

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE OS
CATALISADORES DE ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CuO-Nb₂O₅ e CuO-
TiO₂

MARIA WILMA NUNES CORDEIRO

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA

MAIO/1990

FT
DIS
33
50-44/013
C-1990

MARIA WILMA NUNES CORDEIRO

ENGENHARIA QUÍMICA - UFPB - CAMPINA GRANDE - PB

LICENCIATURA EM QUÍMICA-URNe-CAMPINA GRANDE - PB

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE OS
CATALISADORES DE ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CuO-Nb₂O₅ e CuO-
TiO₂

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
DA PARAÍBA, EM CUMPRIMENTO ÀS
EXIGÊNCIAS PARA A OBTENÇÃO DO
GRAU DE MESTRE.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

PROFESSOR ORIENTADOR: Dr. Ramdayal Swarnakar

PROF.CO-ORIENTADOR : Dr. Michel François Fossy



C794d Cordeiro, Maria Wilma Nunes
Decomposicao catalitica de peroxido de hidrogenio sobre os catalisadores de de ZnO, CuO, Nb2O5, TiO2, CuO-Nb2O5 e CuO-TiO2 / Maria Wilma Nunes Cordeiro.- Campina Grande, 1990.
88 p.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Reagentes - Materias Quimicas 2. Peroxidos - Decomposicao Catalitica 3. Catalizador - Reagentes 4. Engenharia Quimica - Combinacoes Quimicas 5. Dissertacao I. Swarnakar, Ramdayal, Dr. II. Fossy, Michel Francois, Dr. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV. Título

CDU 54-44(043)

DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO SOBRE OS
CATALISADORES DE ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CuO-Nb₂O₅ e CuO-
TiO₂

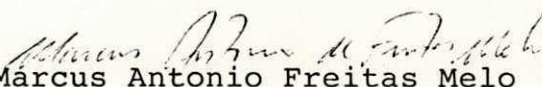
MARIA WILMA NUNES CORDEIRO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 DE MAIO DE 1990

BANCA EXAMINADORA



Dr. Michel François Fossy
Co-Orientador



Dr. Marcus Antonio Freitas Melo

1º Examinador



Dr. Kepler Borges França

2º Examinador

AGRADECIMENTO

Ao Orientador Dr. RAMDAYAL SWARNAKAR, pela atenção dispensada durante toda a execução do trabalho, apoio, confiança e dedicação, fatores que contribuíram para a realização desta dissertação.

Ao Co-Orientador Dr. MICHEL F. FOSSY, pelas valiosas sugestões, acompanhamento das atividades desenvolvidas ao longo deste trabalho.

A Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa dos professores Dr. Kepler Borges França e Dra Odelsia L. Sánchez de Alsina.

A Dra MARIA ISABEL P. DA SILVA, pelo apoio e orientação nas pesquisas durante minha formação como graduada. E pela inestimável ajuda conseguida junto aos laboratórios de análise da COPENE.

Ao Professor José Avelino Freire, pela ajuda nas análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível superior) pelo incentivo financeiro.

A COPENE (Companhia Petroquímica do Nordeste-S.A) pelo apoio financeiro.

Aos Alunos, Professores, funcionários do Curso de Pós-Gra
duação em Engenharia Química, pela oportunidade convivên
cia e colaboração.

DEDICATÓRIA

À meus PAIS, pelo amor
e dedicação na constru
ção de minha vida.

À Pedro, meu esposo e
a JULIANA.

SIMBOLOGIA

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADE
E_a	Energia de Ativação	Kcal/mol
k	Constante de energia de Ativação	Cal/mol ^o K
M	Molaridade	mol/l
m	massa do catalisador	g
s	Área específica	m ² /g
T	Temperatura Absoluta	^o K
Temp	Temperatura	^o C
V	Volume de H ₂ O ₂	ml
Vesp	Velocidade específica	ml de O ₂ /m ² .min
Vi	Velocidade Inicial	ml de O ₂ /gCAT.min
[H ₂ O ₂]	Concentração de H ₂ O ₂	molar

RESUMO

A importância do conhecimento científico dos catalisadores na Engenharia Química pode ser evidenciada numa observação de que 80% dos produtos industriais necessitam da utilização dos processos catalíticos.

Um dos objetivos principais do presente trabalho foi estudar a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio sobre ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CuO-Nb₂O₅ e CuO-TiO₂. No caso do óxido de cobre suportado sobre Nb₂O₅ e TiO₂, pretendeu-se estudar o efeito sinérgico da atividade catalítica dos óxidos mistos com a variação de composição do CuO.

As atividades catalíticas de todos os óxidos metálicos acima referido são determinadas usando a decomposição de peróxido de hidrogênio como um modelo de reação de oxidação-redução.

As amostras de ZnO, Nb₂O₅ e TiO₂ utilizadas, foram óxidos puros "comerciais". O CuO foi obtido à partir do nitrato de cobre, Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O. Foram preparadas pelo método de impregnação à partir da solução de nitrato de cobre sobre o Nb₂O₅ e TiO₂ respectivamente. Cinco amostras de catalisadores de CuO-Nb₂O₅ nas composições mássicas de 3:97, 14:86, 40:60, 72,28 e 82:18, e cinco de CuO-TiO₂ nas composições mássicas de 10:90, 37:63, 67:33, 73:27 e 93:07 respectivamente. Todas as amostras foram calcinadas a 500°C durante 6hs.

A atividade de decomposição do H_2O_2 foi determinada em termos de volume de oxigênio gerado num reator batelada a temperatura constante e mistura total. Foi observado um pico nas curvas da atividade catalítica das amostras com o aumento da percentagem de CuO sobre Nb_2O_5 ou TiO_2 . A velocidade inicial de decomposição aumenta na seguinte ordem para as composições: 100:0, 0:100, 82:18, 72:28, 3:97, 40:60 e 14:86 para o $CuO-Nb_2O_5$, e 10:90, 37:63, 73:27, 67:33 e 93:07 para o $CuO-TiO_2$ à $40^\circ C$. As energias de ativação aparente das amostras de ZnO , CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07) foram calculadas em 16.4, 33.3, 31.2, 30.0, 18.0 e 17.5 Kcal/mol respectivamente.

A B S T R A C T

The importance of the scientific knowledge of the catalysts in the Chemical Engineering can be proved through the observation of 80% of the industrial products which needs the use of catalytic processes.

One of the main objectives of this work is to study the catalytic decomposition of the hydrogen peroxide on ZnO, CuO, Nb₂O₅, CuO-Nb₂O₅, TiO₂ and CuO-TiO₂. Referred to CuO supported on Nb₂O₅ and TiO₂, we were supposed to study sinergetic effect of the catalytic activity of the mixed oxides with the variation of the composition of CuO.

The catalytic activities of all metallic oxides referred above are determined using the decomposition of hydrogen peroxide as a model reaction of reduction-oxidation.

The samples of ZnO, Nb₂O₅ and TiO₂ used were pure commercial grades oxides. The CuO was obtained from copper nitrate, (Cu(NO₃)).3H₂O. The e were prepared by the impregnation method from the copper nitrate solution on Nb₂O₅ and TiO₂, five samples of catalysts of CuO-Nb₂O₅ in the weight compositions of 3:97, 14:86, 40-60, 72:28 and 82-18 and five of CuO-TiO₂ of the compositions of 10:90, 37:63, 67:33, 73:27, 93:07, respectively. All the se samples were calcined at 500°C during 5 hours.

The activity of decomposition of H_2O_2 was determined in terms of the volume of oxygen formed in a batch reactor at a constant temperature and complete mixture. A peak was observed in the plots of the catalytic activity of the samples with the increase of the percentage of CuO on Nb_2O_5 or TiO_2 . The initial velocity of decomposition increased according to the following order of composition: 100:0, 0:100, 82:18, 72:28, 3:97, 40:60 and 14:86 for CuO- Nb_2O_5 and 10:90, 37:63, 73:27, 67:33 and 93:07 for CuO- TiO_2 at $40^\circ C$. The apparent energies of activation of the samples of ZnO, CuO, Nb_2O_5 , TiO_2 , CuO- Nb_2O_5 (14-86) and CuO- TiO_2 (93:07) were calculated to be: 16.4, 33.3, 31.2, 30.0, 18.0 and 17.5 kcal/mol, respectively.

I N D I C E

1	- Introdução.....	01
2	- Revisão Bibliográfica.....	03
	2.1. Atividade dos Catalisadores Sólidos.....	03
	2.2. Atividade Catalítica e Acidez-Basicidade dos óxidos metálicos.....	07
	2.3. Decomposição de H_2O_2 sobre óxidos metálicos.....	10
	2.4. Mecanismo de Decomposição de H_2O_2	12
3	- Materiais e Métodos.....	16
	3.1. Drogas e Reagentes.....	16
	3.2. Preparação dos Catalisadores.....	17
	3.2.1. Óxidos Puros.....	17
	3.2.2. Óxidos Mistos.....	17
	3.3. Projeto e Montagem do Sistema Experimental.....	18
	3.4. Método Experimental.....	20
	3.4.1. Reação em Estudo.....	20
	3.4.2. Composição Química.....	21
	3.4.3. Área Específica.....	21
	3.4.4. Decomposição do Hidrogênio.....	21
4	- Resultados e Discussão.....	23
	4.1. Testes Preliminares: Catalisador ZnO.....	23
	4.2. Catalisadores de Óxidos Puros: ZnO, CuO, Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	24

4.2.1.	Velocidade Inicial.....	24
4.2.2.	Área Específica.....	25
4.3.	Catalisadores CuO-Nb ₂ O ₅ : Efeito da Com posição.....	26
4.4.	Catalisadores CuO-TiO ₂ :Efeito da Compo sição.....	27
4.5.	Energia de Ativação.....	27
5	- Conclusões.....	29
6	- Sugestões.....	31
	Referências Bibliográficas.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Volume de O_2 produzido em função do Tempo para o catalisador ZnO variando temperatura e Concentração.....	32
Tabela 02: Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 em função da Concentração de H_2O_2 para o catalisador ZnO as Temperaturas de 25, 40 e $50^\circ C$	38
Tabela 03: Volume de O_2 produzido em função do tempo para os catalisadores, CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$, $CuO-TiO_2$	40
Tabela 04: Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 em Função da Composição dos Catalisadores ($CuO-Nb_2O_5$) e ($CuO-TiO_2$), à Temperatura de $40^\circ C$	48
Tabela 05: Efeito da Temperatura da Reação sobre a <u>Re</u> lação: Vol. de O_2 em função do Tempo para os Catalisadores: CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07)	50
Tabela 06: Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 para os Catalisadores: CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07) com a Temperatura entre 30 a $60^\circ C$	56

Tabela 07: Cálculo da Energia de Ativação para os ca
talizadores puros ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂ e
mistos CuO-Nb₂O₅ (14:86) e CuO-TiO₂
(93:07)..... 58

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Desenho esquemático para a decomposição catalítica de H_2O_2	60
Figura 02: Efeito da Variação de Concentração do H_2O_2 sobre a relação: Vol. De O_2 em função do Tempo à Temperatura de $25^{\circ}C$	61
Figura 03: Efeito da Variação de Concentração do H_2O_2 sobre a relação: Vol. de O_2 em função do Tempo à Temperatura de $30^{\circ}C$	62
Figura 04: Efeito da Variação de Concentração do H_2O_2 sobre a Relação: Vol. de O_2 em função do Tempo à Temperatura de $50^{\circ}C$	63
Figura 05: Velocidade Inicial de Decomposição do H_2O_2 Concentração de H_2O_2 para o ZnO.....	64
Figura 06: Efeito da Temperatura sobre a Relação Vol. de O_2 em função do Tempo à Concentração de 1.2M.....	65
Figura 07: Efeito da Temperatura sobre a Relação:Vol. de O_2 em função do Tempo à Concentração de 2.5M.....	66
Figura 08: Efeito da Temperatura sobre a Relação:Vol. de O_2 em função do Tempo.....	67

Figura 09: LOG Vi em função do Tempo LOG [H ₂ O ₂] para ZnO.....	68
Figura 10: Volume de O ₂ produzido em função do Tempo para os Catalisadores: ZnO, CuO, Nb ₂ O ₅ e TiO ₂	69
Figura 11: Volume de O ₂ produzido em função do Tempo para os catalisadores: CuO, Nb ₂ O ₂ e CuO. Nb ₂ O ₅ à várias Composições.....	70
Figura 12: Efeito da Composição dos Catalisadores (CuO-Nb ₂ O ₅) e (CuO-TiO ₂) sobre a Velocidade Inicial e Área Específica.....	71
Figura 13: Volume de O ₂ produzido em função do Tempo para os Catalisadores: CuO, TiO ₂ e CuO-TiO ₂ à várias Composições.....	72
Figura 14: Efeito de Temperatura de Reação sobre a relação Vol. de O ₂ em função do Tempo.....	73
Figura 15: Efeito da Temperatura da Reação sobre a relação Vol. de O ₂ em função do Tempo.....	74
Figura 16: Efeito da Temperatura da Reação sobre a relação: Vol. de O ₂ em função do Tempo Catalisador TiO ₂	75
Figura 17: Efeito da Temperatura da Reação sobre a relação: Vol. de O ₂ em função do Tempo. Catalisador CuO-Nb ₂ O ₅	76

Figura 18: Volume de O_2 produzido em função do Tempo para Catalisador $CuO-TiO_2$ (93:07), variando a Temperatura.....	77
Figura 19: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$ para o Catalisador ZnO	78
Figura 20: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$, para o Catalisador CuO	79
Figura 21: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$, para o Catalisador Nb_2O_5	80
Figura 22: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$, para o Catalisador TiO_2	81
Figura 23: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$, para o Catalisador $CuO-Nb_2O_5$	82
Figura 24: Gráfico de Arrhenius: $\ln V_i$ em função de $1/T$, para o Catalisador $CuO-TiO_2$ (93:07)	83
Figura 25: Efeito da Composição dos catalisadores ($CuO-Nb_2O_5$) TiO_2) sobre a velocidade Específica.....	84
Figura 26: Efeito da Área Específica sobre a Velocidade Inicial de Decomposição do H_2O_2	85

1. INTRODUÇÃO

A produção do gás oxigênio foi por alguns anos obtida da eletrólise da água. A compressão em cilindro de aço possibilita meios de armazenagem de produtos hidrolisáveis. A escolha do peróxido (H_2O_2), na decomposição catalítica como uma alternativa para produção do gás oxigênio, tem apresentada dificuldade devido as alternativas experimentadas, óxidos de prata, platina e paládio negro são caros e desta maneira não são atrativos. Similarmente, catalisadores baratos e resistentes à corrosão tais como MnO_2 , CO_2O_3 e Fe_2O_3 não são apropriados por causa da pobre atividade destes catalisadores para a decomposição do peróxido.

A decomposição catalítica de H_2O_2 é de interesse em muitas áreas de processamento de alimentos. O uso adequado do H_2O_2 é a esterilização de produtos alimentícios, para destruir organismos nocivos em baixas temperaturas. O resto de H_2O_2 pode ser removido depois de uso na pasteurização do leite anterior ao processamento do queijo.

O presente trabalho visa estudar a decomposição catalítica do H_2O_2 sobre ZnO , CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ e $CuO-TiO_2$. No caso do óxido de cobre suportado sobre Nb_2O_5 e TiO_2 , pretende-se estudar o efeito sinérgico da atividade catalítica dos óxidos mistos com a variação de composição do CuO .

Essa dissertação está organizada da seguinte maneira:

Capítulo 2 - Uma revisão bibliográfica dos assuntos perti
nentes à presente pesquisa, tais como: Ativida
de dos catalisadores sólidos, atividade catalí
ticas e a acidez basicidade dos óxidos, decom
posição de H_2O_2 sobre óxidos e mecanismo de de
composição de H_2O_2 .

Capítulo 3 - Uma descrição suscinta dos materiais e meto
do utilizado no preparo, obtenção e tratamen
to prévio dos catalisadores, bem como do mét
do de avaliação da atividade catalítica dos
mesmos.

Capítulo 4 - São apresentados os resultados e discussões
sobre os testes de avaliação catalítica dos
óxidos preparados pelo método de impregnação.

Capítulo 5 - As conclusões e sugestões para trabalhos fu
turos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Atividade dos Catalisadores Sólidos

A atividade de um catalisador sólido refere-se a velo cidade a qual acelera uma dada reação química na sua presen ça para chegar ao equilíbrio químico. Esta atividade está relacionada diretamente com a quantidade de catalisador usa do para se atingir certas taxas de conversão em determina das condições de reação, prefixadas.

Geralmente a eficácia do sólido se atribui aos sítios da superfície chamados de "centros ativos" que tem a capaci dade de aumentar a velocidade da reação. No entanto não é fácil definir com clareza a natureza e o funcionamento de tais centros. Nas últimas décadas se tem realizado pesqui sas para explicar a origem da ação catalítica, e formular uma teoria a cerca dos princípios e postulados que regem tal ação. No entanto, apesar do intenso trabalho científico, se tem avançado com lentidão e não se tem todavia a forma ção de uma teoria unificadora.

Contudo, se tem chegado a alguns progressos. A aplica ção da física dos sólidos nos fenômenos catalíticos tem permitido elucidar e interpretar muitos mecanismos e compor tamentos de difícil explicação e igualmente definir os cha mados "fatores geométricos e eletrônicos" como causas ime diatas e fundamentais da atividade catalítica.

Reações catalisadas por sólidos geralmente envolvem sínteses ou ruptura de ligações de alta energia, e ocupam um importante papel em vários processos industriais. Ainda que a presença de um catalisador possa facilmente multiplicar as velocidades das reações, quando uma variedade de reações ocorre, a sua característica mais importante é a seletividade. Com isso o catalisador acelera somente a velocidade de algumas reações, freqüentemente reações isoladas, sem no entanto afetar outras. Assim na presença de um catalisador apropriado, produtos com predominância do composto desejado podem ser obtidos. O método de seleção de um catalisador para uma dada reação não é bem conhecido. Portanto, na prática faz-se necessário um grande número de tentativas para a obtenção de um catalisador satisfatório.

A analogia de constituição química com um bom catalisador não é garantia de que um sólido terá atividade catalítica. Essa observação sugere que a estrutura cristalina ou física é que confere, de alguma forma, atividade catalítica do material. Essa afirmação é fortificada pelo fato de o aquecimento de um catalisador acima de uma temperatura crítica poder causar a perda de sua atividade, às vezes de modo permanente. Tanto é verdade que as atuais pesquisas sobre catalisadores estão principalmente voltadas para a estrutura dos sólidos.

Uma explicação da ação do catalisador é que, de alguma forma, as moléculas são excitadas, alteradas ou afetadas para formar compostos intermediários nas regiões próximas à superfície do catalisador. Várias teorias têm sido propostas

numa tentativa de explicar os detalhes dessa ação. Numa das teorias, o composto intermediário é visto como uma associação de uma molécula do reagente com uma região da superfície; isto é, as moléculas estão ligadas à superfície. Noutra teoria, as moléculas se movem para o espaço próximo à superfície do catalisador, onde são influenciadas pelas forças da superfície. As moléculas permanecem em movimento e, mesmo assim são modificadas. Para uma terceira teoria, um complexo ativado, um radical livre, é formado na superfície do catalisador. Esse radical livre move-se então de volta ao meio reagente iniciando uma cadeia de reação com novas moléculas antes de ser destruído. Em contradição com as duas primeiras teorias, que consideram a reação ocorrendo nas proximidades da superfície do catalisador, essa teoria vê a superfície como simplesmente uma geradora de radicais livres, com a reação ocorrendo no seio do fluido.

Em termos da teoria do estado de transição, o catalisador reduz a barreira da energia potencial, possibilitando aos reagentes formarem produtos, aumentando por sua vez a velocidade de reação.

Embora um catalisador acelere uma reação, ele nunca determina o equilíbrio ou o ponto final da reação. Esses pontos são governados unicamente pela termodinâmica. Então, com ou sem catalisador, a constante de equilíbrio da reação permanece a mesma.

Apesar da superfície do sólido ser responsável pela atividade do catalisador, não podemos relacionar que quanto maior a superfície, melhor o seu efeito, pois irá depender

da estrutura física do catalisador, já que nem toda superfície é quimicamente ativa.

Durante uma reação, o catalisador é desativado e precisa ser regenerado. Esse processo pode alterar o número de sítios ativos, bem como a natureza da superfície, provocando alterações na atividade. Isto contribui para dificultar a reprodutibilidade da conversão em testes catalíticos.

De acordo com GOLDSTEIN, J.R. et alii (01), um método possível de assegurar a atividade intrínseca é usar de um parâmetro cinético que é efetivamente independente da micro estrutura catalítica. Uma escolha adequada é a energia de ativação que é dependente do tipo de catalisador mais do que sua morfologia da superfície. As atividades dos catalisadores podem ser comparadas na base, que a mais eficiente decomposição catalítica possui a mais baixa energia de ativação, ou seja a energia de ativação representa a verdadeira atividade catalítica intrínseca.

As velocidades específicas (velocidade/unidade de área) são úteis na indicação da atividade do catalisador, considerando-as junto com a área superficial de alcance máximo por unidade de peso de catalisador.

Uma das dificuldades de determinar a velocidade específica, é o aparecimento de bolhas de gás formadas sobre os catalisadores sólidos secos, que podem encobrir uma certa fração dos sítios de reação.

