

# Análise da liga quasicristalina $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ para a reforma a vapor do metanol

## Analysis alloy quasicrystalline $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ for steam reforming of methanol

Lourdes Cristina Lucena Agostinho Jamshidi<sup>1</sup>; Luciano Nascimento<sup>2</sup>; Celmy Maria B. de Menezes Barbosa<sup>3</sup>; Reza Jamshidi Rodbari<sup>4</sup>

### Resumo

Este trabalho mostra o bom desempenho do quasicristal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  como catalisador em reações catalíticas. Este catalisador metálico sem ser lixiviado com ácido ou base, a seco com composição estequiométrica de  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  revelou dentre as reações ocorrida haver uma oxidação parcial; cuja formação dos produtos foram metanol, metanal+ácido metanóico, água e éter dimetílico. Para esta pesquisa utilizou de técnicas experimentais como a Difração de Raios-X (DRX) para acompanhar a evolução das fases da liga, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que permite o estudo de microestrutura de superfície, e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), estuda a morfologia de fases internas, núcleos quasicristalinos e defeitos; os testes catalíticos para conversão e seletividade de metanol e produtos formados a partir deste material usado como catalisador. A atividade e estabilidade do catalisador de quasicristal para a reforma do vapor de metanol mostrou um desempenho suficiente em comparação aos demais catalisadores. As espécies Fe e Cu altamente dispersa na camada homogênea do catalisador quasicristal aumentam a atividade catalítica e suprime a agregação de Cu partículas. Neste artigo, se propusemos em analisar o quasicristal, como um bom catalisador para ser usado na reação de reforma a vapor, com elevada atividade catalítica e a excelente estabilidade térmica.

**Palavras-chave:** Atividade catalítica. Quasicristal. Metanol.

### Abstract

This study shows a good performance of quasicrystal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  as catalyst in catalytic reactions. This metal catalyst, without being leached with acid or base, with dry stoichiometric composition,  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  is revealed among the reactions which occurred to be a partial oxidation; and promoted the formation of products: methanol, methanal + methanoic acid, water and dimethyl ether. For this research were used such experimental techniques as X-ray Diffraction (XRD) to follow the evolution of the alloy phase, the Scanning Electron Microscopy (SEM) that provides the study of surface microstructure, and Transmission Electron Microscopy (TEM). All these techniques study the morphology of the internal phase, and defect a quasicrystalline nucleus. Catalytic tests of methanol conversion and selectivity intermediate products were obtained using this catalyst quasicrystal. The

<sup>1</sup> Doutora em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. cristina.ufpe@gmail.com

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. luciano.ufpe@gmail.com

<sup>3</sup> Professora Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. celmy.ufpe@gmail.com

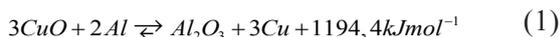
<sup>4</sup> Mestre em Ciências de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Nutreza-CCEN/UFPE.reza.ufpe@gmail.com

activity and stability of quasicrystal catalyst for reforming of methanol vapor show sufficient growth compared to the other catalysts. Fe and Cu species are highly dispersed in the homogeneous layer of quasicrystal catalyst which increase the catalytic activity and suppress the aggregation of Cu particles. We suppose that the quasicrystal can be a good catalyst used in a catalytic steam reforming, with high catalytic activity and excellent thermal stability.

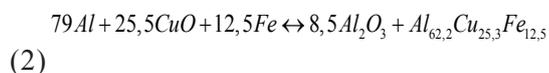
**keywords:** Catalytic Activity. Quasicrystal .Methanol.

## Introdução

Quasicristais são sólidos com estruturas atômicas quasiperiódica e simetrias cristalográficas proibidas, uma vez que as suas propriedades físicas e químicas diferentes das dos sólidos cristalinos convencionais, por apresentar uma periodicidade de longo alcance. Estas ligas possuem uma combinação de propriedades físicas, térmicas e mecânicas, tais como uma baixa condutividade elétrica e térmica, boa resistência a corrosão e oxidação, baixo coeficiente de atrito, elevada dureza a temperatura ambiente. Por conseguinte, estas ligas são adequados para várias aplicações importantes, tais como devido as suas propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, magnéticas e alguns são bons armazenadores de hidrogênio vem sendo amplamente investigadas. Para fabricar a liga quasicristalina de Al-Cu-Fe, uma reação aluminotérmica (1) tem sido destinado por superaquecimento por fusão ou mesmo por solidificação rápida. Pós de ferro, cobre e alumínio em pó são adicionados para reduzir a temperatura de combustão adiabática e, assim, evitar a vaporização dos demais componentes (YIN et al., 2008).



