CA0,5 apresentou, de forma qualitativa, a maior dessorção de CO2, com uma distribuição heterogênea, e seu principal pico de dessorção de CO2 em temperaturas a partir de 535°C. Sítios básicos fortes são característicos dos óxidos mistos CaO-Al2O3 (3, 4).





**Figura 2.** Perfis de TPD-CO2 e TPD-NH3

Em relação aos sítios básicos, o suporte CA1 apresentou o maior pico de dessorção de NH3 em temperaturas entre 200 e 400°C, caracterizando a presença dos sítios fracos ácidos no suporte, essa característica está atribuída à presença de CaO e Al2O3 (4). Enquanto o CA0,5 apresentou uma distribuição heterogênea, com presença de sítios ácidos fracos, médios e fortes, provavelmente devido à maior quantidade de espécies de óxido de alumínio (2).

*Análises de TPR*

As análises de TPR (não mostradas) mostraram picos de redução do CuO em temperaturas diferentes. O precursor Cu/CA2 apresentou picos de consumo de H2 em 400°C e 750°C, enquanto no catalisador Cu/CA0,5 os picos de consumo de H2 foram em temperaturas de 350°C e 695°C. E o Cu/CA 1 os picos de consumo de H2 foram em temperaturas de 350°C e 740°C. Os picos de consumo de H2 entre as temperaturas de 200°C a 250°C são característicos da redução do CuO (5). Com isso, podemos determinar que o catalisador sintetizado obteve uma alteração estrutural ao comparar com o esperado pela literatura.

*Análise BET*

O BET do suporte CA 0,5 e do catalisador Cu/CA 0,5 que apresentaram área superficial BET de 80.8 m²/g e 35.4 m²/g, respectivamente. A área superficial do Cu/CA 0,5 é similar ao datado na literatura (5). De acordo com a literatura foi obteve-se áreas superficiais de áreas baixas (4) a áreas consideravelmente altas (6).

Conclusões

Ao sintetizar CA 0,5, CA 1 e CA 2 foram obtidas três estruturas diferentes, dados os resultados obtidos nas análises de DRX. Essas estruturas apresentam diferentes sítios ácidos e básicos, como apresentados nas técnicas de TPD-CO2 e TPD-NH3, nota-se que a razão molar sintetizada com mais quantidade de oxido de cálcio, CA 2, têm maior presença de sítios básicos fracos. Os precursores catalíticos de cobre mostraram perfis de redução que evidenciaram diferentes interações fase ativa-suporte.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio de: Laboratório de Síntese de Catalisadores, LSCat – UFAL, Laboratório Tecnano – UFAL.

## Referências

1. Zhang, X., Wei, S., Zhao, X., Chen, Z., Wu, H., Rong, P., Sun, Y., Li, Y., Yu, H., & Wang, D. *Applied Catalysis A: General*, 2020, *590*, 117313.
2. Nurul Saadiah Lani, Norzita Ngadi. *Applied Nanoscience (2022) 12:3755–3769.*
3. Xianyao Yan, Yingjie Li, Xiaotong Ma, Zhiguo Bian, Jianli Zhao, Zeyan Wang. X. Yan et al. *Energy 192 (2020) 116664*.
4. Giuseppina Vanga, Daniele Mirabile Gattia, Stefano Stendardo, Silvera Scaccia. *Ceramics International 45 (2019) 7594–7605.*
5. Xin Jin, Jian Shen, Wenjuan Yan, Meng Zhao, Prem S. Thapa, Bala Subramaniam, and Raghunath V. *ACS Catal. 2015, 5, 6545−6558.*
6. Lihua Zhu, Maohong Cao, Hua Zhou, Nuowei Zhang, Jinbao Zheng, Yunhua Li, Bing H. *Catal Lett (2014) 144:1188–1196.*