✓ 2.2. Atividade Catalítica e Acidez-Basicidade dos Óxidos Metálicos

O caráter químico do sítio ativo é a propriedade mais importante do catalisador, pois ele é que vai participar do mecanismo da reação e permitir ou não que uma determinada reação ocorra.

Segundo TANEBE, K. et alii (02), a geração da acidez de óxidos binários pode geralmente ser explicada pela hipótese que esta acidez é causada por um excesso de cargas negativas ou positivas na estrutura modelo de um óxido binário. A estrutura modelo é imaginada de acordo com os dois postulados seguintes:

i) O número de coordenação de um elemento positivo de um óxido metal, C_1 , e aquele de um segundo óxido metal, C_2 , são mantidos mesmo quando misturados.

ii) O número de coordenação do elemento negativo (oxigênio) de um maior componente óxido é mantido para todos os oxigênios num óxido binário.

Esta hipótese prediz o tipo de sítios ácidos (Bronstëd ou Lewis. Por exemplo, o composto TiO_2-ZnO , deveria apresentar acidez Bronstëd quando TiO_2 é o componente óxido maior e acidez de Lewis quando ZnO é o componente maior.

Os metais óxidos binários tal como $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-MgO , SiO_2-ZrO_2 e $Al_2O_3-B_2O_3$ são também conhecidos por terem acidez de superfície e terem sido usados como sólidos catalíticos ácidos por muito tempo. Somente recentemente foi descoberto que TiO_2-ZnO , SiO_2-ZnO , SiO_2-TiO_2 , TiO_2-ZrO_2 ,

ZnO-BiO₃, Al₂O₃-MgO etc. apresentam propriedades ácidas. Por tanto muitos metais óxidos binários podem também apresentar. Contudo não se pode prever quais são as espécies de óxidos binários com propriedades ácidas.

O TiO₂ é inusitado como catalisador por causa de sua baixa atividade. No entanto sistemas de óxido misto combinando TiO₂ com óxidos tais como V₂O₅, MoO₃, P₂O₅, K₂SO₄, SiO₂, e ZnO mostraram ser eficientes para certas reações. Essas combinações parecem induzir uma mudança grande e inesperada no comportamento dos catalisadores. Acima de tudo, os traços característicos da seletividade tornam-se completamente diferentes quando tipos diferentes de óxidos são introduzidos no TiO₂. No entanto, as funções desse segundo componente ainda não foram firmemente estabelecidas.

De acordo com estudos recentes, descobriu-se que o TiO₂, mais do que VO₃, SnO₂, e o Fe₂O₃ é um óxido de metal intermediário entre óxidos de metal ácido tais como V₂O₅, MoO₃ e WO₃ e óxido de metal básico de alta oxidação tais como NiO, Co₂O₃, MnO₂, CuO e Cr₂O₃, e que suas propriedades de ácido-base são rapidamente modificadas pela introdução de uma pequena porção de elementos básicos ou ácidos, tais como P₂O₅, MoO₃ e K₂O.

MAMORU, Ai (03) investigou sobre a atividade de oxidação dos sistemas catalisadores a base de TiO₂. Os resultados mostraram que a incorporação do MoO₃ e V₂O₅ induz em uma mudança na área superficial que contribui diretamente para a atividade catalítica. A área superficial aumenta bruscamente com a adição de até 2% de átomos de MoO₃ para TiO₂ mas com um aumento superior do conteúdo de MoO₃ ela diminui gradual

mente.

Descobriu-se que para o sistema $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$, a acidez é razoavelmente baixa na série baixa do conteúdo de MoO_3 . ($\text{Mo} < 30\%$ de átomos), mas ela aumenta rapidamente com o conteúdo MoO_3 , mostrando um máximo a aproximadamente $\text{Mo} = 40\text{-}60\%$ de átomos, e então diminui novamente a um valor bem abaixo do MoO_3 puro. No caso dos catalisadores $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$, a acidez aumenta regularmente com o conteúdo de V_2O_5 .

A basicidade aumenta bruscamente no início com um aumento no conteúdo MoO_3 e V_2O_5 , passa por um máximo de aproximadamente $\text{Mo} = 5\%$ de átomos ou $\text{V} = 5\%$ de átomos e diminui para um valor muito abaixo dos catalisadores puros MoO_3 ou V_2O_5 .

Partindo do princípio que a desidratação do Álcool iso-propanol para o propileno é catalisada nos sítios ácidos e que a desidrogenação é catalisada em ambos os sítios ácidos e básicos logo uma comparação das atividades catalíticas para o álcool iso-propílico com os dados de acidez-basicidade revelam que a atividade para a desidratação, representa a acidez do catalisador, e que o valor da velocidade de desidrogenação/velocidade de desidratação é válido como índice de basicidade. A $\text{Mo} < 20\%$ de átomos ou $\text{V} < 20\%$ de átomos, a desidrogenação acontece ao invés da desidratação, mas a $\text{Mo} > 40\%$ de átomos ou $\text{V} > 60\%$ de átomos a desidratação é predominante. Quando o conteúdo de MoO_3 ou V_2O_5 aumenta, a desidratação e desidrogenação variam na mesma direção da acidez e basicidade. Este método indireto de medir a acidez e basicidade baseado na atividade catalítica pode ser recomendado especialmente nos casos de catalisadores cujas áreas superficiais se

jam muito pequenas.

√ 2.3. Decomposição de H_2O_2 sobre óxidos metálicos

KEATING, K.B. et alii (04) analisaram a decomposição do peróxido de hidrogênio no vidro pirex, tendo observado, cinética de 1ª ordem e determinaram que a energia de ativação é 12,9 Kcal/mol.

COTA, H.M. (05) observou que o catalisador de ouro tem uma velocidade específica muito alta e os resultados coletados levaram a conclusão que esses catalisadores de ouro, preparados com área superficial alta, deveriam ser muito mais eficientes na decomposição do peróxido de hidrogênio, do que a platina preta, o ferrito de cobalto assimétrico e o paládio preto que promoveram rápida decomposição do H_2O_2 . O autor observou também que os óxidos de Co_2O_3 , MnO_2 e Ag_2O eram também bons catalisadores na decomposição do H_2O_2 .

ROY, C.B. (06), através da determinação das velocidades iniciais de decomposição de H_2O_2 , verificou que os óxidos: Mn_2O_3 , MnO , PbO_2 , Pb_3O_4 , Co_3O_4 e Ag_2O são bons catalisadores pois apresentaram velocidade iniciais de 32, 32,32, 16, 5.4, 34 ml de O_2 /g cat min respectivamente.

KOHER, J.T. et alii (07) observaram que o melhor catalisador inorgânico para a decomposição de H_2O_2 e comercialmente disponível é MnO_2 suportado em alumina ativa. A atividade de vários metais estudados incluindo Ni, Cu, Co, Fe e Cr suportados em alumina ou sílica-alumina foi geralmente similar ou mais baixo que o de MnO_2 . A energia da ativação,

usando a equação de Arrhenius, foi aproximada em 8650 cal/mol, valor razoável comparado com 18.0 Kcal/mol para a decomposição espontânea de peróxido.

DUKE, F.R et alii (08), chegaram a conclusão que o óxido de chumbo atua como um catalisador heterogêneo muito ativo mas não tem virtualmente nenhuma atividade quando torna-se homogêneo. As constantes de velocidade estimadas em seu trabalho foram: $k = 2.65 \pm 0.040 \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à 35°C e $k = 0.95 \pm 0.01 \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ à 15°C. A energia de ativação foi avaliada em $9 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$.

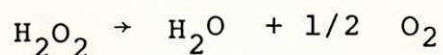
A atividade cinética de decomposições heterogêneas do peróxido de hidrogênio pelos óxidos de metal, ferro M_x $Fe_{3-x}O_4$ (M = Cu ou Ni) foi investigada por ONUCHUKWU (09) com a finalidade de definir efeito da composição e microestrutura na sua atividade catalítica. As constantes de velocidade da reação foram dependentes da concentração inicial do peróxido e o gráfico da velocidade de 1ª ordem foi linear durante 95% do período da reação. Para as temperaturas de 300 e 308 °K, e $0 < x < 3$, a ordem de atividade para as séries de óxidos de cobre é $3 < 0,5 < 1 < 1.5 < 2 < 2.5$, enquanto que as séries contendo o níquel mantiveram a ordem $0.5 > 1 > 1.5 \approx 3.0 > 2 \approx 2.5$.

GOLDSTEIN, J.R. et alii (01), analisaram a cinética da decomposição de H_2O_2 catalisado por óxido de ferro-cobalto. Foram preparadas duas séries de catalisadores a rota hidroxi e rota oxalato. Para as amostras de rota hidroxí foi encontrada cinética de 1ª ordem com respeito a H_2O_2 e energia de ativação entre 9 e 11 KCal/mol. Já para a série rota oxa

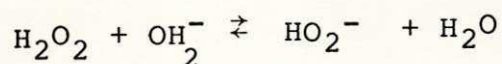
lato foi encontrada cinética de ordem zero e a energia de ativação entre 9 e 19 Kcal/mol.

✓ 2.4. Mecanismo de Decomposição do H_2O_2

A decomposição global do peróxido de hidrogênio pode ser escrita:



O mecanismo de oxidação-redução em solução alcalina para a decomposição de H_2O_2 , foi estudado por ABEL (10) que observou que a decomposição do peróxido continua através da reação dos íons de peridróxido com as moléculas de peróxido não dissociado. A reação pode ser representada como:



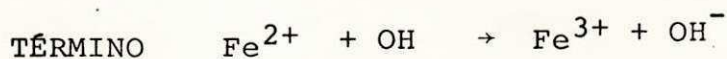
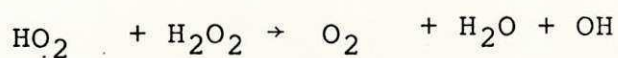
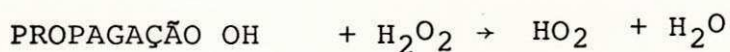
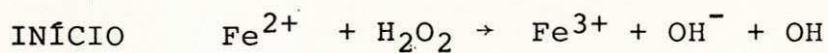
A decomposição do peróxido em soluções puras de hidróxido foi considerada uma reação não catalisada, resultando nas propriedades oxidantes das moléculas de peróxido e as propriedades redutoras dos íons peridróxido.

Em contraste com a hipótese do mecanismo sugerido por ABEL (10) foi afirmado por SPALEK (11) que, nas reações de peróxido com oxidantes contendo oxigênio, a liga

ção de peróxido na molécula nunca é dissociada. Esses autores propuseram um mecanismo envolvendo interação entre H_2O_2 e HO_2^- de acordo com o seguinte esquema:



Nos trabalhos de HABER e WEISS (12) a decomposição de H_2O_2 em solução alcalina é sugerida a proceder, via o mecanismo, da cadeia de radical iniciado em algumas espécies catalisadoras exemplo: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , em solução. De acordo com este mecanismo temos:

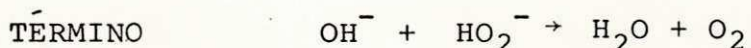
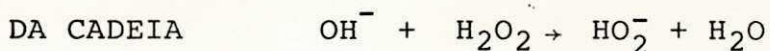


onde o excesso local de Fe^{2+} favorece o final da cadeia e o excesso local de H_2O_2 favorece a propagação da cadeia.

ONUCHUKWU, A.I (09) estudou a cinética de decomposição heterogênea de H_2O_2 catalisada por óxido de metal-ferro, $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (M=Cu ou Ni), tendo considerado que o processo cíclico

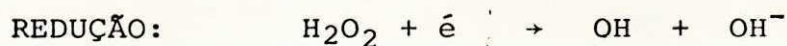
co da transferência do elétron sobre a superfície do catalisador é responsável pela decomposição do H_2O_2 pelo método de redução-oxidação. No par redox representado por M^n/M^{n-1} na composição dos óxidos metálicos, o íon mais ativo é M^n nos sítios

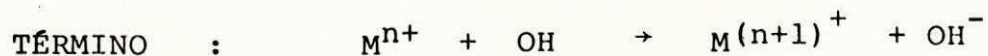
ROY, C.B. (06) relacionou a atividade catalítica dos óxidos metálicos com o potencial padrão de redução (E_0) do sistema redox do elemento nos dois diferentes estados de oxidação. Ele concluiu que o mecanismo de decomposição de H_2O_2 será por oxidação quando E_0 for maior do que o correspondente potencial padrão de solução (E'_0) do sistema $O_2, 2H^+/H_2O_2$. Isto é:



Como o potencial de redução da prata é: $Ag^+/Ag = 0,799V$ e o potencial padrão de redução da solução (E'_0) é: $O_2, 2H^+/H_2O_2 = 0,682V$, logo o mecanismo de decomposição de H_2O_2 será por oxidação como acima descrito.

Similarmente para óxidos metálicos que tem $E_0 < E'_0$, o H_2O_2 será decomposto por mecanismo de redução formando radical livre OH. Isto é:





Como o potencial de redução do Cobre (E_0) é: $Cu^{2+}/Cu = 0,167V$ e tendo-se observado que o potencial padrão da solução (E'_0) = $0,682V$, então o mecanismo de decomposição de H_2O_2 será por redução.

No caso do eletrodo de Ag_2O não há mudança de potencial do eletrodo na presença do H_2O_2 , embora aconteça uma rápida decomposição catalítica. O potencial padrão do par do sistema (Ag^+/Ag) é próximo do valor daquele do sistema $O_2, 2H^+/H_2O_2$. Então provavelmente a oxidação e redução do H_2O_2 acontecem simultaneamente sobre Ag_2O .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Adotou-se os procedimentos usuais de prática química na preparação das soluções precursoras para a obtenção dos catalisadores tendo-se utilizado reagentes analíticos. Para evitar a contaminação foi empregado água bi-destilada na preparação de soluções.

3.1. Reagentes Analíticos

- Nitrato de Cobre Hidratado, de fórmula molecular $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com grau de pureza 99.0%, peso molecular 241.60g, Crist. Puriss, Marca MERCK.

- Óxido de Zinco, de fórmula molecular ZnO , com grau de pureza 99.9%, peso molecular 81.376g, marca B. HERZOC.

- Óxido de Nióbio Hidratado, de fórmula molecular $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, fornecido pela C:B.M.M Cod. 640.

- Óxido de Titânio, de fórmula molecular TiO_2 , com grau de pureza 99%, peso molecular 79.90, marca MERCK.

- Peróxido de Hidrogênio, de fórmula molecular H_2O_2 , marca ECIBRA, concentração 29.0-32%, peso molecular 34.01g

3.2. Preparação dos catalisadores

3.2.1. Óxidos Puros

Os óxidos de Zinco (ZnO), Nióbio (Nb_2O_5) e titânio (TiO_2) utilizados, foram óxidos puros "comercial", sofrendo apenas um tratamento térmico à 500°C por 6 horas.

O óxido de cobre (CuO), foi obtido à partir do nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Foi dissolvido em 100 ml de água, uma quantidade suficiente deste nitrato para obter-se 10 g de óxido de cobre (CuO). Em seguida foi evaporado o solvente usando-se uma placa aquecedora. Terminada esta etapa, efetuou-se a calcinação da amostra num forno mufla, mantido a 500°C , usando o método do "choque térmico". A amostra foi colocada no forno, permanecendo durante 4 horas, após o qual era imediatamente retirada e colocada num dessecador. Uma vez atingida a temperatura ambiente, a amostra foi pesada. Em seguida foi repetido todo o processo de calcinação por mais uma hora e comparado o novo peso da amostra com o seu peso anterior, até a amostra ficar com peso constante.

3.2.2. Óxidos Mistos

Foram preparadas 10 amostras de catalisadores mistos pelo método de impregnação, sendo 5 amostras de $\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ (nas composições mássicas de 3:97, 14:86, 40:60, 72:28 e 82:18 respectivamente) e 05 de $\text{CuO}:\text{TiO}_2$ (nas composições mássicas

de 10:90, 37:63, 67:33, 73:27 e 93:07 respectivamente).

Foi calculada a massa de Nb_2O_5 e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ necessária para obter 10g de cada amostra com diferentes composições. Foi adicionada 10ml de água bi-destilada a amostra de Nb_2O_5 e depois 80ml de solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. O solvente foi evaporado sobre uma placa aquecedora, sob constante homogeneização. Em seguida as amostras foram calcinadas a 500°C pelo método descrito no item anterior.

3.3. Projeto e Montagem do Sistema Experimental

Foi projetado e montado um equipamento, em escala de laboratório, com a finalidade de verificar as atividades catalíticas dos seguintes óxidos metálicos: ZnO , CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5$ e CuO-TiO_2 , usando a decomposição de peróxido de hidrogênio como um modelo de reação de oxidação e redução.

O sistema experimental, representado na Figura 01, consta de:

* Medidor e Controlador de Temperatura

. Termômetro de mercúrio na mistura reagente com escala de $-10^\circ\text{C}/150^\circ\text{C}$ (precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$)

. Banho Termostático de circulação marca "termostat" com controlador de fluxo e termômetro de contato, escala- $5^\circ\text{C}/105^\circ\text{C}$ (precisão $\pm 0,1^\circ\text{C}$)

* Reator de Vidro

Foi utilizado um reator de vidro de forma cilíndrica com as seguintes características:

- Parte superior com 2 orifícios:
 - . Orifício central para saída e coleta de oxigênio.
 - . Orifício lateral para entrada da alimentação (Peróxido de hidrogênio)

- Parte inferior medindo 23cm de comprimento e 8,5 cm de diâmetro interno, com camisa de vidro para permitir a termostatização da mistura reagente mediante a transferência de calor com fluxo de água, fornecido pelo banho-termostático

* Agitador Magnético

Agitador, marca FANEM, com ímã, usado para evitar a formação de gradientes locais, de concentração e temperatura, obtendo-se um modelo de mistura total.

* Alimentador

Recipiente cilíndrico em forma de cone com válvula, contendo peróxido de hidrogênio.

* Coletor de Gás

Um tubo de vidro graduado com capacidade de 50ml, destinado a coleta do oxigênio.

* Nivelador

Recipiente conectado ao coletor de gás, contendo água, usado para efetuar a leitura do oxigênio gerado à pressão atmosférica.

* Medidor de Tempo

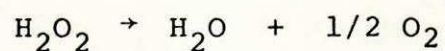
Cronômetro com precisão de 0.1 seg.

3.4. Método Experimental

3.4.1. Reação em Estudo

Foram analisadas as atividades catalíticas dos óxidos ZnO, CuO, TiO₂, Nb₂O₅, CuO-Nb₂O₅, CuO-TiO₂, usando a decomposição do peróxido de hidrogênio como um modelo de reação.

A reação global transcorre conforme a equação



3.4.2. Composição Química

Para confirmar a composição química dos catalisadores obtidos, foram realizadas análises químicas por espectrofotometria de absorção atômica, marca VARIAN.

3.4.3. Área específica

Determinou-se as áreas específicas das amostras com o objetivo de compará-las com as atividades catalíticas dos mesmos. Estas análises foram efetuadas no laboratório de pesquisa da COPENE, Polo de Camaçari-BA. As amostras foram pré-tratadas a temperatura de 200°C durante duas horas e meia. O equipamento usado na determinação da área foi um DIGISORB 2600 da MICROMERITCS.

3.4.4. Decomposição do Peróxido de Hidrogênio

As atividades catalíticas das amostras obtidas foram determinadas analisando a decomposição do peróxido de hidrogênio, em termos de volume de oxigênio gerado num reator batelada a temperatura constante. Foi obedecida a seguinte metodologia:

Colocava-se no reator 0,5g de catalisador e água bi destilada cujas quantidades eram determinadas para se obter à partir da solução de peróxido de hidrogênio a 11,25M, 100ml

de solução nas respectivas concentrações de 1.2, 2.5 e 3.7M. Inicialmente a água e o catalisador ficavam em contato sob agitação constante até atingir a temperatura de reação (30, 40 ou 50°C). Uma vez atingida a temperatura, a válvula de alimentação da solução concentrada foi aberta e imediatamente foi acionado o cronômetro, começando portanto a contagem do tempo e fazendo-se leitura do volume de oxigênio gerado em diferentes intervalos de tempo. Esse oxigênio, coletado à pressão atmosfera local, foi transformado para condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Seguindo-se o mesmo roteiro descrito anteriormente, sem a presença de catalisador, não foi observado a decomposição de H_2O_2 com o tempo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade catalítica das amostras dos óxidos sobre a decomposição do peróxido de hidrogênio, foi avaliada em termos da variação com o tempo do volume de oxigênio gerado, por grama de catalisador. Foi observado um aumento sinérgico na velocidade de decomposição de H_2O_2 sobre os catalisadores mistos.

4.1. Testes Preliminares: Catalisador ZnO

Foram realizados testes preliminares usando o catalisador puro ZnO com a finalidade de determinar a concentração e temperatura ideais de trabalho. Nas experiências realizadas a temperaturas de 25, 40 e 50°C respectivamente, verificou-se que, há um aumento da velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 com a variação da concentração do peróxido de hidrogênio (1.2, 2.5, 3.7 M), conforme mostrado nas Figuras 02, 03 e 04 e nas Tabelas de 1.1 a 1.9. Este efeito é mais acentuado na temperatura de 50°C, como mostra a Figura 05.