O alumínio, os óxidos de cobre e de ferro em pó foram pesados de acordo com a estequiometria da equação. (2) para a produção de materiais quasicristalinos Al-Cu-Fe com uma composição nominal de  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ .



A fase quasicristalina icosaédrica presente na liga de Al-Cu-Fe é formado por solidificação peritética de fases cristalinas e intermetálicas que surgem em alta temperatura que reagindo com uma fase líquida. Este processo é necessariamente lento, e na sua maioria algumas fases cristalinas e intermetálicas são mantidas fora de equilíbrio, devido aos rigorosos efeitos da metaestabilidade termodinâmica para formação das fases presentes no quasicristal. A baixa reatividade química dos quasicristais é atribuída à presença de pseudogaps (NASCIMENTO; AGOSTINHO; CAVALCANTI, 2012), o qual é uma redução na densidade eletrônica de estados na superfície de Fermi. Portanto, um tratamento térmico adicional é necessário para promover a formação das fases quasicristalinas icosaédrica e intermetálicas. O potencial e o interesse da aplicação dos quasicristais para a catálise foi investigado por Agostinho (2009). Pois estas ligas possuem fases de equilíbrio estáveis até em altas temperaturas e podem ser utilizadas nas reações catalíticas em elevadas temperaturas. Neste estudo sobre a atividade catalítica dos quasicristais foram feitas várias análises em ligas Al-Mn-Pd e Al-Cu-Fe nas reações de decomposição e oxidação do metanol.

Na reação de reforma a vapor de metanol foi estudado por Tsai et al., (2001); no sistema de composição da liga quasicristalina Al-Cu-Fe na fase icosaédrica. A síntese de metanol a partir de hidrogenação de  $CO_2$  tem sido objeto de estudo por se tratar de uma valiosa oportunidade de sequestro de carbono e obtenção de outros produtos com base no catalisador de

quasicristal. Algumas combinações de ligas foram verificadas tais como (Al-Pd-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Ni-Co e Ti-Zr-Ni) e estas mostram a adsorção e/ ou a reatividade de moléculas simples como CO, CH<sub>3</sub>OH e H<sub>2</sub>. Várias ligas quasicristalinas contendo Pd foram testadas e se mostraram altamente ativas para a decomposição do metanol. Segundo os estudos de Hao et al.,(2009) relatam que a liga com a composição química Ti-Zr-Co contém uma fase quasicristalina icosaedral mostrando uma alta atividade catalítica e seletividade para a oxidação de ciclohexano. Na fase icosaedral e na presença de oxigênio o e átomos de alumínio se movem para a superfície, supondo que é devido à força direcional fornecida pela exotermicidade do óxido que é maior que aquela dos demais constituinte da liga (NASCIMENTO; AGOSTINHO; CAVALCANTI, 2012). Neste caso, forma uma fina camada amorfa de óxido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, denominada de camada apassivadora.

Esta camada é a alumina nas reações catalíticas é favorecido devido as suas características estruturais e químicas, sua acidez intrínseca decorrente da combinação de dois grupos hidroxila vizinhos formando água durante a desidratação térmica, deixando expostos íons Al<sup>3+</sup> que pela sua deficiência eletrônica, atuam nos sítios ácidos de Lewis ou ainda, através dos grupos hidroxila retidos, atuam como doadores de prótons, ou seja, sítios ácidos de Brønsted, sendo que as aluminas estes tipos de reações. Entretanto, os cátions tendem a se associar mais uma vez aos íons óxido, dando origem a duplas ligações metal-oxigênio, cuja coordenação torna-se bastante versátil. Assim, a respeito das ligações covalentes metal-oxigênio, uma forte acidez de Lewis pode aparecer devido às funções de ondas presentes nos orbitais d. Atraídas pela acidez de Lewis, hidroxilas eventuais podem ligar-se covalentemente aos metais da rede e a sua carga ser deslocalizada em função dessa

plasticidade de coordenação no quasicristal, liberando o cátion hidrogênio, e gerando desde mediana até forte acidez de Brønsted. Além disso, podem preexistir hidroxilas superficiais básicas no sólido quasicristalino devido às fortes fracas ligações com elétrons de condução na camada d.

O quasicristal Al-Cu-Fe lixiviado com NaOH ou a seco mostraram excelente atividade para a reforma do vapor de metanol. Na liga quasicristalina Al-Cu-Fe, o cobre suportado é suportado por uma camada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que também também é utilizada em processos para reação de hidrogenação.

