

Estudo da lixiviação de Cu(II) nos catalizadores contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ após reação de esterificação do ácido acético com etanol.

Fillipe A. Garcia (IC), Valdeilson S. Braga (PG), José A. Dias (PQ)* e Sílvia C. L. Dias (PQ). E-mail: jdias@unb.br.

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70904-970.

Palavras Chave: Óxido de cobre; esterificação; absorção atômica.

Introdução

Catalisadores contendo óxidos suportados têm sido largamente estudados (e.g. oxidação do CO), sendo que o cobre está presente em vários desses materiais [1]. Este trabalho investigou a lixiviação de cobre nos sistemas de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, após sua aplicação na esterificação do ácido acético com etanol em meio líquido, utilizando absorção atômica (AAS) e o método da adição de padrão.

Resultados e Discussão

Os Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ com razão 1:1 (CuO:Nb₂O₅) nos teores de 2 a 15% dos óxidos, foram preparados pela adição de SiO₂-Al₂O₃ (Aldrich) em um balão contendo oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) e Cu(NO₃)₂·3H₂O (Vetec) em H₂O. O sistema foi evaporado a 80°C, e então os sólidos foram tratados a 100°C/24h/vácuo e calcinados a 300°C/6h.

As reações foram feitas adicionando 12mL de ácido acético, 10mL de etanol e 0,5g de catalisador em um balão de 100mL. O sistema foi mantido em refluxo por 4h e centrifugado a 3500rpm/10min. A determinação do teor de cobre lixiviado foi feita utilizando AAS e o método da adição de padrão com cinco pontos de incrementos iguais a 50ppm.

A lixiviação é influenciada principalmente pelo tempo da reação, a força das interações cobre-suporte e cobre-nióbio, a área superficial e a distribuição das partículas. Por isso, os resultados serão explicados usando esses parâmetros.

Observa-se na tabela 1 que a porcentagem de cobre lixiviado foi de aproximadamente 95% para todos os teores, exceto para o sistema com teor de 10% de CuO e Nb₂O₅. Nos teores de 2 e 5%, é devido as baixas quantidades iniciais de cobre e também por ele estar altamente disperso na superfície do suporte [2]. Já na amostra contendo 10% ocorre uma queda na lixiviação devido a um aumento na quantidade inicial de cobre, o que possibilita a formação de aglomerados contendo menor área superficial e, portanto demoram mais para serem lixiviados. Outra razão é relacionada ao fato de serem observadas poucas interações entre os metais [2], indicando que

o cobre se encontra na sua maioria ligado ao suporte (interação mais forte do que a interação cobre-nióbio [2]). A maior acidez deste material comparado aos demais, indica também uma baixa interação entre os metais [2].

Tabela1. Tabela com as massas de cobre no catalisador e lixiviado, o teor lixiviado e o valor do coeficiente de correlação, obtido na regressão linear.

%CuO (m/m)	mCu _{Cat} (g)	mCu _{Lix} (g)	%Cu _(Lix)	R ²
2	0,0799	0,0770	96,4	0,986
5	0,1997	0,1935	96,9	0,993
10	0,3994	0,2368	59,3	0,998
15	0,5991	0,5725	95,6	0,972

Na amostra de 15% ocorreu um crescimento na lixiviação, provavelmente devido ao novo aumento no teor de óxidos estar acima da monocamada ($\approx 10\%$), o que proporciona uma maior interação dos metais formando fases mistas (niobato de cobre [2]), que são menos resistentes ao ácido.

Conclusões

O sistema CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ é vulnerável à lixiviação em reações de esterificação realizadas em fase líquida. Entretanto, sua possível aplicação em processos industriais em fase gasosa, os quais têm rendimentos melhores que em fase líquida [3] e um curto tempo de contato entre o ácido e o catalisador, deve eliminar a lixiviação do CuO.

Agradecimentos

UnB/IQ, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq, CBMM, FINEP/CTPetro.

¹ Shiao, C.Y.; M.W. Ma; Chuang, C.S., *Appl. Catal. A:Gen* **2006**, 301.

² Braga, V.S.; Garcia, F.A.; Dias, J.A.; Dias;S.C.L. e Barros, I.C.L., *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise*. **2005**, 2, 1311.

³ Santos, M.M.; Braga, V.S.; Garcia, F.A. et al, *Anais do V Encontro norte-nordeste de catálise* **2004**, 145.