As Figuras 06, 07 e 08 e Tabelas de 1.1 a 1.9 revelam influência substancial da temperatura de reação sobre a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio para as temperaturas 25, 40 e 50°C.

A partir destes dados foram fixados a concentração do Pe

róxido de hidrogênio em 1.2 e a temperatura de reação . em 40°C como condições ideais de trabalho. A escolha justifica-se, a partir da observação experimental visto que, nestas condições, não existe formação de bolhas de gás sobre os catalisadores, e que o volume de O₂ produzido dá-se-á num intervalo adequado de tempo para efetuar as leituras.

A cinética de decomposição de H₂O₂ para o ZnO mostrou uma lei de velocidade de 1ª ordem em relação a H₂O₂ , quando expressa na forma log V_i versus log [H₂O₂] (Figura 09). Esta ordem de reação para a decomposição de H₂O₂ é a mesma encontrada pela maioria dos trabalhos já realizados, conforme divulgado anteriormente. O trabalho de GOLDSTEIN, J.R. et alii (01) apresentou além da velocidade de 1ª ordem para a série rota hidroxí, a ordem zero para a decomposição de H₂O₂ para a série rota oxalato.

4.2. Catalisadores de Óxidos Puros: ZnO, CuO, Nb₂O₅ e TiO₂

4.2.1. Velocidade Inicial

A Figura 10 obtida das Tabelas 1.4, 3.1, 3.2 e 3.3 mostra a variação do volume de oxigênio produzido em função do tempo para os catalisadores puros ZnO, CuO, Nb₂O₅ e TiO₂. A análise dessa Figura sugere a seguinte ordem crescente da velocidade inicial/g de catalisador para a decomposição do peróxido de hidrogênio: TiO₂ < ZnO < CuO < Nb₂O₅. Nas Tabelas 2 e 4 encontram-se os valores de velocidade inici

cial (V_i) obtidos a 40°C , sendo em função da ordem anteriormente mencionada 0.7, 1.1, 2.3 e 3.4 ml de $\text{O}_2/\text{g.cat.min}$.

O valor encontrado por ROY, C.B. (06) para a velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 , usando o catalisador CuO , foi de 0.4 ml de $\text{O}_2/\text{lg cat min}$ à temperatura de 28°C e concentração de H_2O_2 0.01 M. As condições experimentais sendo bem diferentes ($\text{Temp} = 40^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.2 \text{ M}$), não é possível estabelecer uma comparação entre o valor acima mencionado e o deste trabalho.

4.2.2. Áreas Específicas

As áreas específicas encontradas para estes óxidos e evidenciam a seguinte classificação: $\text{CuO} < \text{ZnO} < \text{TiO}_2 < \text{Nb}_2\text{O}_5$ a partir dos respectivos valores, ou seja 0.4, 3.3, 4.7 e 95 m^2/g , conforme tabela 04.

BASTOS, M.M. (13) determinou a área específica do ZnO em $2.582 \text{ m}^2/\text{g}$ através da adsorção de N_2 , usando o BET de vidro do Laboratório de Catálise - PROQUIM DO CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO (CEPED).

O valor da área específica do CuO encontrado por HALPERN, B. et alii (14) foi de $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ através do método BET, onde o CuO foi obtido do Nitrato correspondente, precipitado com amônia.

CARVALHO, M.C.N. et alii (15) determinaram a área específica do Nb_2O_5 calcinado a 600°C em $16.6 \text{ m}^2/\text{g}$, através do método BET com equipamento CG 2.000 usando picos de

dissorção.

O óxido de Nióbio hidratado, designado como ácido Nióbico e representado pela fórmula empírica $Nb_2O_5 \cdot x H_2O$ perde água com o aquecimento sofrendo modificações morfológicas a temperatura entre 400 e 500°C com transformação da fase amorfa a cristalina γ . Divulgado por IIZUCA, T. et alii (16). O valor da área do TiO_2 encontrado por MAMORU, A (3), foi de 2. m²/g, obtida pelo método BET usando nitrogênio A - 195°C.

HALPERN, B. et alii (14) avaliaram a área específica do TiO_2 em 5.5 m²/g através do Método BET.

4.3. Catalisadores $CuO-Nb_2O_5$: Efeito da Composição

A Figura 11 traduz os dados experimentais das Tabelas 3.1 a 3.8 mostrando em função da composição do catalisador a variação do volume de O_2 gerado com o tempo. Determinou-se então as velocidades iniciais de decomposição do peróxido de hidrogênio para as diversas amostras de $CuO-Nb_2O_5$ nas respectivas composições mássicas de 3:97, 14:86, 40:60, 72:28 e 82:18, apresentadas na Tabela 4. A Figura 12 mostra a influência da variação da percentagem de CuO nos catalisadores $CuO-Nb_2O_5$ sobre suas áreas específicas e as suas atividades de decomposição. Foi observado que a área específica diminui com o aumento da percentagem de CuO , exceto para os valores com menos de 10% de CuO . A velocidade de decomposição do H_2O_2 segue a tendência da variação da área específica, quando a percentagem de CuO aumenta, mostrando a influência direta da área es

pecífica sobre a atividade catalítica.

4.4. Catalisadores CuO-TiO₂: Efeito da Composição

A variação do volume do O₂ gerado em função da composição dos catalisadores CuO-TiO₂ é mostrada na Figura 13 a partir dos resultados das Tabelas 3.1, 3.3 e 3.9 a 3.13. Determinou-se as velocidades iniciais de decomposição do peróxido de hidrogênio para as diversas amostras de CuO-TiO₂ (Figura 12 Tabela 4). Observa-se que a velocidade inicial aumenta em função da seguinte ordem das composições mássicas: 10:90, 37:67, 73:27, 67:33 e 93:07.

A Figura 12 mostra claramente que em função da composição mássica de CuO nas amostras de CuO-TiO₂ existe uma variação da área específica. Até 40% de CuO, existe um acompanhamento da atividade catalítica e da área específica. A partir deste valor, há um decréscimo da área específica enquanto a atividade aumenta.

4.5. Energia de Ativação (Ea)

Usando a Equação de Arrhenius foi calculada a energia de ativação aparente para os catalisadores puros, ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂ e mistos CuO-Nb₂O₅ (14:86) e CuO-TiO₂ (93:07) mantendo a concentração de H₂O₂ constante e variando a temperatura entre 30 e 60°C obtendo-se 16.4, 33.3, 31.2, 30.0, 18.0 e 17.5 Kcal/mol respectivamente. A Tabela 07 mostra os

resultados obtidos para E_a à partir da análise das Figuras 14 a 24.

A energia de ativação encontrada por KEATING, K.B. et alii (04), na decomposição de H_2O_2 sobre o vidro Pirex foi 12.9 Kcal/mol. KOHER, J.T et alii (07) encontraram um valor de 8.6 Kcal/mol de energia de ativação para a decomposição de H_2O_2 sobre MnO_2 . Os valores apresentados por GOLDSTEIN, J.R. et alii (01) variaram na faixa de 9 a 11 Kcal/mol para os catalisadores de rota hidroxí e de 9 a 19 Kcal/mol para as séries de catalisadores rota oxalato.

O valor divulgado por KOHER, J.T et alii (07) para decomposição espontânea de H_2O_2 foi na ordem de 18 Kcal/mol.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho estabeleceu a significância da composi
ção do catalisador em relação ao aumento da atividade cata
lítica na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Os diversos catalisadores estudados apresentam boa es
tabilidade.

O método cinético de primeira ordem concorda com os
dados experimentais segundo o modelo clássico de reação de
1ª ordem.

Os valores encontrados para as áreas específicas dos
catalisadores puros diferem bastante dos valores citados em
outros trabalhos. Diversos fatores devem ser levados em con
sideração, tais como o método usado para a preparação do ca
talisador. Apesar da superfície do sólido ser responsável
pela atividade do catalisador não podemos relacionar que
quanto maior a superfície, melhor o seu efeito, pois irá de
pender da estrutura física do catalisador, já que nem toda
superfície é quimicamente ativa. É importante combinar os
fatores micro estruturais com a composição para conseguir
uma eficiência ótima para os catalisadores.

Quando a atividade do catalisador é expressa em termos
de velocidade específica (velocidade inicial por área espe
cífica do catalisador), Figura 25 observa-se que:

a) A atividade varia pouco em função da composição de
CuO dos catalisadores $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5$, até aproximadamente 70%

de CuO.

b) No caso de catalisadores CuO-TiO₂, a atividade aumenta sensivelmente com a percentagem de CuO a partir de 60%. O catalisador CuO-TiO₂ (93:07) é quase nove vezes mais ativo do que o catalisador CuO-TiO₂ (10:90).

Quando se representa a velocidade inicial em função da área específica evidencia-se o comportamento diferente entre os catalisadores CuO-Nb₂O₅ e CuO-TiO₂ (fig.26). Para a série de catalisador de CuO-Nb₂O₅ há uma relação direta entre a atividade catalítica expressa em termos de velocidade e a sua área específica. Para os catalisadores CuO-TiO₂ a mudança entre a atividade e área específica deu-se provavelmente devido a presença de uma nova fase que poderia ser determinada através de Raios-X.

Para os sistema MoO₃ -TiO₂, a acidez é razoavelmente baixa na série baixa do conteúdo de MoO₃ (Mo < 30% átomos) mas ela aumenta rapidamente com o conteúdo MoO₃, mostrando um máximo a aproximadamente Mo = 40-60% de átomos e então diminui novamente a um valor bem abaixo de MoO₃ puro. Fató este que pode está relacionado com o catalisador de CuO-TiO₂.

A energia de ativação aparente calculada para os catalisadores CuO, Nb₂O₅, TiO₂, sendo respectivamente 33.3, 31.2, 30.0 Kcal/mol, é mais elevada comparadas aos resultados fornecidos pelos outros catalisadores, resultados estes que se situam na faixa de valores citados na literatura.

6. SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, su
gere-se:

. Medir acidez e basicidade dos catalisadores de CuO-TiO_2 uma vez que eles apresentam áreas específicas pequenas.

. Utilizar as séries de catalisadores de $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5$ e CuO-TiO_2 em outras reações (por exemplo reação de desidrogenação do isopropanol) e observar o efeito sinérgico.

. Procurar outras formas de caracterização dos catalisadores tais como: difratogramas de Raios-X (XRD) para elucidar as fases presentes; redução a temperatura programada (TPR) e análise termodiferencial (ATD) para determinar as possíveis transformações do precursor.

TABELA 01

Volume de O_2 produzido em função do tempo para o catalisador
ZnO nas seguintes condições.

Tabela 1.1-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=25°C, [H₂O₂]=1.2M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	5	0.8
3	10	1.4
4	15	2.0
5	20	2.8
6	25	3.6
7	30	4.0

Tabela 1.2-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=25°C, [H₂O₂]=2.5M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	5	1.7
3	10	2.8
4	15	4.2
5	20	5.7
6	25	7.3
7	30	8.2

Tabela 1.3-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=25°C, [H₂O₂]=3.7M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	5	4.1
3	10	5.8
4	15	7.9
5	20	9.6
6	25	12.1
7	30	15.0

Tabela 1.4-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=40°C, [H₂O₂]=1.2M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	4	2.3
3	9	4.5
4	14	6.2
5	24	9.0
6	29	9.9

Tabela 1.5-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=40°C, [H₂O₂]=2.5M

Obs	Tempo (min)	Volume CNTP (ml)
1	0	0
2	2	3.7
3	5	5.4
4	10	8.1
5	15	9.9
6	20	11.6
7	25	12.7

Tabela 1.6-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=40°C, [H₂O₂]=3.7M

Obs	Tempo (min)	Volume CNTP (ml)
1	0	0
2	2	5.1
3	5	10.6
4	8	15.4
5	10	19.9
6	14	23.9

Tabela 1.7-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=50°C, [H₂O₂]=1.2M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	4.0
3	4	5.8
4	10	10.2
5	14	13.7
6	21	15.8
7	24	17.1

Tabela 1.8-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=50°C, [H₂O₂]=2.5M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	3	8.9
3	5	12.6
4	7	15.5
5	10	19.2
6	14	24.1

Tabela 1.9-CAT-ZnO, m = 0.5g, V = 20ml, Temp=50°C, [H₂O₂] = 3.7M

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	1	5.6
2	3	9.9
3	5	16.0
4	7	20.2
5	10	26.8

TABELA 02

Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 em função da Con
centração de H_2O_2 para o catalisador ZnO as Temperaturas de
25,40 e 50°C .

Tabela 2. Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 em Função da Concentração de H_2O_2 para o catalisador ZnO as Temperaturas de: 25, 40 e 50°C

Catalisador	Temp (°C)	[H_2O_2] (M)	Velocidade Inicial (Vi) (ml de O_2 /g cat min)
ZnO	25	1.2	0.3
		2.5	0.6
		3.7	1.6
	40	1.2	1.1
		2.5	2.4
		3.7	5.0
	50	1.2	3.0
		2.5	6.0
		3.7	12.0

TABELA 03

Volume de O_2 produzido em função do tempo para os catalisadores,
 $CuO, Nb_2O_5, TiO_2, CuO-Nb_2O_5, CuO-TiO_2$

Tabela 3.1-CAT-CuO, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml, Temp=40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	2.0
3	4	4.9
4	8	8.5
5	13	14.5
6	19	22.9
7	23	27.9

Tabela 3.2-CAT-Nb₂O₅, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml, Temp=40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	1.5
3	4	5.8
4	6	9.6
5	11	18.9
6	16	28.3
7	19	34.0

Tabela 3.3-CAT-TiO₂, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml, Temp=40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	0.8
3	9	4.3
4	14	5.6
5	19	7.0
6	24	8.8
7	29	10.4

Tabela 3.4-CAT-CuO-Nb₂O₅, comp(3:97), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml

temp = 40°C

Obs	Tempo (min:seg)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	9.9
3	1:00	7.2
4	2:00	14.7
5	3:00	22.1
6	4:00	31.2
7	4:30	37.3

Tabela 3.5-CAT:CuO-Nb₂O₅, comp (14:86), m=0,5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml
temp = 40°C

Obs	Tempo (min:seg)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	8.5
3	1:00	16.3
4	1:30	27.2
5	2:00	34.7
6	2:30	46.0
7	3:00	57.0

Tabela 3.6-CAT:CuO-Nb₂O₅, comp (40:60), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml
tem = 40°C

Obs	Tempo (min:seg)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	4.7
3	1:00	11.7
4	1:30	16.2
5	2:00	22.8
6	3:00	36.0
7	4:00	49.3

Tabela 3.7-CAT:CuO-Nb₂O₅, comp (72:28), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml

temp = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	7.2
3	2	12.2
4	3	18.2
5	4	25.2
6	5	35.8
7	7	48.0

Tabela 3.8-CAT:CuO-Nb₂O₅, comp (82:18), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml

temp = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	6.5
3	4	14.0
4	6	22.0
5	8	30.3
6	10	38.0
7	12	47.5

Tabela 3.9-CAT:CuO-TiO₂, comp (10:90), m=0,5g [H₂O₂]=1,2M, V=100ml

temp = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	5.1
3	4	9.0
4	6	15.0
5	8	18.9
6	12	28.4
7	16	37.9
8	19	45.1

Tabela 3.10-CAT:CuO-TiO₂, comp (37:63), m=0.5g [H₂O₂]=1.2M, V=100ml

temp = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	4.8
3	4	9.5
4	6	14.4
5	11	27.1
6	15	37.9
7	18	45.9

Tabela 3.11-CAT:CuO-TiO₂ comp (67:33), m=0,5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml
temp. = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	4.9
3	4	12.2
4	7	20.5
5	9	27.3
6	11	34.0
7	19	42.6

Tabela 3.12-CAT:CuO-TiO₂, comp (73:27), m=0,5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml
temp. = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	3.1
3	5	12.5
4	9	23.8
5	13	35.4
6	16	45.4

Tabela 3.13-CAT:CuO-TiO₂, comp (93:07), m=0.5g [H₂O₂]=1.2M, V=100ml
temp. = 40°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	3	13.6
3	5	20.8
4	7	31.5
5	9	40.4

TABELA 04

Velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 em função da composição dos catalisadores ($CuO-Nb_2O_5$) e ($CuO-TiO_2$), à temperatura de $40^\circ C$

Tabela 4. Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 em função da Composição dos catalisadores (CuO-Nb₂O₅) e (CuO-TiO₂) à temperatura de 40°C, áreas Específicas e Velocidades Específicas.

Catalisadores	Composição %		Velocidade Inicial (vi) (ml deO ₂ /g cat.min)	Área Específica (s) (m ² /g)	Velocidade Específica (V.esp) ml deO ₂ /m ² min
	Mássica	Atômica			
ZnO	100	100	1.1	3.3	0.33
CuO	100	100	2.3	0.44	5.75
Nb ₂ O ₅	100	100	3.4	95	0.04
TiO ₂	100	100	0.7	4.7	0.15
CuO-Nb ₂ O ₅	(3:97)	(9:91)	16.0	27	0.59
CuO-Nb ₂ O ₅	(14:86)	(35:66)	36.0	46	0.78
CuO-Nb ₂ O ₅	(40:60)	(69:31)	28.0	26	1.08
CuO-Nb ₂ O ₅	(72:28)	(89:11)	13.0	16	0.81
CuO-Nb ₂ O ₅	(82:18)	(94:06)	7.6	4.9	1.55
CuO-TiO ₂	(10:90)	(10:90)	4.7	6.4	0.73
CuO-TiO ₂	(37:63)	(37:63)	5.0	5.7	0.88
CuO-TiO ₂	(67:33)	(67:33)	7.2	3.5	2.06
CuO-TiO ₂	(73:27)	(73:27)	5.5	2.3	2.39
CuO-TiO ₂	(93:07)	(93:07)	9.0	1.0	9.0

TABELA 05

Efeito da temperatura da reação sobre a relação: Vol. de O_2
em função do tempo para os catalisadores: CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 ,
 $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07)

Tabela 5.1.1 CAT-CuO, m=0,5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml temp 40°C
(ver Tabela 3.1)

Tabela 5.1.2 CAT-CuO, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml, Temp=50°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	5.0
3	2	8.7
4	4	19.5
5	6	31.3
6	8	47.0

Tabela 5.1.3 CAT-CuO, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V = 100ml Temp=60°C

Obs	Tempo (min:seg)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	21.0
3	1:00	25.8
4	1:30	54.0
5	2:30	84.6

Tabela 5.2.1 CAT-Nb₂O₅, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V=100ml, Temp=30°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	5	0,6
3	9	1.5
4	14	2.4
5	19	4.3
6	24	5.0

Tabela 5.2.2 CAT-Nb₂O₅, m=0.5g, [H₂O₃] = 1.2M, V=100ml, Temp=40°C

(ver Tabela 3.2)

Tabela 5.2.3 CAT-Nb₂O₅, m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M, V=100ml, Temp=50°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	3.8
3	2	7.8
4	3	11.7
5	4	16.4
6	5	21.7
7	6	27.3

Tabela 5.3.1 CAT-TiO₂, m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml, Temp=40°C

(Ver Tabela 3.3)

Tabela 5.3.2 CAT-TiO₂, m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml, Temp=50°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	3	3.8
3	6	7.4
4	10	11.3
5	20	23.5
6	31	37.8

Tabela 5.3.3 CAT-TiO₂, m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M, V=100ml, Temp=60°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	5.0
3	3	14.0
4	5	30.0
5	7	46.0

Tabela 5.4.1 CAT-CuO-Nb₂O₅, comp(14:86), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M,
V = 100ml, Temp = 30°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	1	4.7
3	2	10.2
4	3	16.2
5	5	27.3
6	7	39.8
7	9	54.4

Tabela 5.4.2 CAT-CuO-Nb₂O₅, comp(14:86), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M,
V = 100ml, Temp = 40°C

(Ver Tabela 3.5)

Tabela 5.4.3 CAT-CuO-Nb₂O₅, comp(14:86), m=0.5g, [H₂O₂]=1.2M,
V = 100ml, Temp = 50°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	24.5
3	1:00	40.0
4	1:30	66.0
5	2:00	84.5

Tabela 5.5.1 CAT-CuO-TiO₂, comp(93:07), m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M,

V = 100ml, Temp = 30°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	2	3.6
3	7	14.0
4	12	25.0
5	17	32.6
6	22	45.9

Tabela 5.5.2 CAT-CuO-TiO₂, comp(93:07), m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M,

V = 100ml, Temp = 40°C

(Ver Tabela 3.13)

Tabela 5.5.3 CAT-CuO-TiO₂, comp(93:07), m=0.5g, [H₂O₂] = 1.2M;

V = 100ml, Temp = 50°C

Obs	Tempo (min)	Volume de O ₂ CNTP (ml)
1	0	0
2	0:30	8.0
3	1:00	14.1
4	2:00	26.8
5	3:00	36.3

TABELA 06

Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 para os Catalisadores: CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07) com a Temperatura entre 30 a $60^\circ C$

Tabela 06 - Velocidade Inicial de Decomposição de H_2O_2 para os Catalisadores: CuO , Nb_2O_5 , TiO_2 , $CuO-Nb_2O_5$ (14:86) e $CuO-TiO_2$ (93:07) a várias Temperaturas