Este trabalho estuda o comportamento catalítico da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  na reação de reforma a vapor do metanol, na avaliação que esta liga suporta altas temperaturas e mantendo a sua estabilidade térmica. Considerando que, a boa atividade catalítica dependerá características da configuração eletrônica de  $3d^n-4s^2$ , ou seja, completando primeiramente os orbitais s e posteriormente os orbitais d. Logo, quasicristal é muito promissor para reação em catalise.

## Reações do Metanol nos Quasicristais

As reações envolvendo alcoóis são bastante estudadas devido à elevada importância destes como reagentes ou mesmo como produtos de muitas reações catalíticas. A elevada produção industrial do metanol e a simplicidade de sua estrutura tornam uma das moléculas mais estudadas (YOSHIMURA; TSAI, 2002). Estas reações são geralmente ativadas por catalisadores com base em metal de Cu, Fe ou Pd que são dispersos em uma camada fina de matriz de óxido. O grupo OH é a parte mais reativa de um álcool, pois o metanol serve como modelo para as reações químicas onde estejam envolvidos alcoóis de maior cadeia carbonatado.

A reação de reforma a vapor é considerada promissora e apresenta as seguintes vantagens em relação aos outros processos: não requer oxidação do combustível, possui maior eficiência, tamanho reduzido do sistema como um todo e produz alta concentração de hidrogênio.

A formação catalítica a vapor de alcoóis envolve a reação de vapor com alcoóis (tais como metanol, etanol, e propanol) e metano, etano sobre catalisadores em altas temperaturas e diferentes pressões. As principais preocupações são ainda a natureza endotérmica das reações, o que faz com que haja a formação de coque, e de processo, o que resulta na desativação do catalisador. Conversão catalítica de líquidos com elevada razão entre hidrogênio e carbono, tais como os álcoois primários, é possível a temperaturas relativamente baixas (200-300°C) e é sempre o mais procurado pela indústria de automóvel como uma das soluções mais promissoras para a geração de hidrogênio para automóvel e outros equipamentos que necessite deste combustível.

Há um interesse crescente no uso de  $H_2$  como um combustível alternativo devido principalmente aos aspectos ambientais e sociais. Álcoois podem constituir uma boa oferta de hidrogênio, como eles são eficientes  $H_2$  reservatórios e poderia evitar a dificuldade distribuição de  $H_2$ .

Neste contexto, muitos esforços têm sido aplicados para a produção de hidrogênio a partir de reforma a vapor de metanol, utilizando catalisadores à base de síntese de metanol. Produção catalítica de hidrogênio por reforma a vapor de metanol é uma opção atraente para uso em produção descentralizada de energia elétrica limpa a partir de células de combustível. Sistemas de catalisadores suportados em metais ou em ligas metálicas que interagem com a reforma o vapor de metanol é tipicamente endotérmica com a combustão exotérmica de metanol em suas

reações. O metanol é hoje o candidato principal, como transportador de hidrogênio, para a produção de bordo de hidrogênio, devido à sua elevada razão entre hidrogênio e carbono (4:1), de baixo ponto de ebulição, e disponibilidade.

A ausência de ligações carbono-carbono em metanol reduz drasticamente o risco de coqueificação. Metanol também pode ser produzido a partir de recursos renováveis e assim diminuir a produção de gases de efeito estufa.

A reforma de vapor cuja equação química é definida como segue:



sendo o valor da entalpia de  $\Delta H^\circ = -90,5 kJmol^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ = -25 kJmol^{-1}$ .

A composição do produto gasoso a partir do vapor de reforma de metano é bem menos complicada do que aquela a partir da oxidação parcial devido menor número de oxigênio na reação química. Com isto, faz com que haja uma diminuição e um menor risco de oxidação na superfície ativa de óxido de cobre ( $CuO$ ) que pode ser mantida. Apesar de diferentes mecanismos de reação que são propostas, acredita-se que a adsorção dissociativa do metanol é um passo fundamental da reação.

Este passo provavelmente precisa de uma superfície  $Cu^0$  parcialmente oxidado, porque metanol adsorvido é muito fraco em uma superfície de cobre puro. Geralmente dois tipos de sítios adsorventes são consideradas: uma absorve hidrogênio, o outro absorve todos os compostos intermediários por meio de ligações de oxigênio. A primeira corresponde provavelmente a uma redução de cobre, este último é provavelmente relacionado com espécies de  $Cu$  oxidados. Após adsorção, os grupos metoxi são gradual desidrogenado, mas há acordo geral sobre a rota

que conduz a  $CO_2+H_2$ . Alguns autores assumem a formação de metanoato metil  $HCOOCH_3$  como intermediário, que hidrolisa a  $HCOOH$  e  $CH_3OH$ :  $HCOOH$ , em seguida, se decompõe em  $CO_2 + H_2$ . O metanol adsorvido é desidrogenado para formaldeído, ácido fórmico e, finalmente, o  $CO_2$ , passando pelo intermediário dioxometileno, todo estes reagentes são obtidos na superfície por processos de interações enter íons do catalisador quasicristalino (SHEN et al., 2000).