Catalisadores	Composição %		Temperatura (°C)	Velocidade Inicial (Vi) (ml de O_2 /gcat.min)
	Massica	Átomica		
CuO	100	100	40	2.3
			50	11.0
			60	68.0
Nb_2O_5	100	100	30	0.4
			40	3.4
			50	8.0
TiO_2	100	100	40	0.7
			50	2.3
			60	12.0
$CuO-Nb_2O_5$	(14:86)	(35:66)	30	11.4
			40	36.0
			50	80.0
$CuO-TiO_2$	(93:07)	(93:07)	30	4.0
			40	9.0
			50	24.0

TABELA 07

Cálculo da Energia de Ativação para os Catalisadores puros
ZnO, CuO, Nb₂O₅, TiO₂ e mistos CuO-Nb₂O₅ (14:86) e CuO -
CuO-TiO₂ (93:07)

Tabela 07 - Cálculo da Energia de Ativação*

Catalisador	T (°K)	1/T x 10 ⁻³ (K ⁻¹)	Vi (ml de O ₂ / g cat.min)	ln Vi	Ea (Kcal/ mol)
ZnO	298	3.35	0.3	-1.20	
	313	3.19	1.1	0.09	16.4
	325	3.08	3.0	1.09	
CuO	313	3.19	2.3	0.83	
	323	3.09	11.0	2.39	33.3
	333	3.00	68.0	4.22	
Nb ₂ O ₅	303	3.30	0.4	-0.92	
	313	3.19	3.4	1.22	31.2
	323	3.09	8.0	2.08	
TiO ₂	313	3.19	0.7	-0.36	
	323	3.09	2.3	0.83	30.0
	333	3.00	12.0	2.48	
CuO:Nb ₂ O ₅ (14:86)	303	3.30	11.4	2.43	
	313	3.19	36.0	3.58	18.0
	323	3.09	80.0	4.38	
CuO:TiO ₂ (93:07)	303	3.30	4.0	1.39	
	313	3.19	9.0	2.20	17.5
	323	3.09	24.0	3.18	

$$* E_a = \left(\frac{\ln V_i (1) - \ln V_i (2)}{(1/T_1 - 1/T_2) \times 10^{-3}} \right) k$$

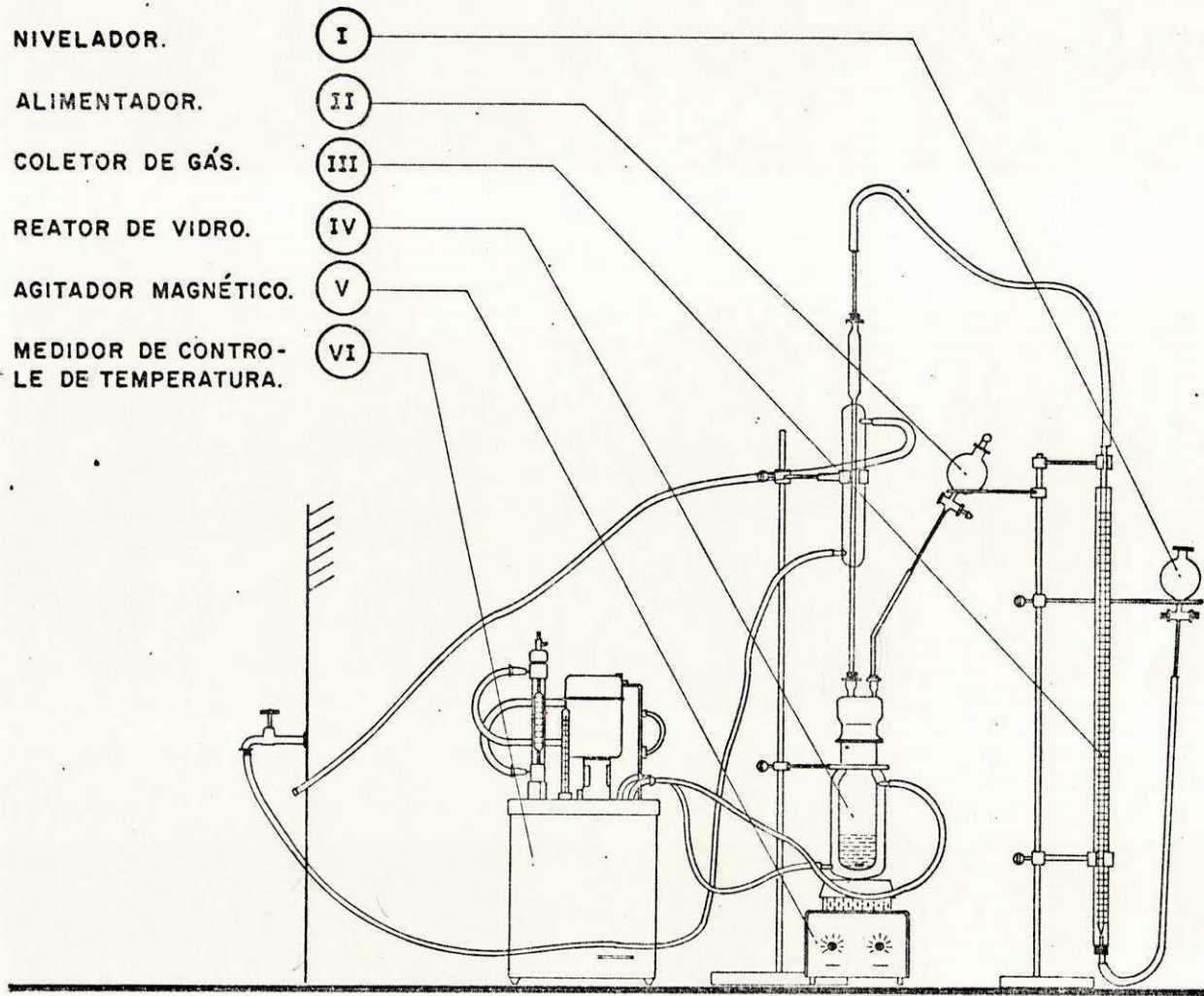
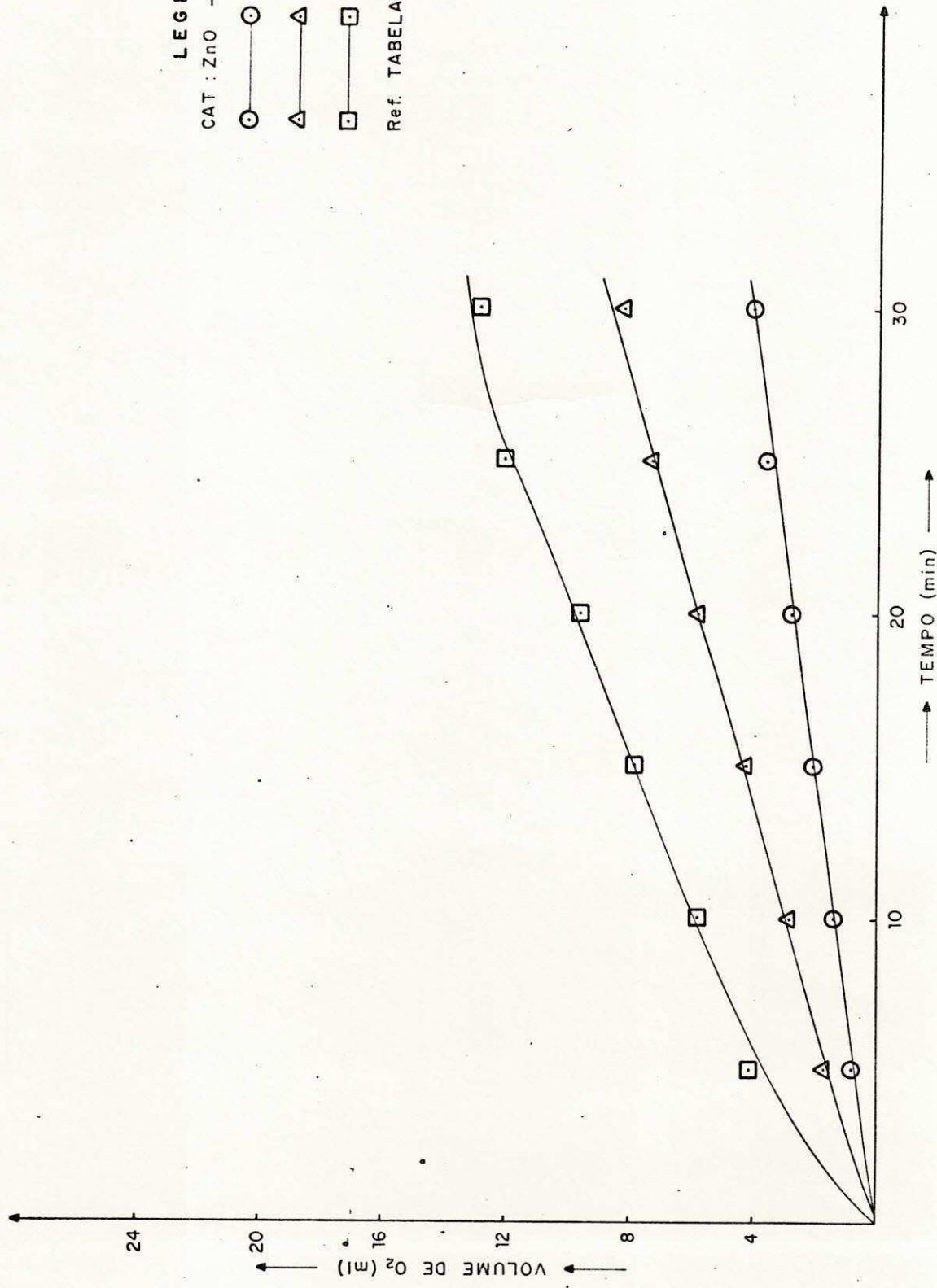


Fig. - 01 - DESENHO ESQUEMÁTICO PARA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE H_2O_2



LEGENDA

CAT: ZnO - TEMP: 25°C.

○ — [H₂O₂] = 1,2M.

△ — [H₂O₂] = 2,5M.

□ — [H₂O₂] = 3,7M.

Ref. TABELAS 1.1, 1.2 e 1.3.

Fig - O2 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO H₂O₂ SOBRE A RELAÇÃO: VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

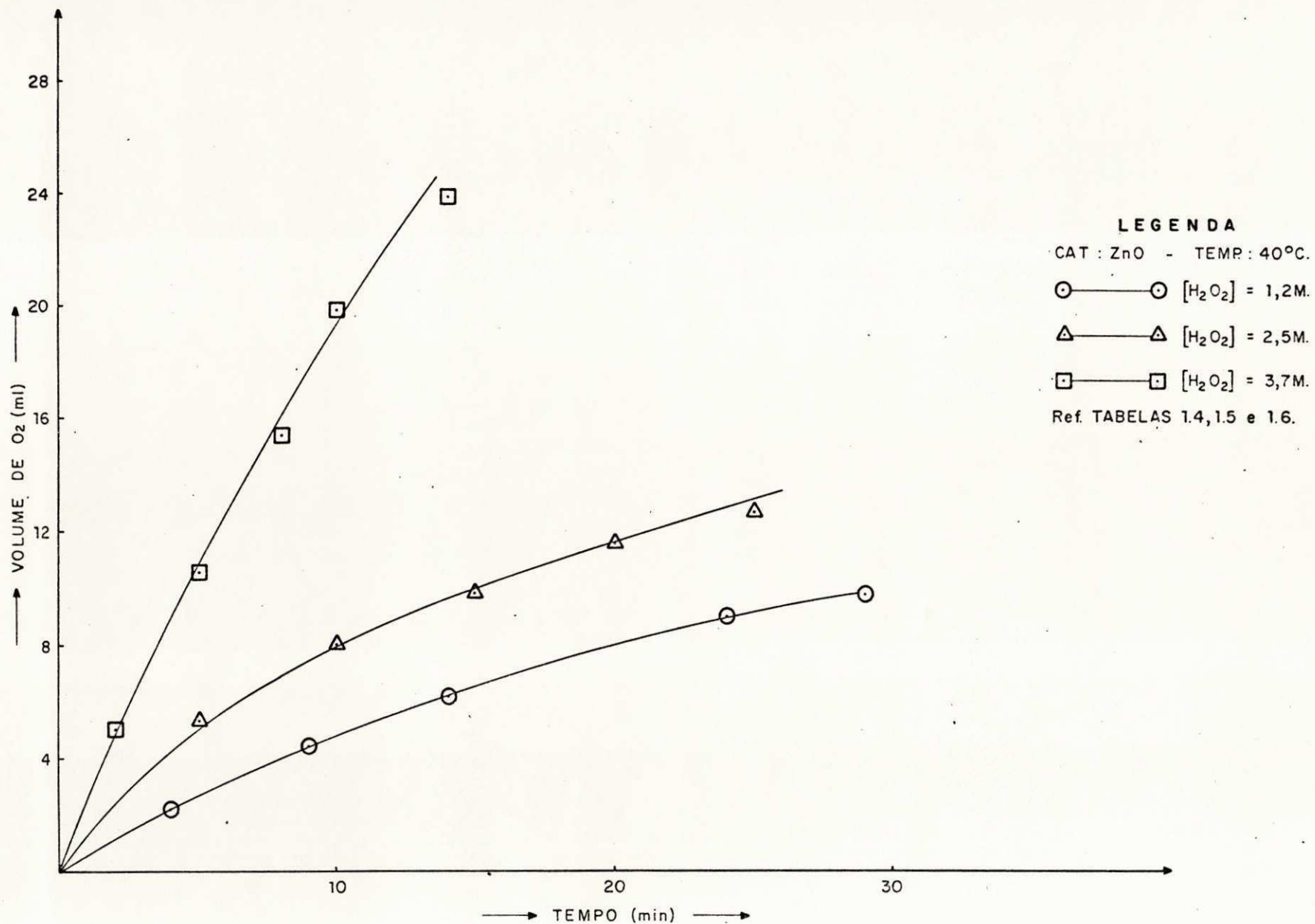


Fig.- 03 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO H₂O₂ SOBRE A RELAÇÃO: VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

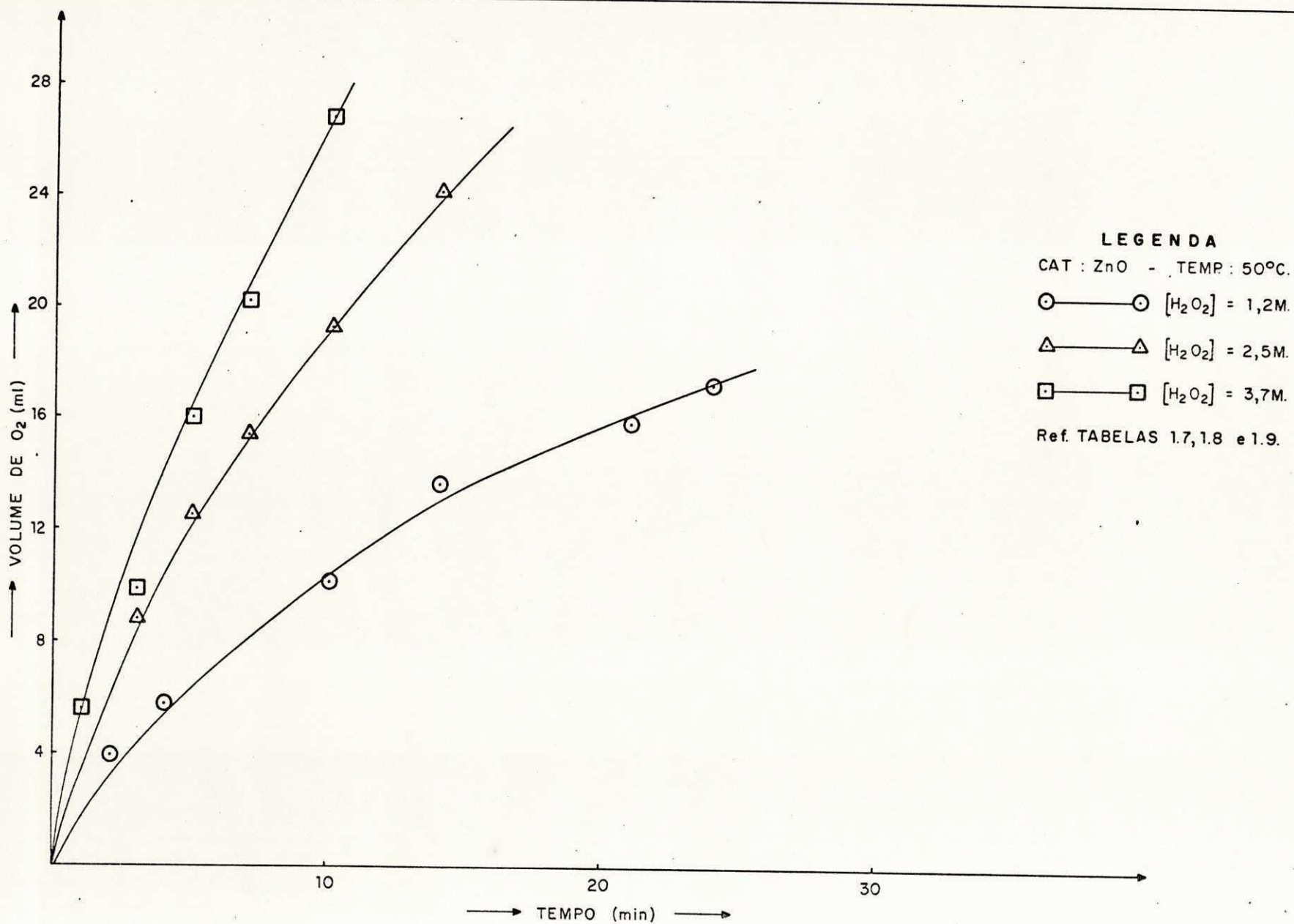


Fig.-04 - EFEITO DA VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DO H₂O₂ SOBRE A RELAÇÃO: VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

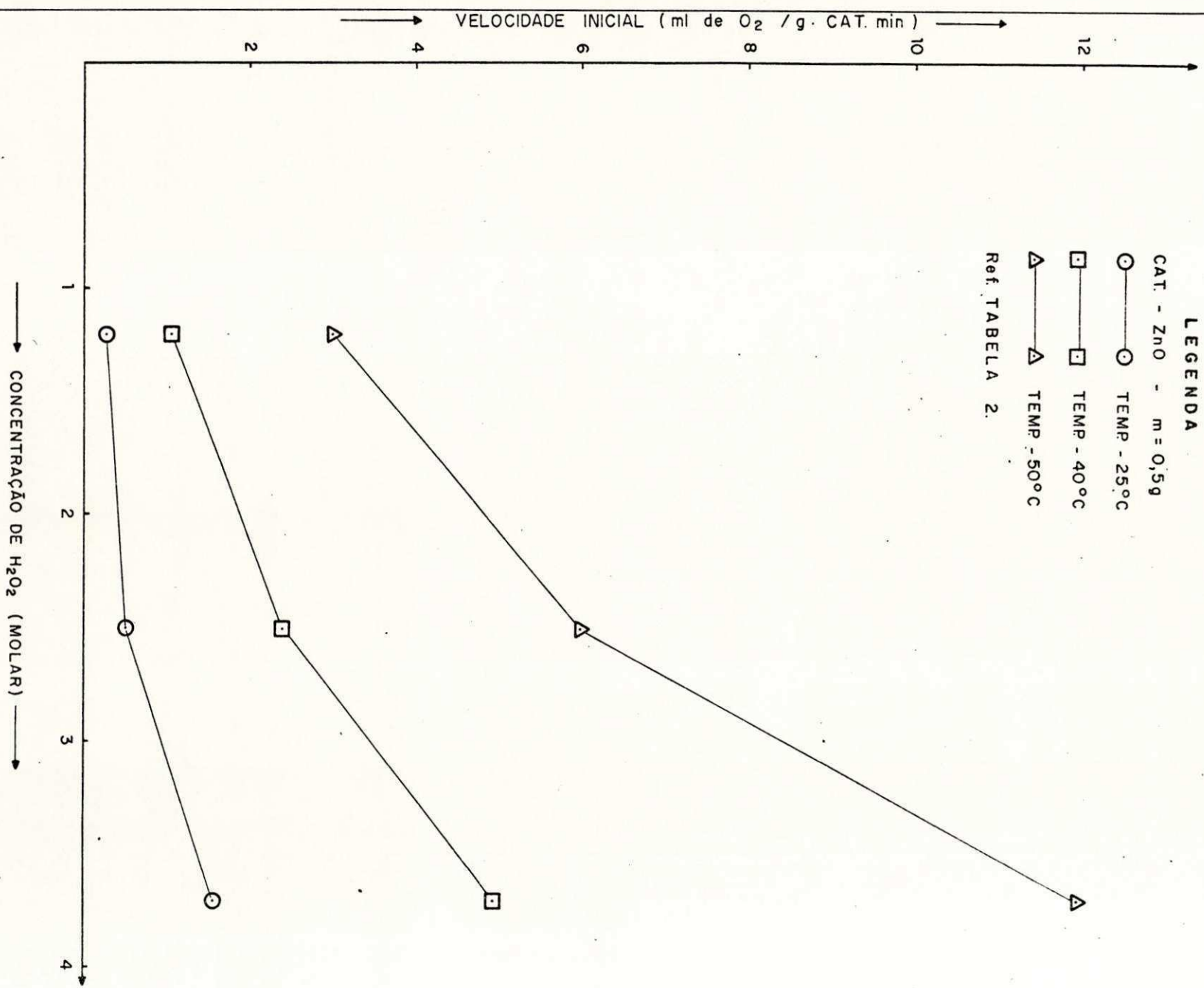


Fig.-05 - VELOCIDADE INICIAL DE DECOMPOSIÇÃO DO H₂O₂ · Vs CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂ PARA O ZnO.

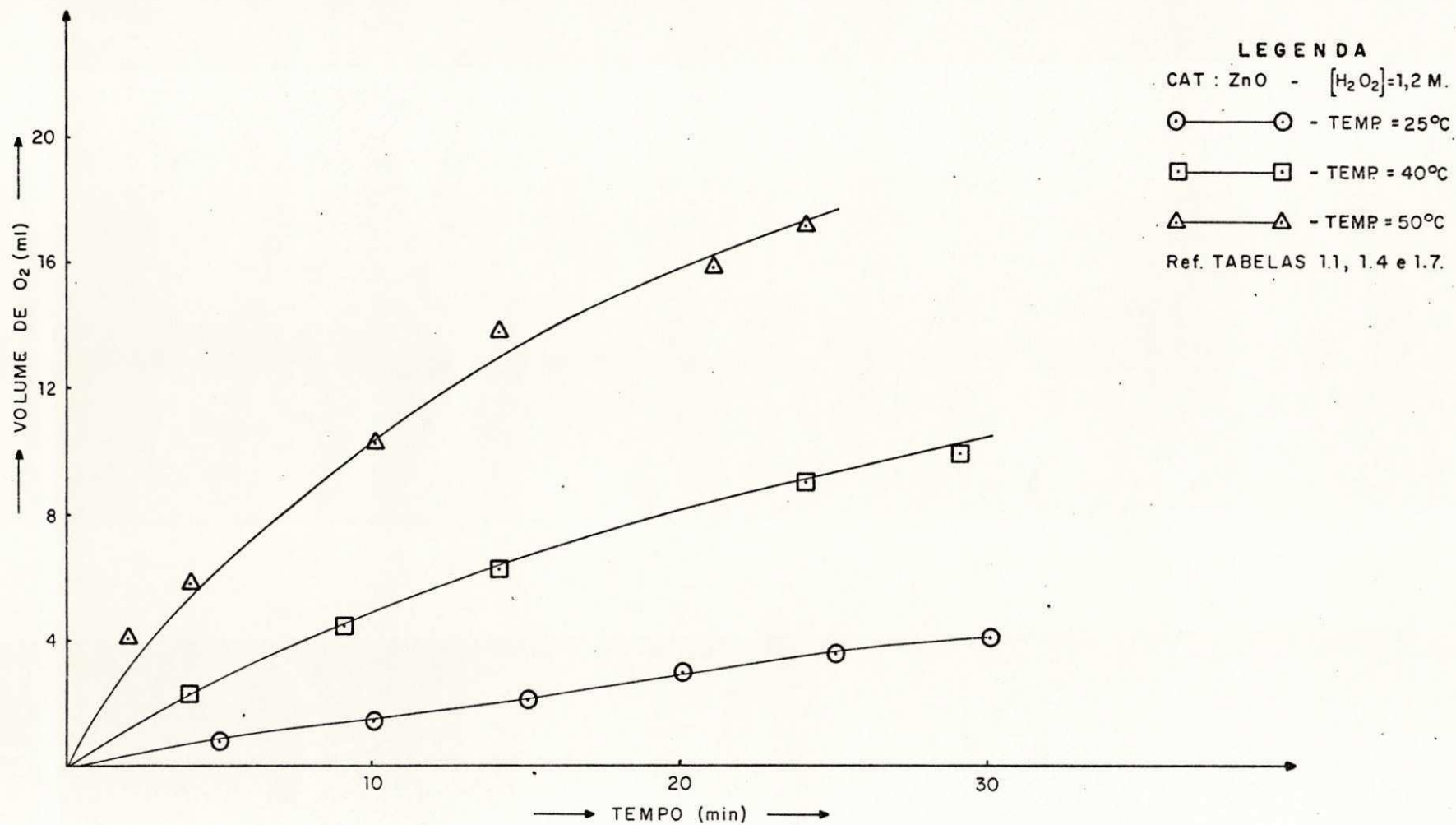


Fig.-06 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO : VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

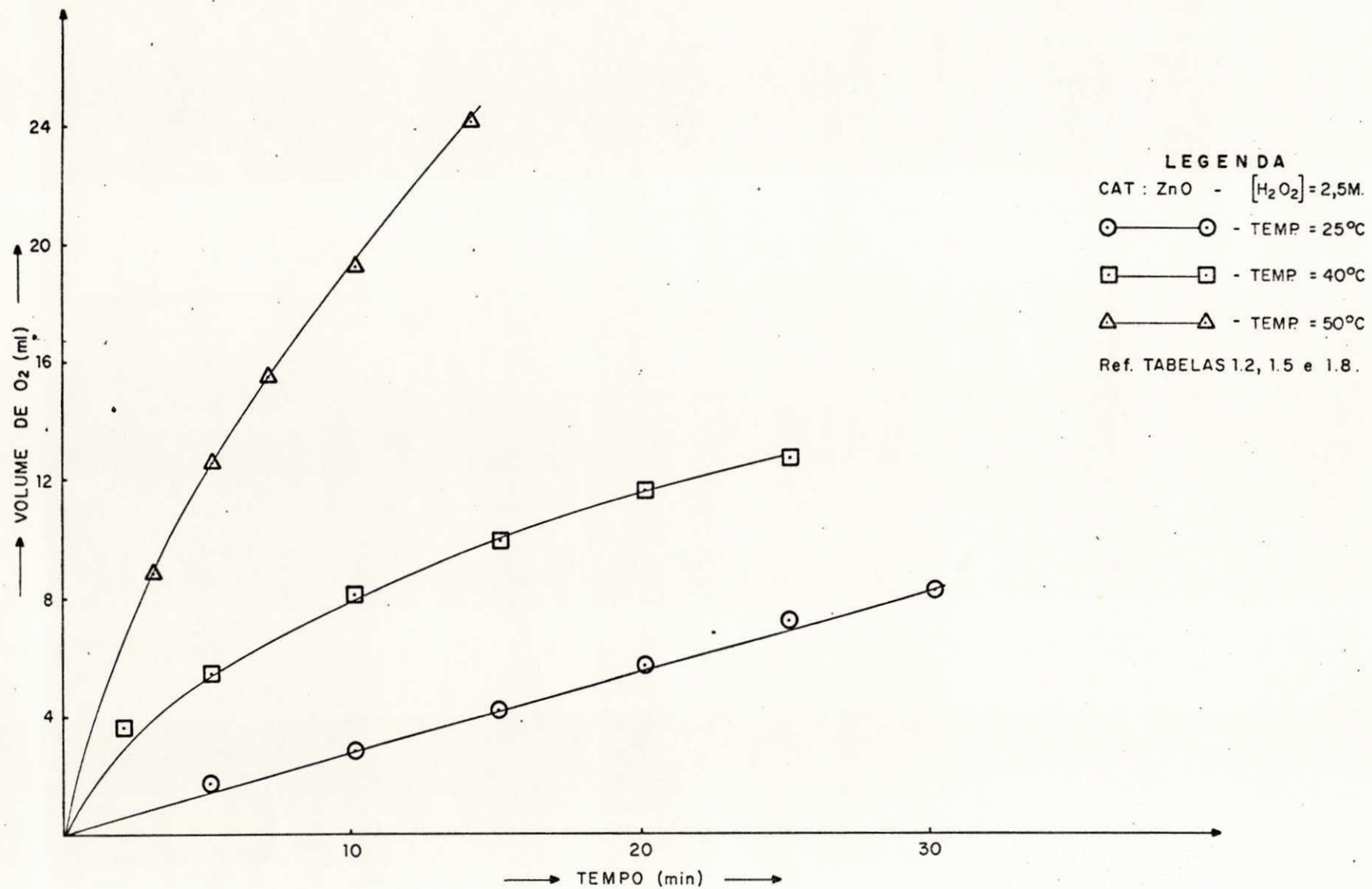


Fig.-07 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO : VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

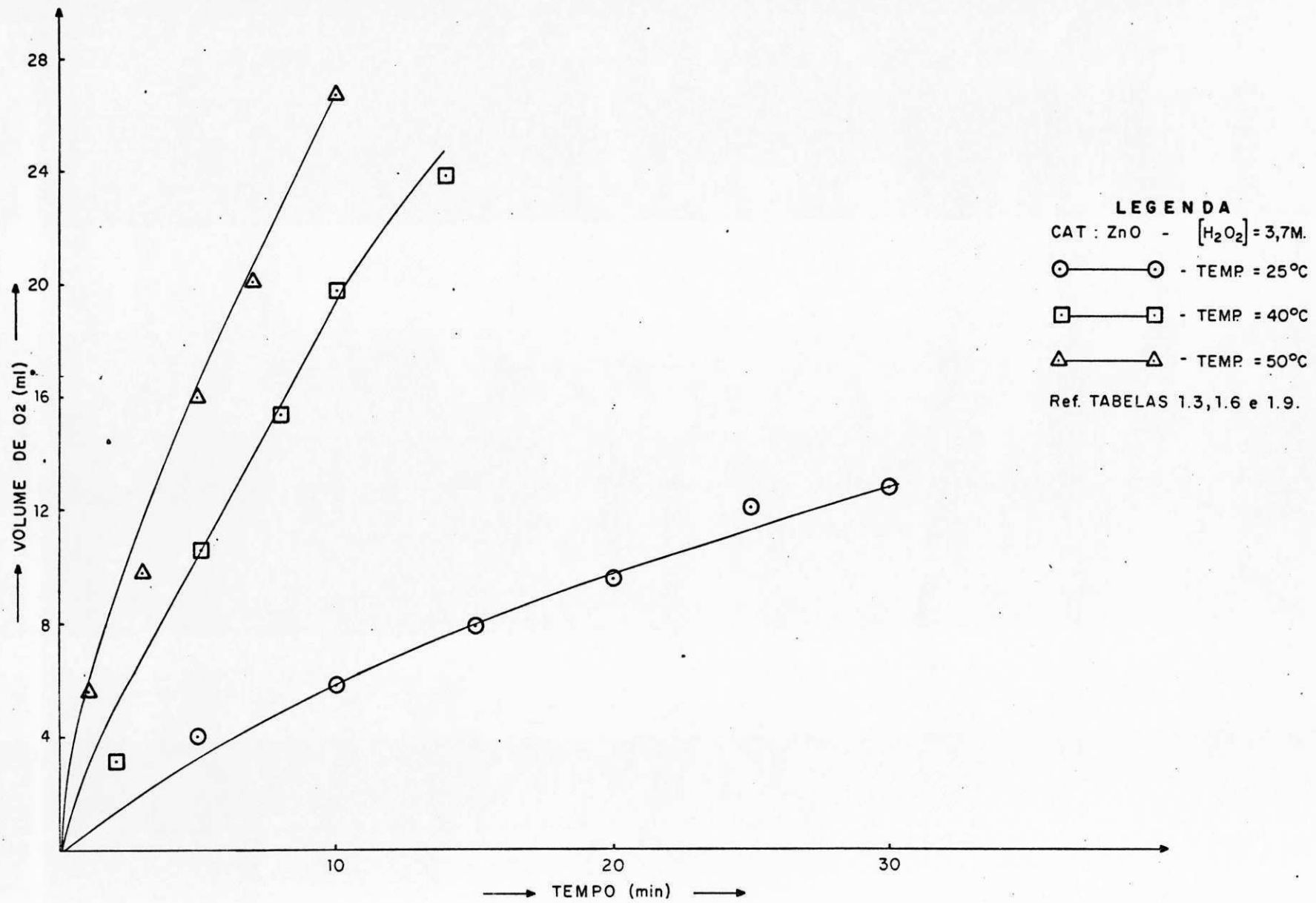


Fig.-08 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO: VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

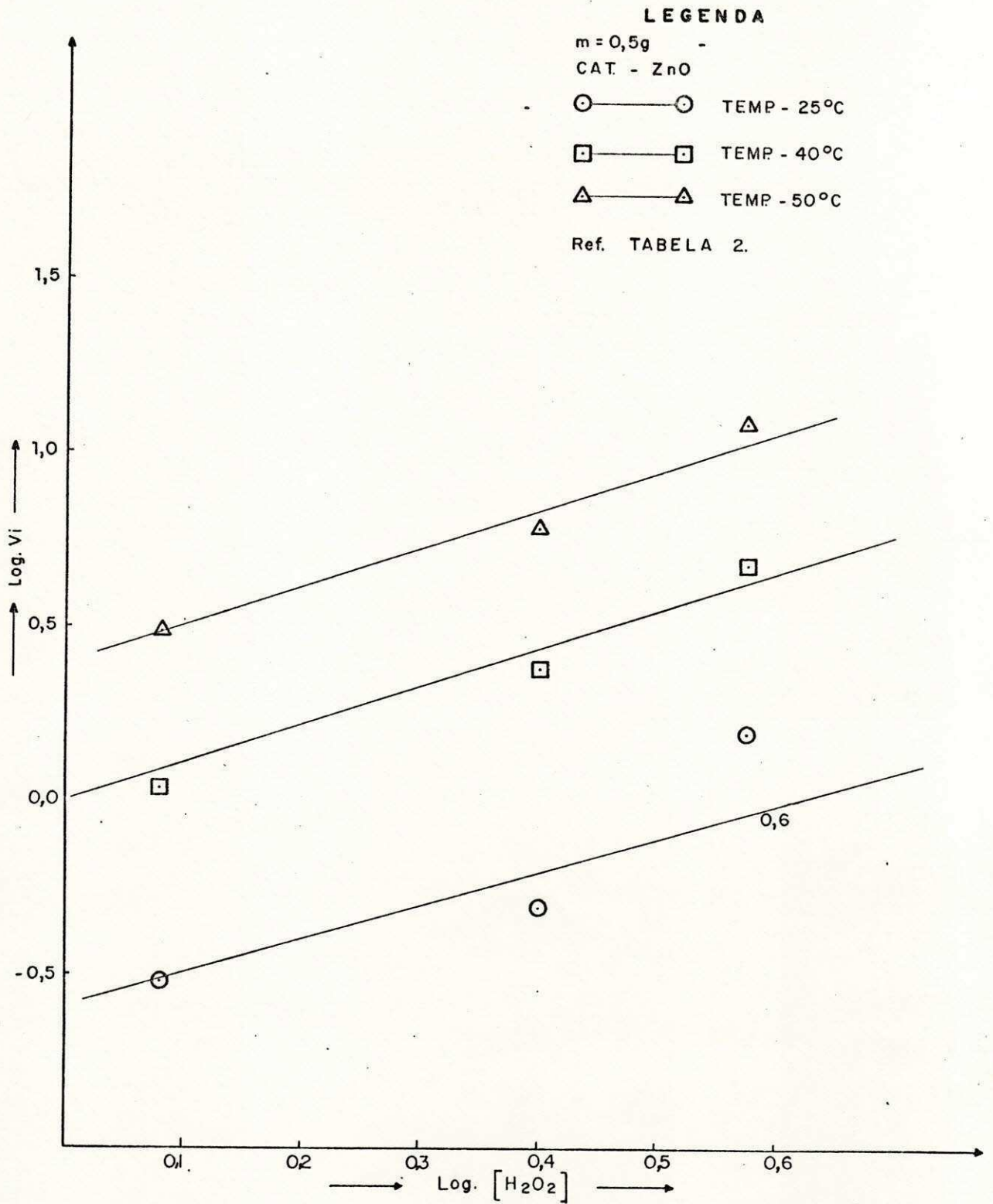


Fig - 09 - Log. V_i versus Log. $[H_2O_2]$ para ZnO.

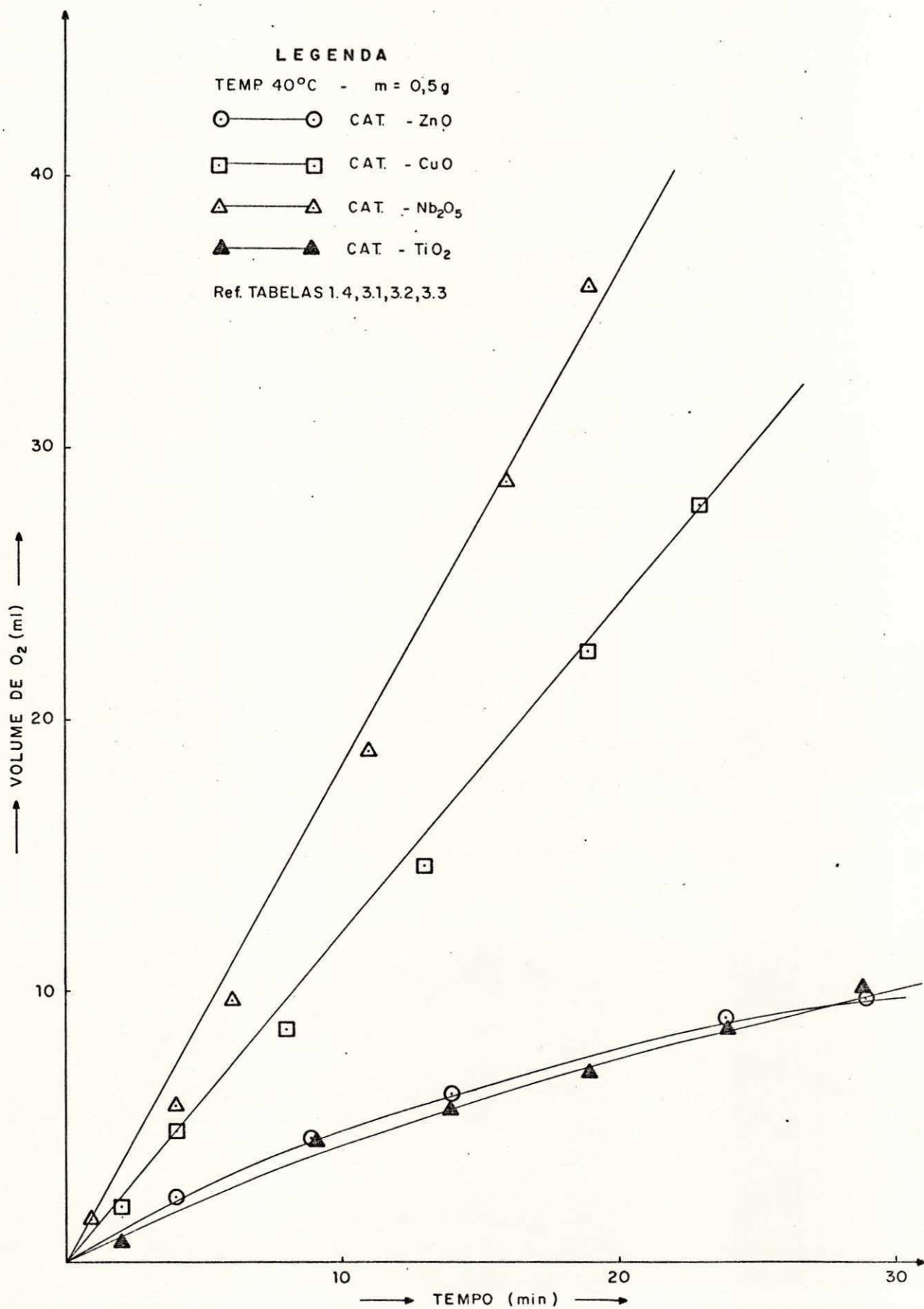
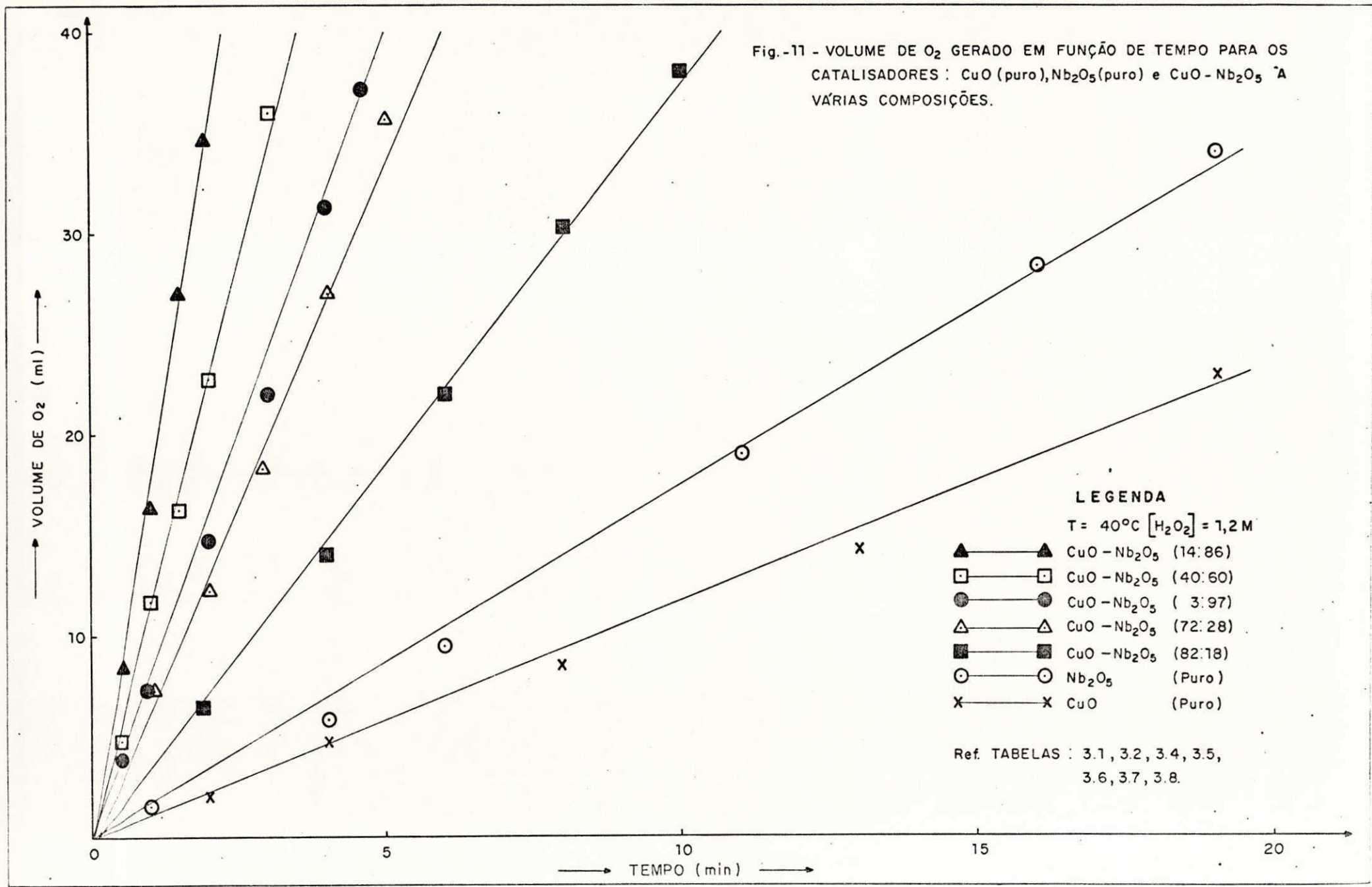


Fig. - 10 - VOLUME DE O₂ GERADO Vs TEMPO PARA OS CATALIZADORES: ZnO, CuO, Nb₂O₅ e TiO₂



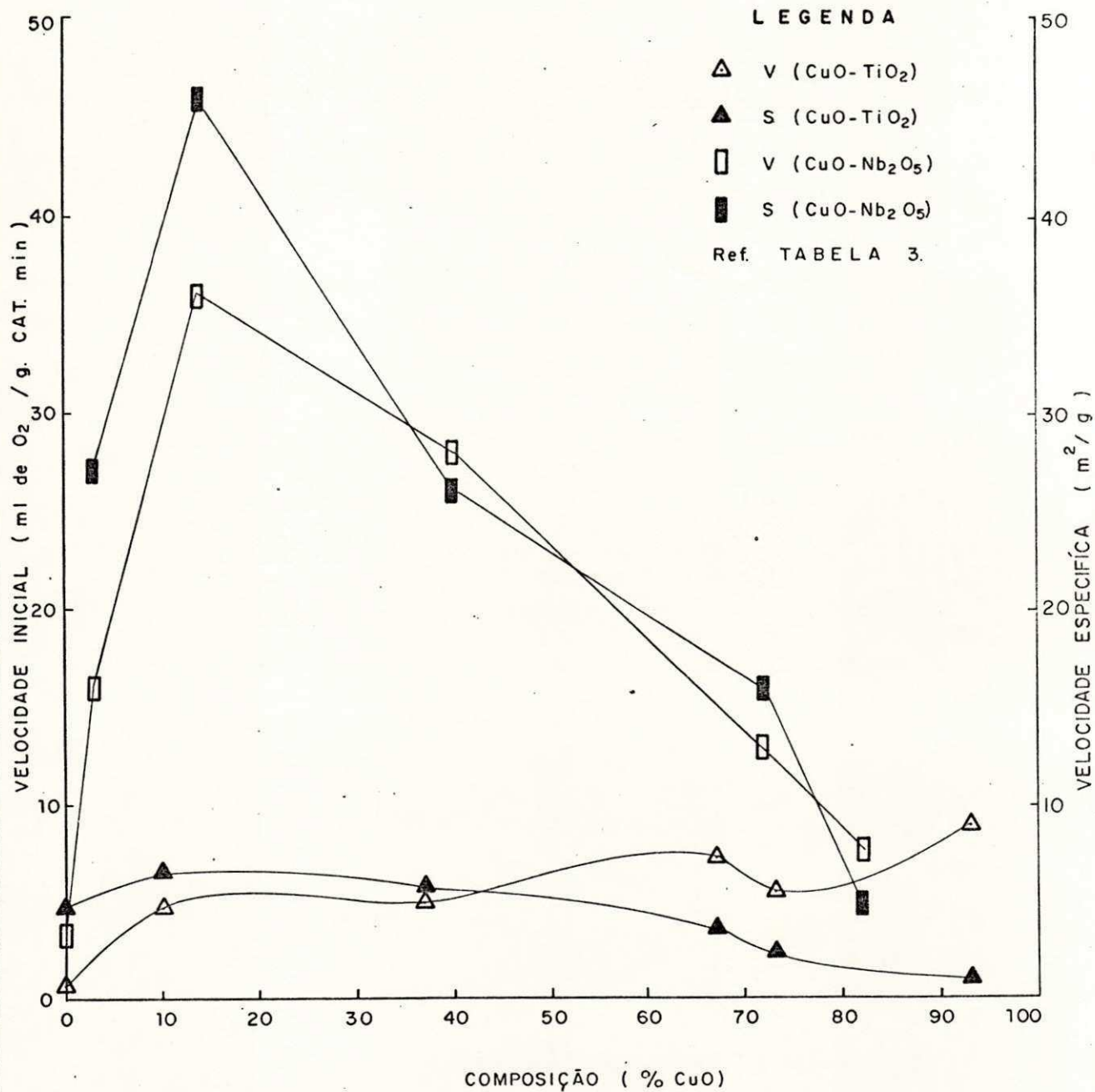


Fig.-12 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES (CuO - Nb₂O₅) e (CuO - TiO₂) SOBRE A VELOCIDADE INICIAL e ÁREA ESPECÍFICA.

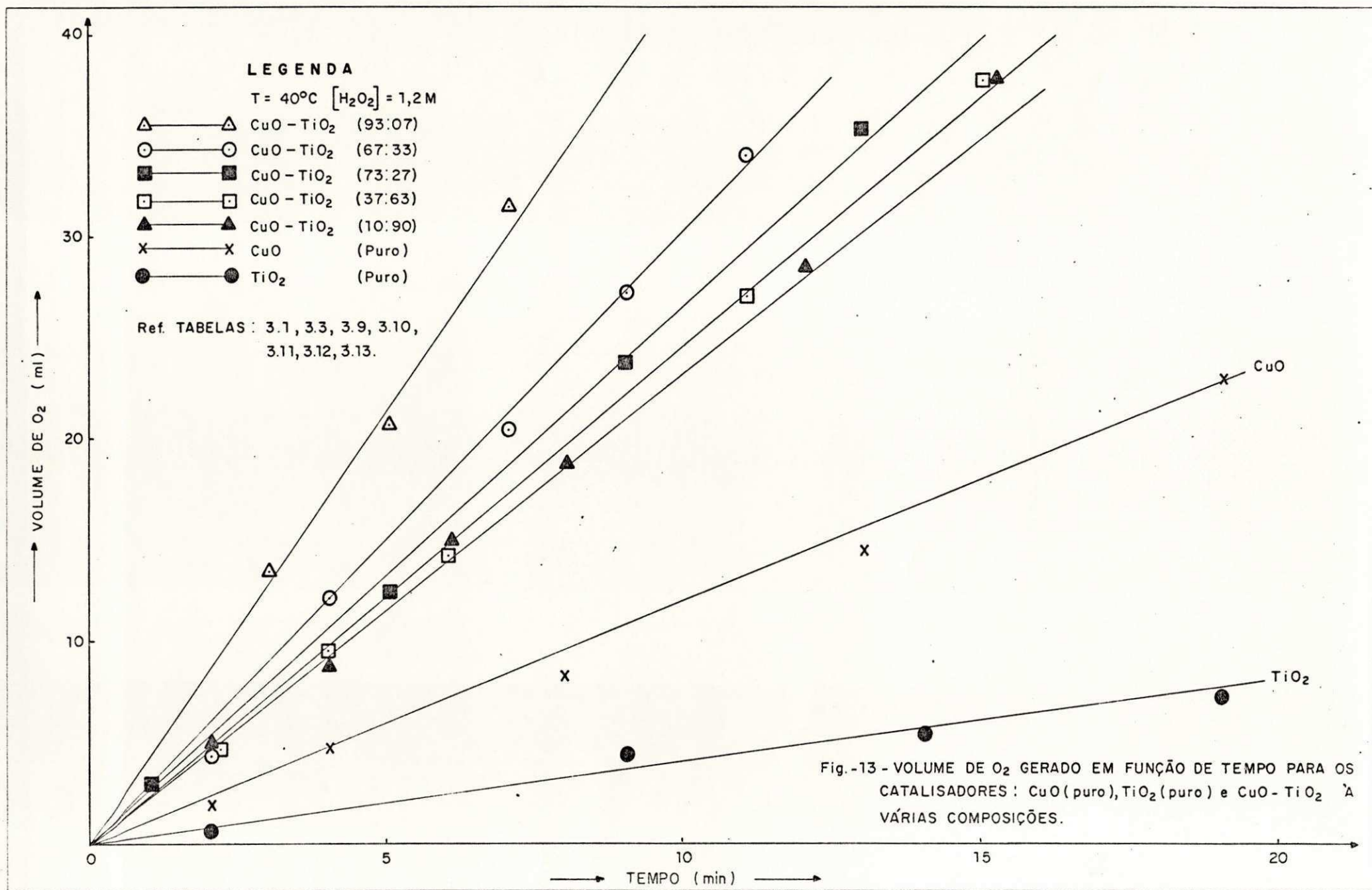
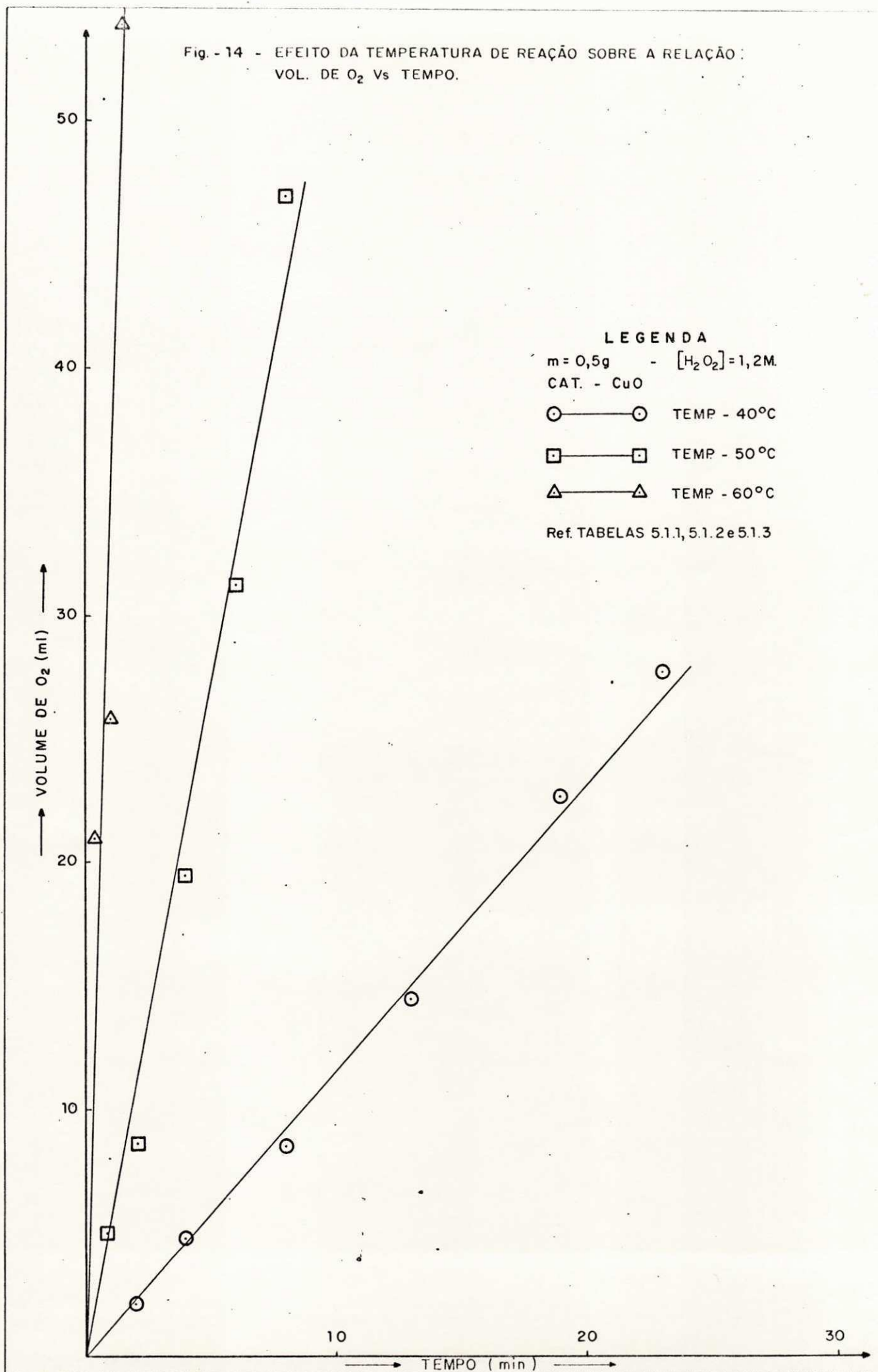


Fig. - 14 - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE A RELAÇÃO:
VOL. DE O₂ Vs TEMPO.



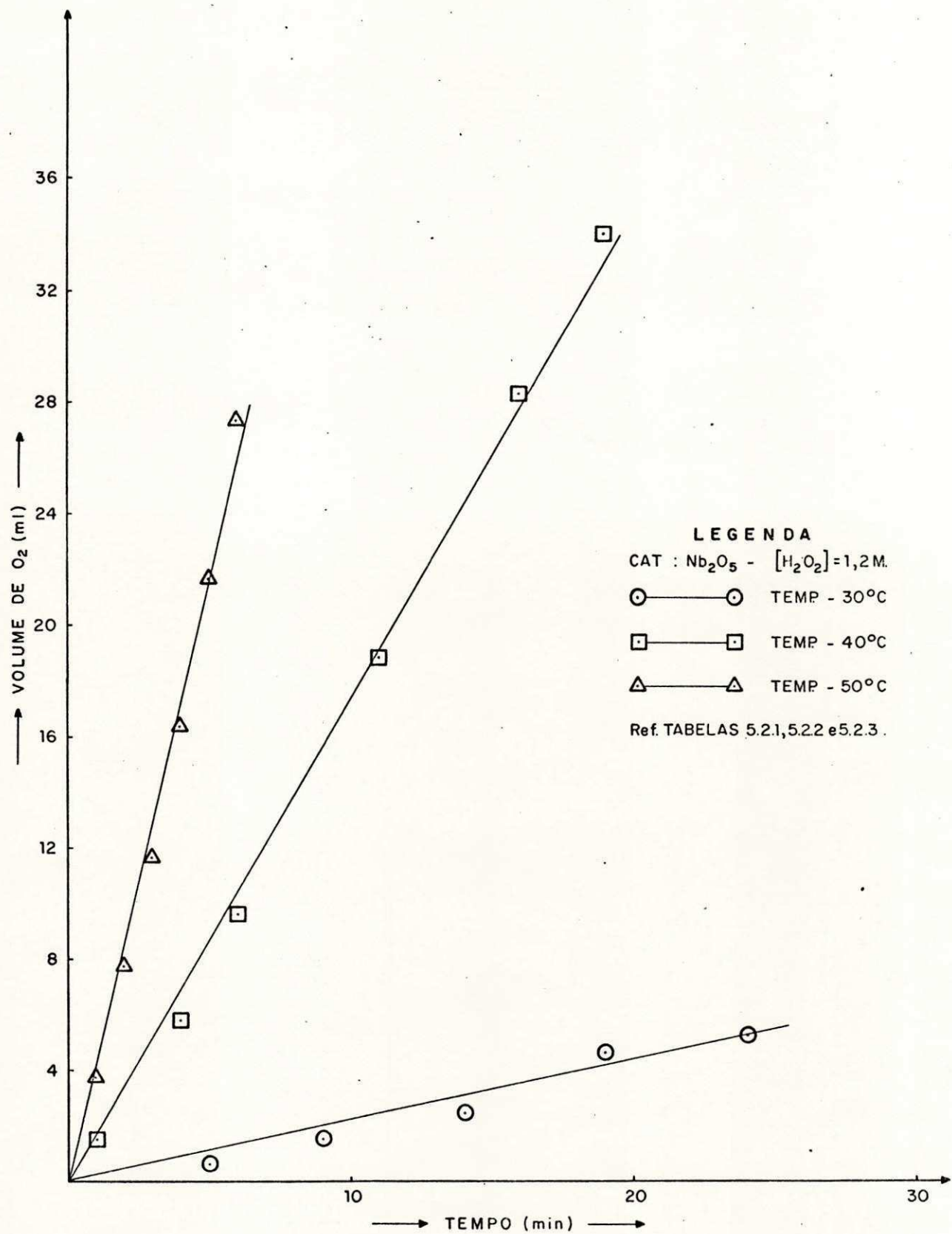


Fig.- 15 - EFEITO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO SOBRE A RELAÇÃO : VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

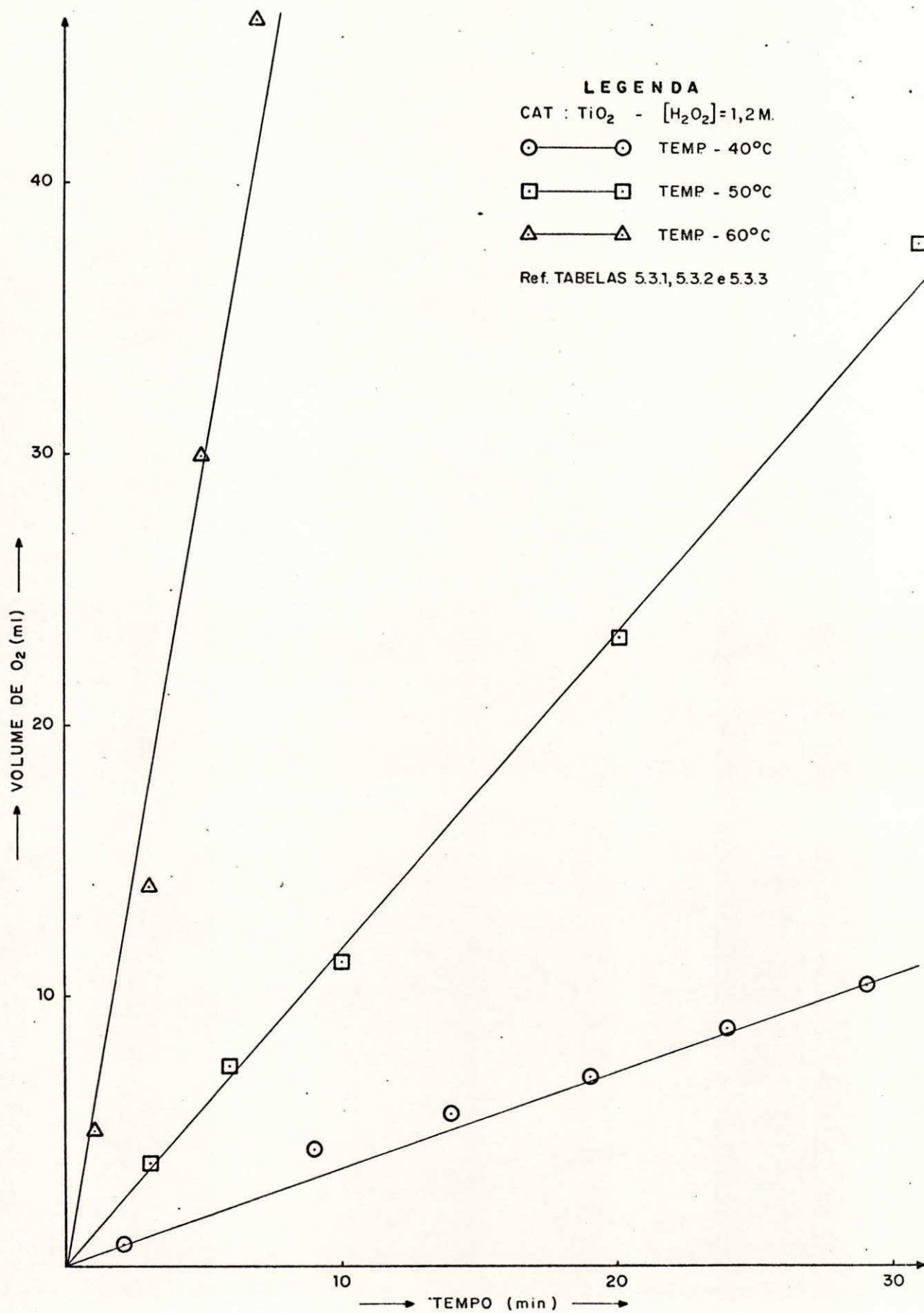


Fig. - 16 - EFEITO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO SOBRE A RELAÇÃO : VOL. DE O₂ Vs TEMPO.

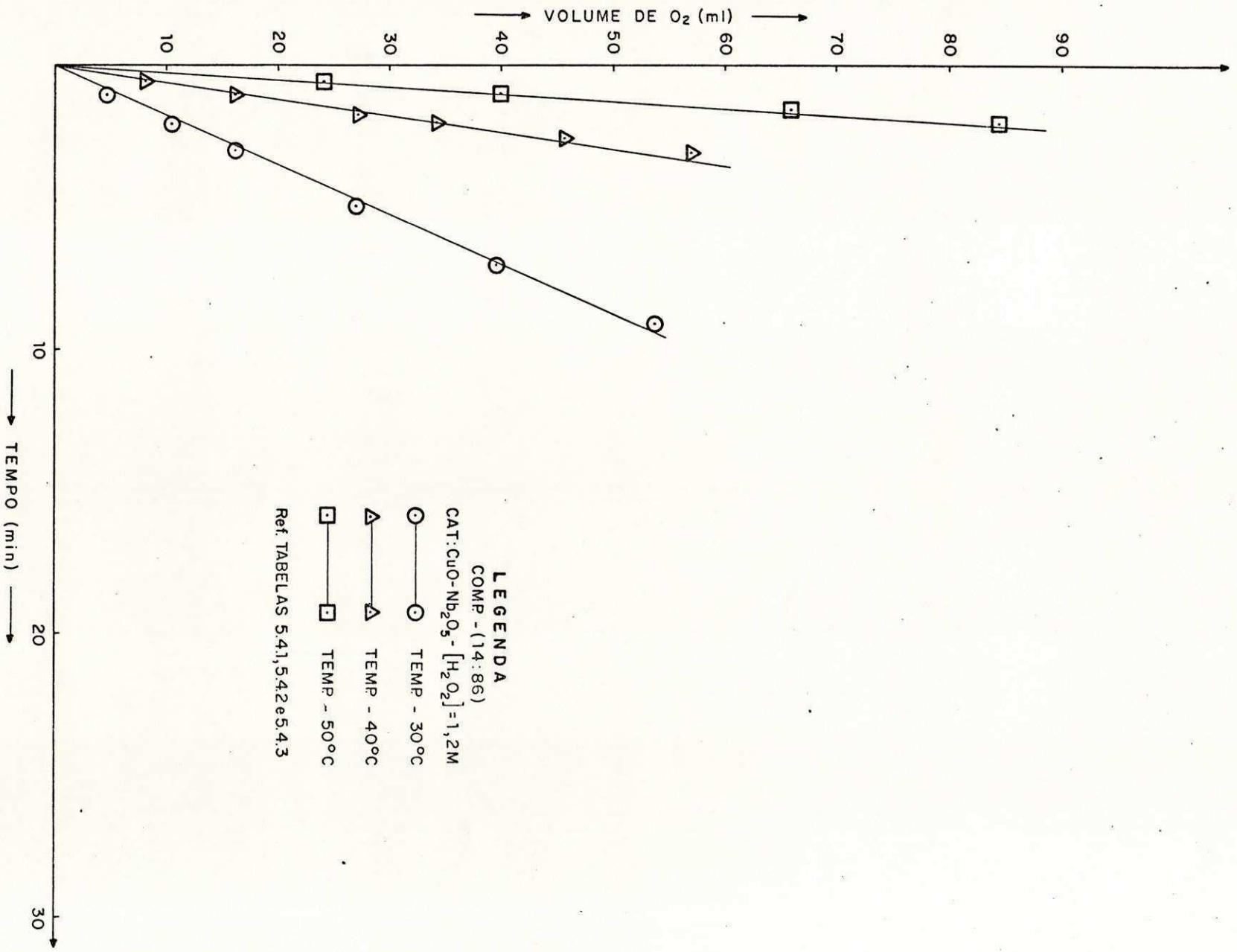


Fig. - 17 - EFEITO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO SOBRE A RELAÇÃO : VOL. DE O₂ VS TEMPO.

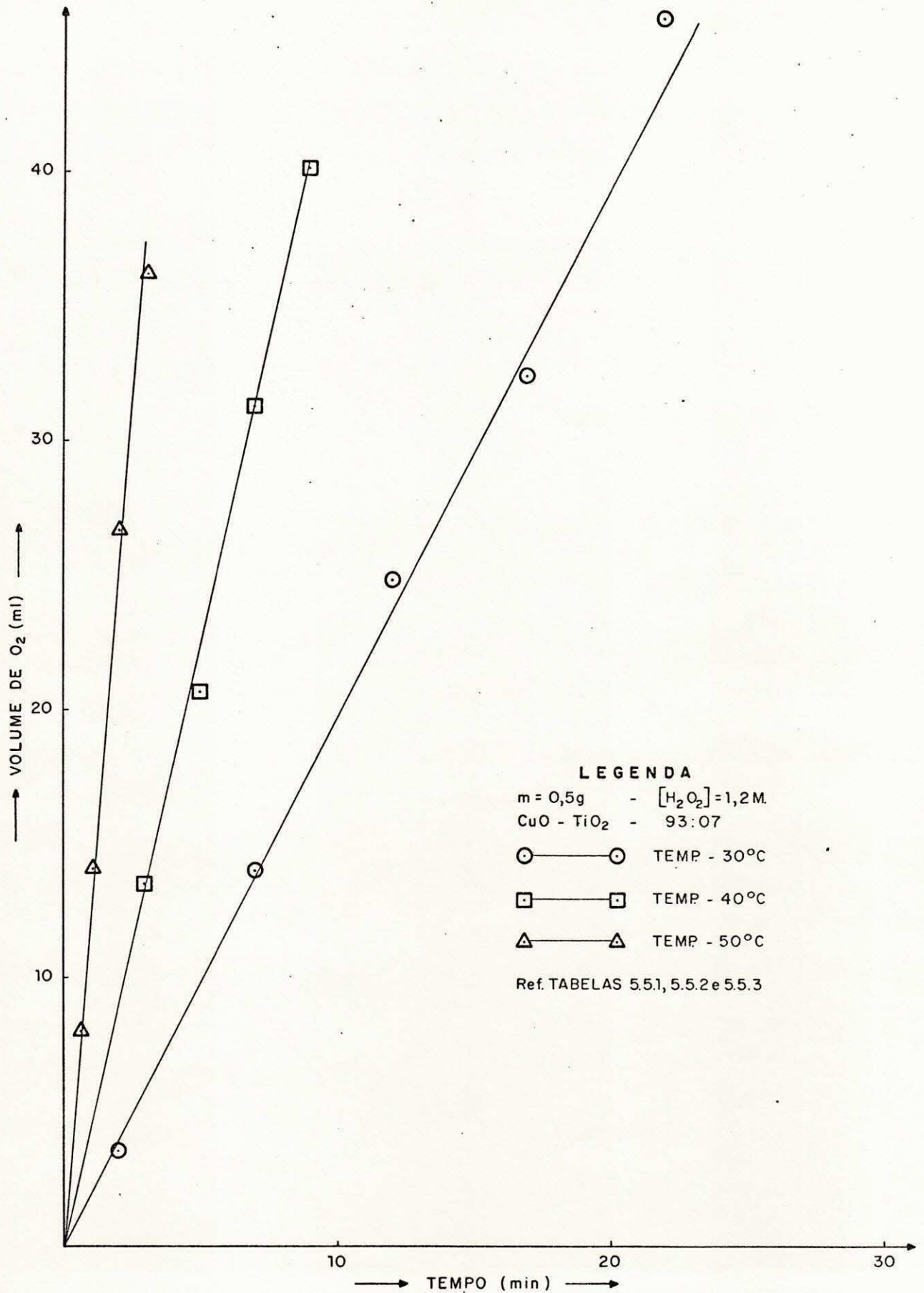


Fig. - 18 - VOLUME DE O₂ GERADO EM FUNÇÃO DE TEMPO PARA CAT. CuO-TiO₂ (93:07) VARIANDO A TEMPERATURA.

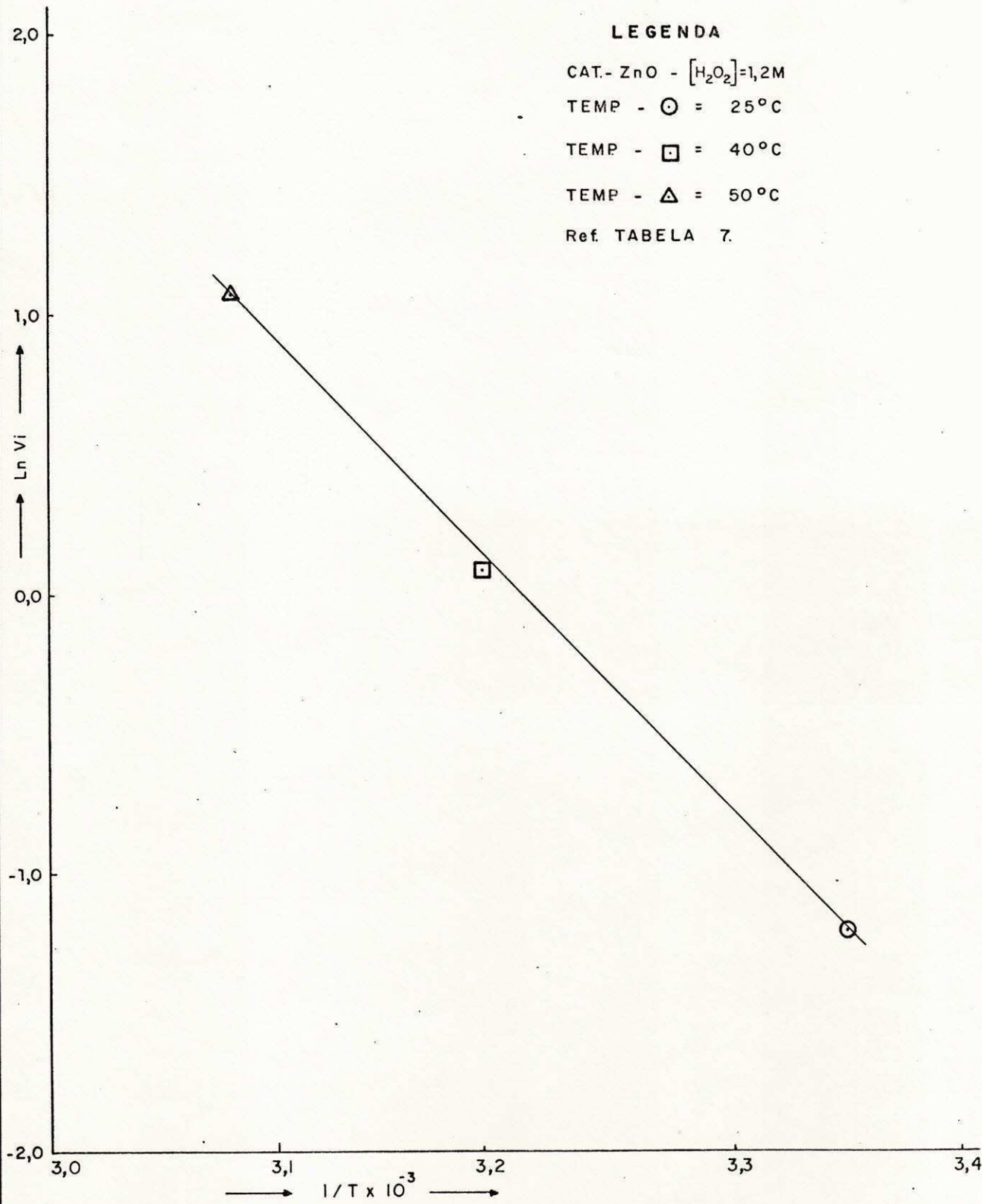


Fig.-19 - GRÁFICO DE ARRHENIUS: Ln Vi Vs 1/T.

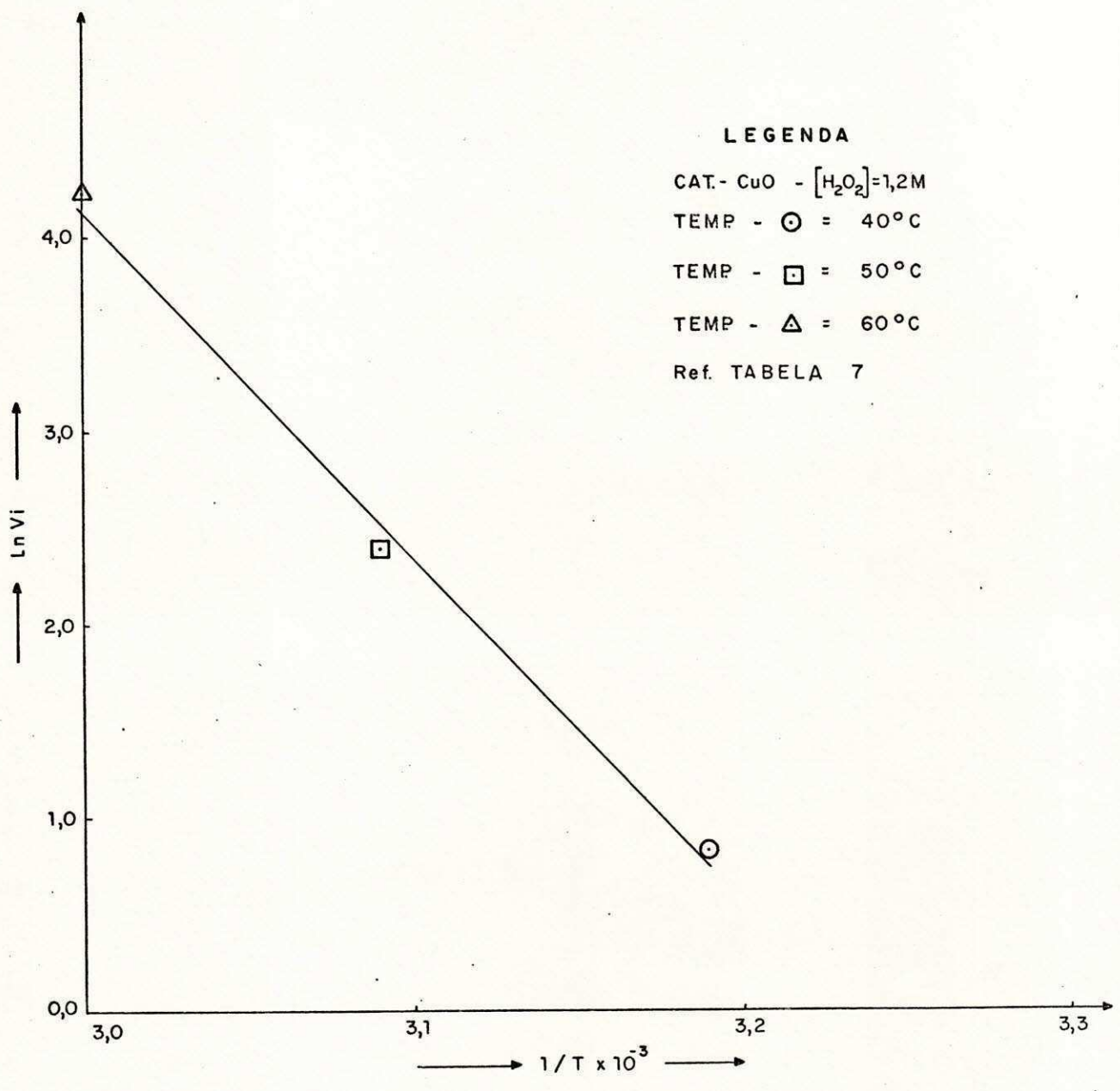


Fig.-20 - GRÁFICO DE ARRHENIUS : ln Vi Vs 1/T.

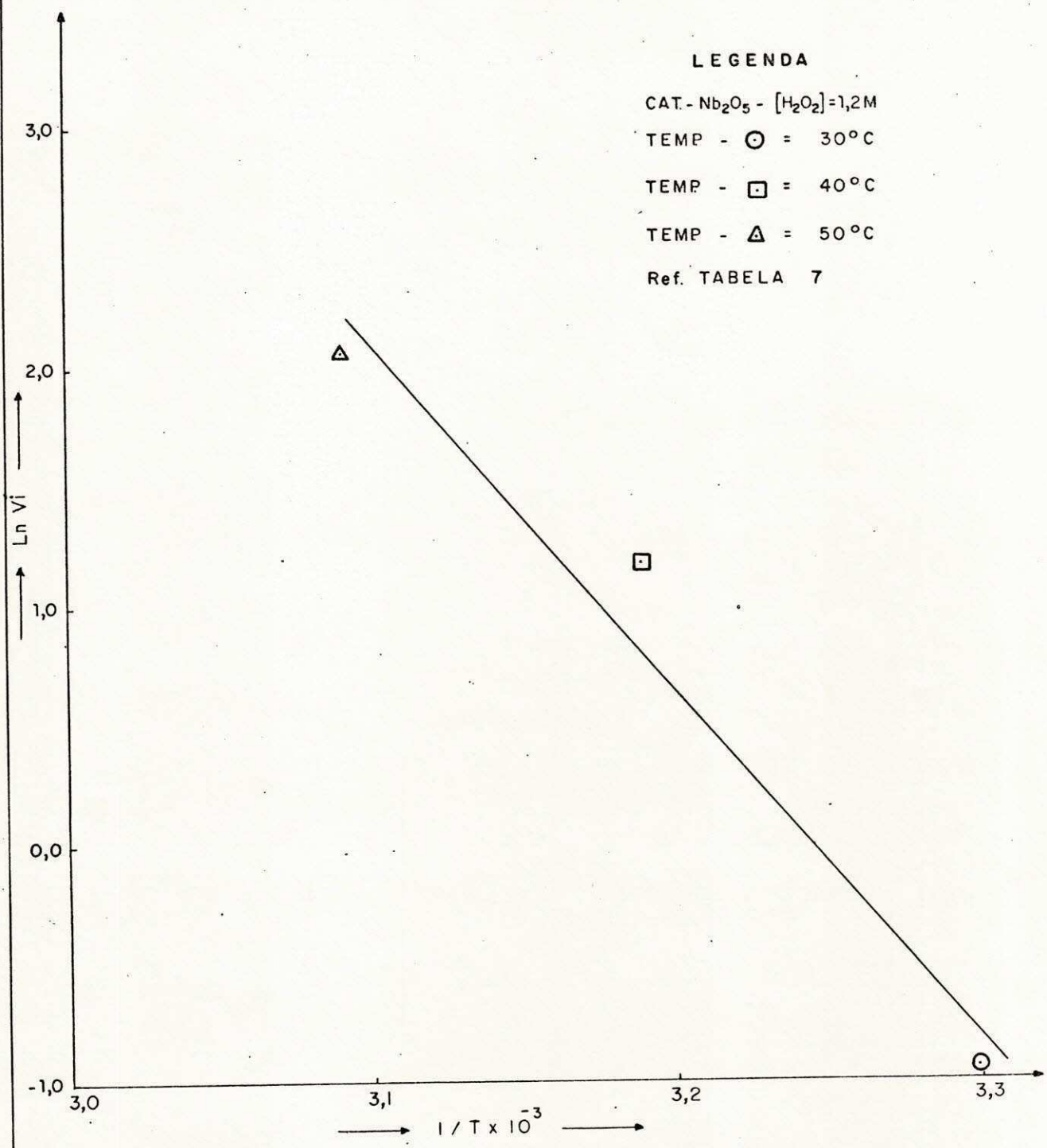


Fig.-21 - GRÁFICO DE ARRHENIUS : $\ln V_i$ Vs $1/T$.

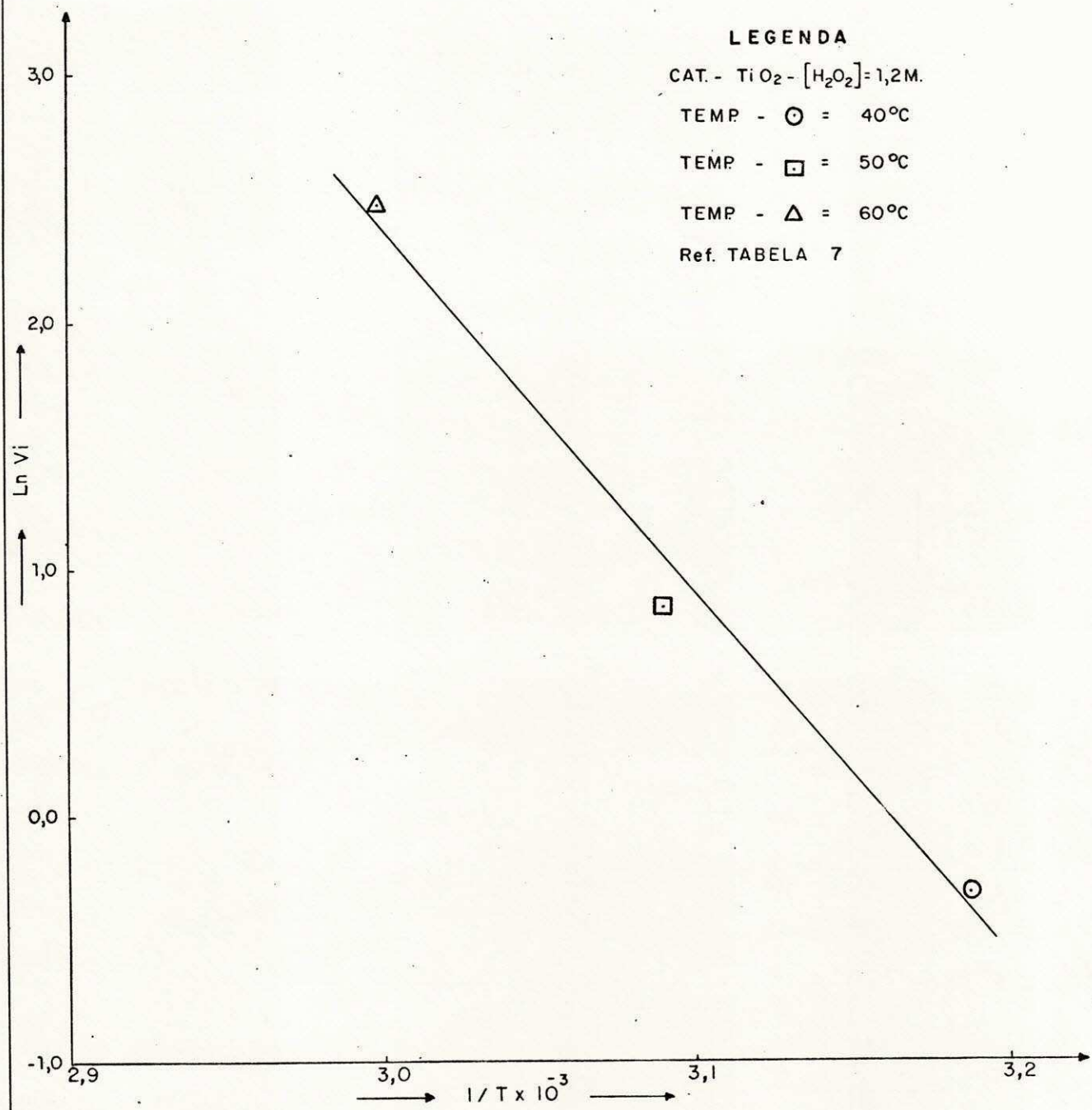


Fig.-22 - GRÁFICO DE ARRHENIUS : $\ln V_i$ Vs $1/T$.

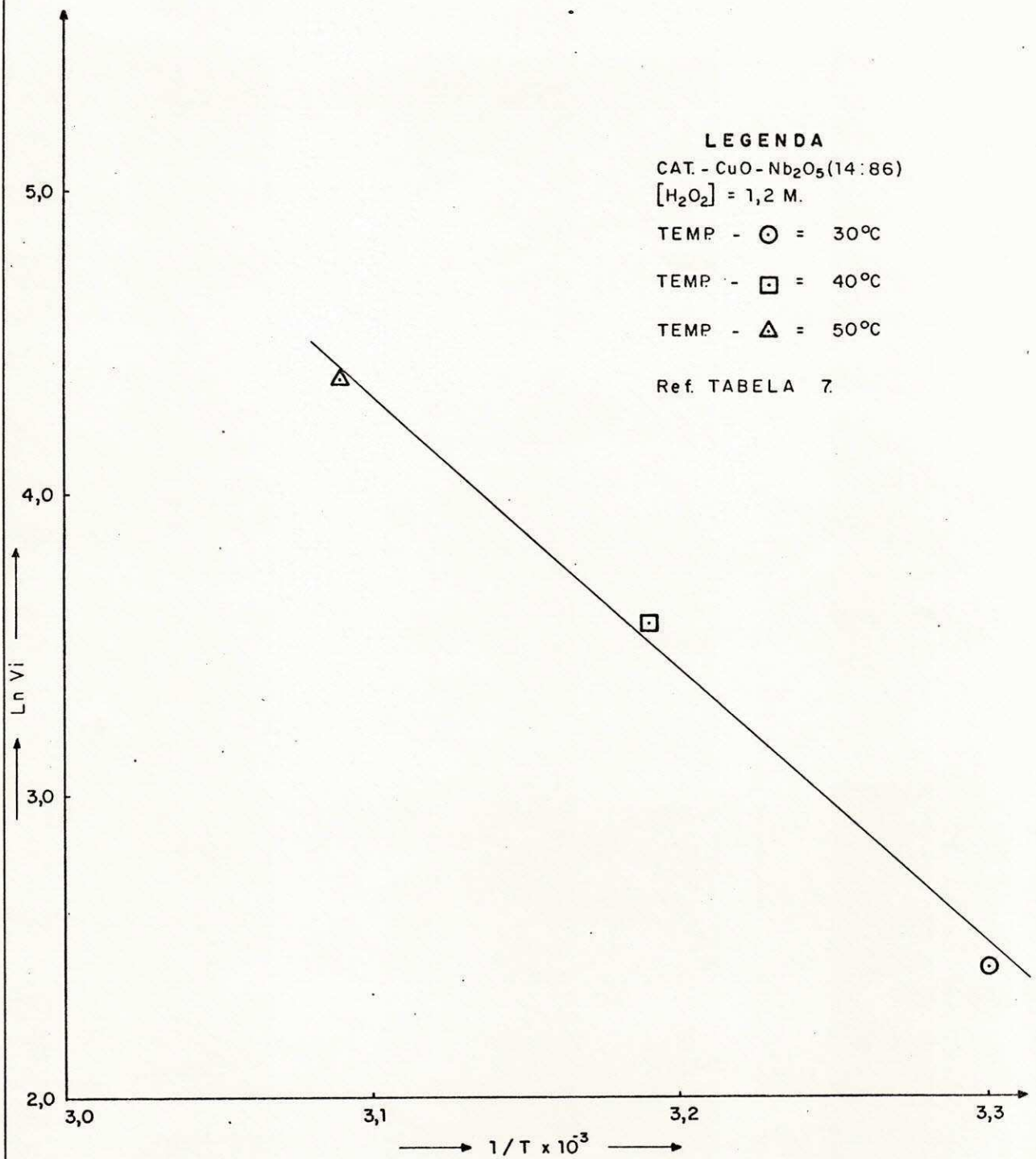


Fig. - 23 - GRÁFICO DE ARRHENIUS: Ln Vi Vs 1/T.

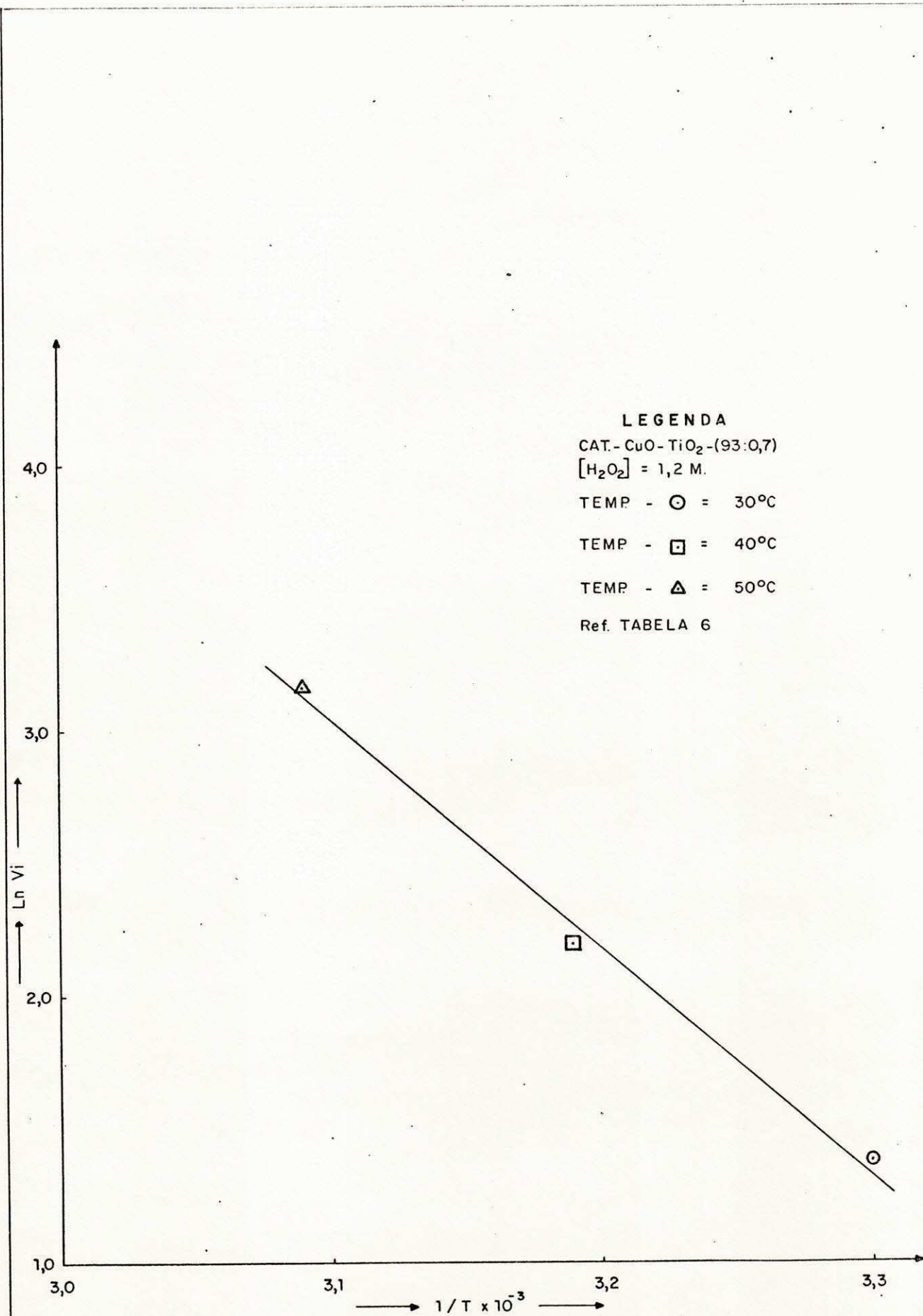


Fig.-24 - GRÁFICO DE ARRHENIUS: Ln Vi Vs 1/T.

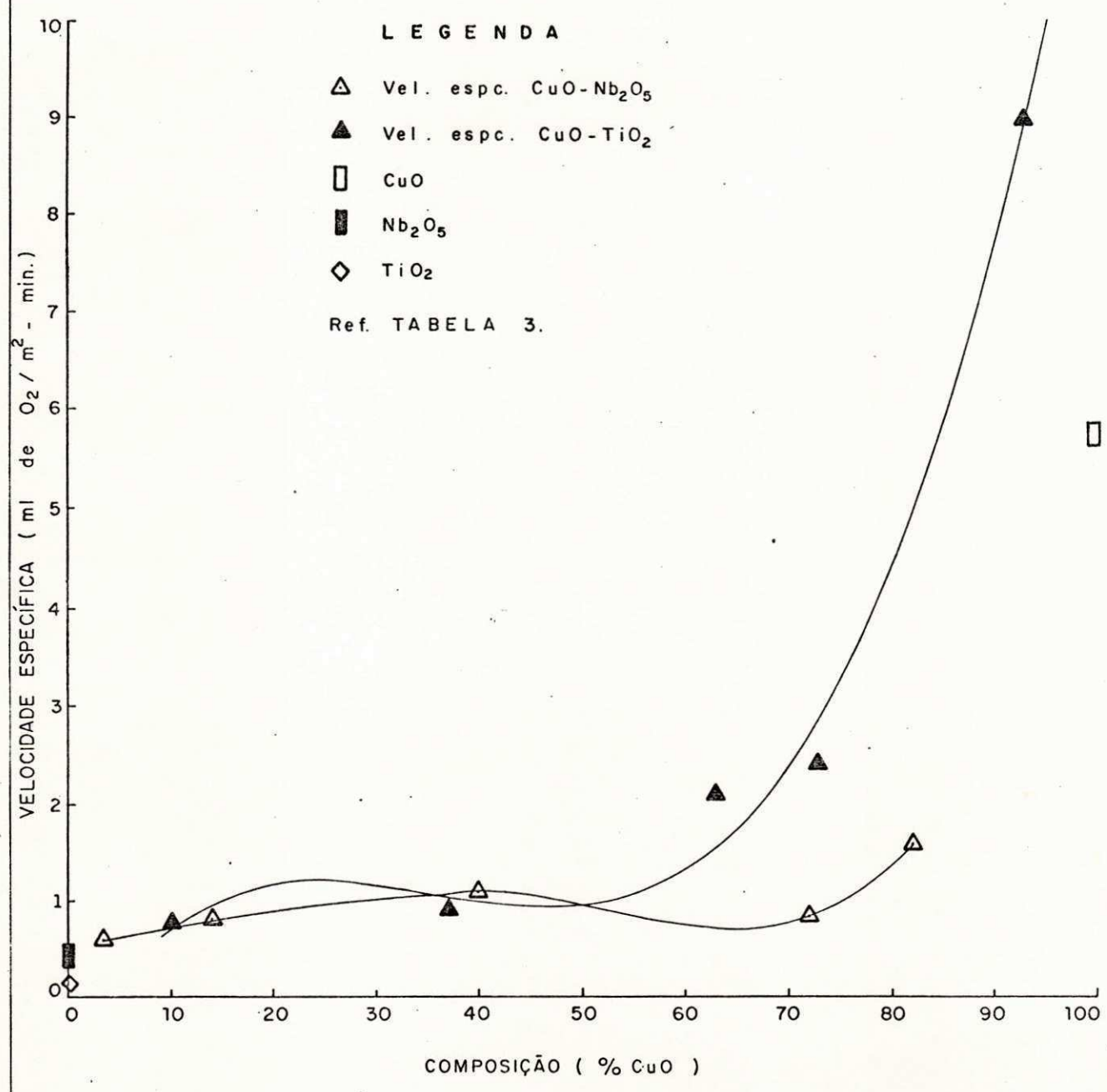


Fig.-25 - EFEITO DA COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES (CuO-Nb₂O₅) e (CuO-TiO₂) SOBRE A VELOCIDADE ESPECÍFICA.

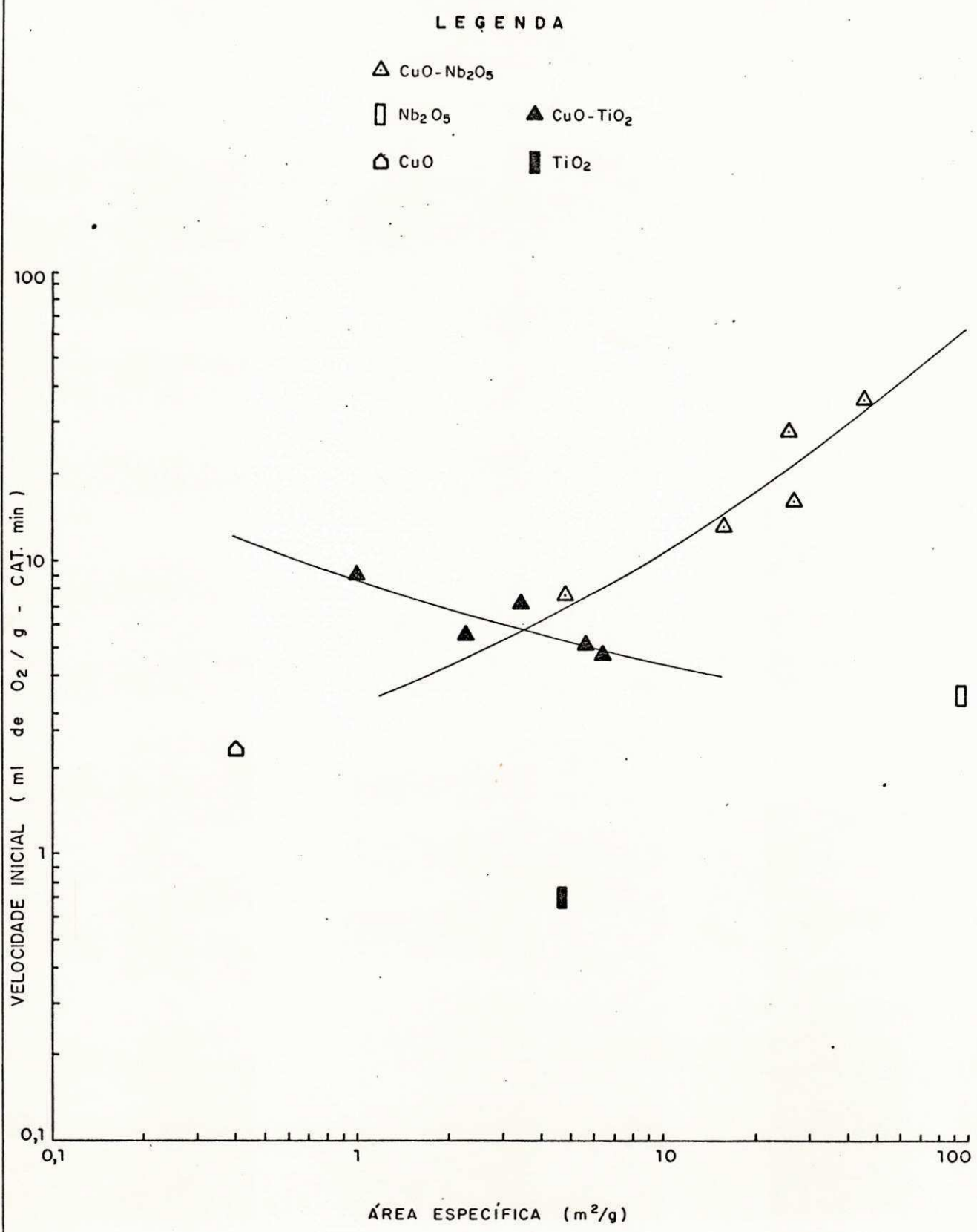


Fig. - 26 - EFEITO DA ÁREA ESPECÍFICA SOBRE A VELOCIDADE INICIAL DE DECOMPOSIÇÃO DO H₂O₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. GOLDSTEIN, J.R., TSEUNG A.C.C. The kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition catalysed by cobalt-Iron oxides. Journal of Catalysis 32, 452-465 (1974)
02. TANABE, K., SUMIYOSHI, T., et alii, J. A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides, Bulletin of the Chemical Society of Japan Vol 47 (5), 1064-1066 (1974)
03. MAMORU, Ai The Oxidation Activity and Acid-base Properties of Mixed oxide Catalysts Containing Titania. I. The TiO_2-MoO_3 and $TiO-V_2O_5$ Systems . Bulletin of the chemical Society of Japan Vol 49 (5), 1328-1334 (1976)
04. KEATING, K.B., ROZNER, A.G. Decomposition of Hydrogen Peroxide on Glass. Journal of Physical Chemistry, abril 15, 1965, 3658-3660.
05. COTA, H.M., Decomposition of Dilute Hydrogen Peroxide in Alkaline solutions, Nature, september 19, 1964 - 1281.

06. ROY, C.B., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on some oxide catalysts. Journal of Catalysis. 12, 129-133 (1968)
07. KOHER, J.T., ALTOMARE, R.E et Alii, Catalytic Decomposition of hydrogen Peroxide by manganese-Alumina. General Artigles, vol. 14. nº 1
08. DUKE, F.R., HAAS, T.W. The Homogeneous Base-Catalysed. Decomposition of hydrogen Peroxide. Journal of Catalysis. Vol. 65 - 304-306
09. ONUCHUKWU, A.I. Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalysed by Copper and Nickel Ferrites J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1984, 80 1447-1456
10. ABEL, E., Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide. Journal of catalysis 83 1952
11. SPALEK, O., BALEI, J. et alii Kinetics of the Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alcaline Solutions. Journal of the chemical Society, Faraday. Trans. I, Vol. 78 1982
12. HABER, F., INEZEDY, I., Catalytic Decomposition of hydrogen Peroxide on some oxide catalysts. Journal of catalysis 32 1954

13. BASTOS, M.M., Preparação e atividade catalítica de catalisadores de Cr_2O_3 : ZnO na reação de desidrogenação do isopropanol - Tese de Mestrado. Departamento de Engenharia Química/UFPb (1989)

14. HALPERN, B., GERMAIN, J.E Thermodesorption of oxygen from powdered transition metal oxide catalysts Journal of Catalysis. 37. pg. 44-56 (1957)

15. CARVALHO, M.C.N., et alii, Catalisadores de Nióbio para desidrogenação de etanol. 4º Seminário Brasileiro de Catálise de 9 a 11 de setembro de 1987-Canelas, RS pg. 557

16. IIZUKA, T. et alii - Acidic and catalytic properties of Niobium Pentoxide. Bull Chem. Soc. Jpn., 56, 2927 (1983)