Os produtos formados no gás de reforma de metanol são:  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $CH_3OH$  não convertido. Pequenas quantidades de monóxido de carbono (subproduto) são observadas quando o metanol está quase que completamente convertido. Pelo exposto, esse é o processo mais favorável para a produção de gás com elevado teor de hidrogênio (chega até a 75%) quando comparado com os processos anteriores e apresenta também uma alta seletividade para dióxido de carbono.

Outra forma de produção de hidrogênio a partir do metanol é a combinação da oxidação parcial com o vapor de reforma. Sua principal vantagem é que o calor necessário para o processo pode ser fornecido pela própria reação (reação autotérmica). Todavia, a produção do hidrogênio no produto gasoso e a conversão do metanol são menores do que aquela do vapor de reforma do metanol (ROSEN, 1991).

Uma composição estequiométrica de ligas binária ou terciária, no caso dos quasicristais irá melhorar a dispersão ou a alterar a estrutura eletrônica de um catalisador. Mais importante ainda, a presença de um promotor pode modificar o características de adsorção de superfície do catalisador, alterar a reducibilidade do catalisador ou, em certos casos, alterar o desempenho catalítico (LENARDA et al., 2007). Geralmente a queima de metanol ( $CH_3OH$ ) ocorre inicialmente em temperatura bastante elevada sendo necessário um catalisador com

estabilidade térmica para não haver desativação do mesmo no começo da reação catalítica (LINDSTROM; PETTERSSON, 2001)

. Este é o caso da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ , como principal aplicação e uso como catalisador, pois esta liga tem sua estabilidade térmica numa faixa de temperatura de 1073K.

## Materiais e Métodos

A elaboração da liga quasicristalina, consiste de uma composição nominal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  conforme a sua granulometria, tendo uma pureza de 99,9%. A liga foi obtida por fusão ao ar dos elementos puros. O forno de indução foi utilizado com atmosfera controlada em *Argônio 5.0*, com o objetivo de obter uma boa homogeneização da fase quasicristalina.

Cada elemento Al, Cu e Fe com grau de pureza de 99,99 % que compõe a liga quasicristalina, contendo 10g, este procedimento de medição foi realizado numa balança analítica SHIMADZU. O método de formação foi através de solidificação no forno de soleira fria, para gera uma liga heterogênea, sendo um procedimento comum de uma mistura da fase quasicristalina com a fase cristalina. Para haver um aumento proporcional da fase quasicristalina na amostra, faz-se necessário o tratamento térmico, de modo, que venha favorecer a transformação peritética das fases. Para isso, se utilizou o tratamento térmico, num forno tubular de 1300°C (*NABERTHERM*), durante o período de 8 h e 24 h a uma temperatura de 850°C.

A *Difração de Raios X (DRX)* foi utilizada para acompanhar a evolução das fases e estabilidade das amostras depois de cada tratamento térmico. Utilizou-se, por tanto, um Difrátômetro SIEMENS D5000, sendo empregada a radiação  $CuK\alpha$  cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . Para analisar a morfologia dos pós quasicristalinos

tendo sido utilizado um *Microscópio Eletrônico de Varredura LEO, Modelo 1430*, acoplado a uma *Sonda OXFORD*. As amostras após a fundição e os testes catalíticos foram colocadas em dispersão na solução de álcool isopropílico.

A *espectroscopia de energia dispersiva (EDS)* na amostra da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  foi obtida na micrografia de análise de energia dispersiva após o tratamento térmico de 8 h acoplado com o *MEV* onde amostra foi previamente metalizada com ouro (espessura média de 12 nm). Na descrição da estrutura e morfologia das amostras para verificar defeitos de superfície, discordâncias e tamanho de partículas, fez a utilização de um *Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)* de TECNAI 20 com tensão entre 20kV à 200 kV, 1.9 Å e resolução de ponto 0,2 nm. Os ensaios catalíticos na liga foram realizados em unidade de avaliação catalítica, *Modelo TCAT-1*, à pressão atmosférica. O Peso da amostra foi 300 mg no qual, introduziu no reator de formato "U" de *Vidro Pyrex* aquecido em temperatura ambiente até 450 °C numa taxa de aquecimento de 50mL.min<sup>-1</sup> em atmosfera dinâmica de ar (argônio) com fluxo de 50mL.min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura de 450 °C a amostra permaneceu 2 h nessas condições a fim de remover a água fisicamente firrsorvida.

Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados "on line" por uma válvula de 10 vias em um *Cromatógrafo a gás VARIANCP3800* com detector de condutividade térmica em intervalos de 15 minutos até alcançar o estado pseudoestacionário".

## Resultados e Discussões

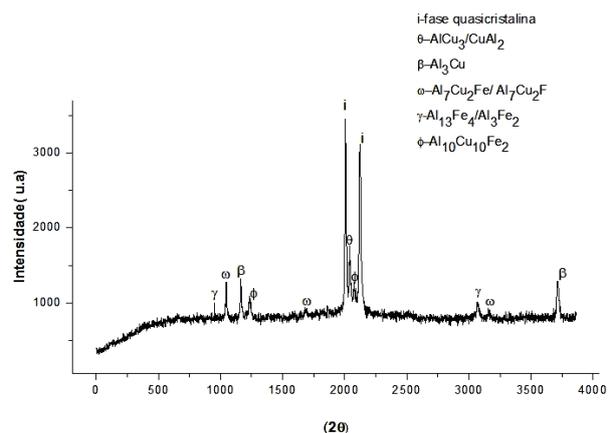
### Difração de Raios X

Os espectros de *Difração de Raios X* da amostra com estequiometria  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  são apresentados nas **Figuras 1 e 2**, respectivamente para tratamentos térmicos de 8 h e 24 h. Os picos

de difração identificam as fases; *i*-fase icosaedral,  $\beta$ -fase cristalina de composição  $Al_{50-x}(Cu, Fe)_{50+x}$  e as fases tetragonais  $\theta-AlCu_3$  e  $\theta-CuAl_2$ , e intermetálicas ( $\omega-Al_7Cu_2Fe$ ,  $\gamma-Al_{13}Fe_4$ ,  $\gamma-Al_3Fe_2$ ,  $\omega-Al_7Cu_2Fe$  e  $\phi-Al_{10}Cu_{10}Fe_2$ ).

Estes resultados também sugerem que a fase  $\beta$  é formada diretamente a partir da liga líquida. Além disso, a fase  $\beta$  transforma abaixo de 600 °C para formar as fases  $\lambda$  e  $\theta$ , que são soluções sólidas induzidas pela solubilidade de Cu e Fe. O  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  tratamento da liga a 850 °C é mostrada na **Figura 1**. No sistema Al-Cu-Fe, os quasicristais icosaedrais (*i*- $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ ), ( $\beta-Al_{10}Cu_{10}Fe$ ) e ( $\omega-Al_7Cu_2Fe$ ,  $\gamma-Al_{13}Fe_4$ ,  $\gamma-Al_3Fe_2$ ,  $\omega-Al_7Cu_2Fe$  e  $\phi-Al_{10}Cu_{10}Fe_2$ ) foram propostos para ter uma relação estrutural perto do ponto de vista de valência eletrônica de correspondência na concentração de elétrons de condução livres em sua estrutura atômica.

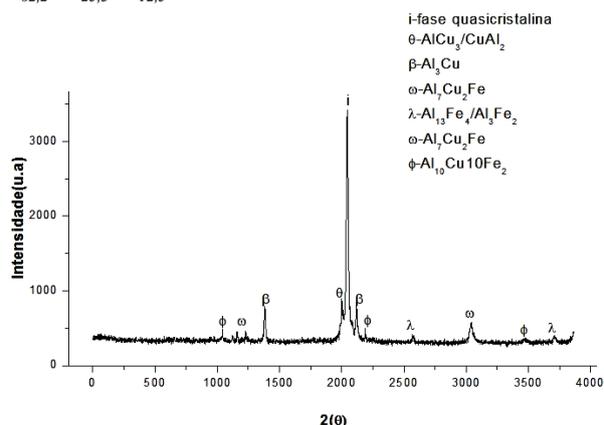
**Figura 1-** Difração de Raios X da amostra  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  tratada termicamente no tempo de 8 h.



Fonte: Autor

Estas duas fases foram distinguidas no padrão de DRX (**Figuras 1 e 2**), a saber, a fase icosaédrica quasicristalinas (*i*-fase) e as fases tetragonais ( $\theta-AlCu_3$ ,  $\theta-CuAl_2$  e  $\beta-Al_3Cu$ ) e intermetálicas ( $\omega-Al_7Cu_2Fe$ ,  $\lambda-Al_{13}Fe_4$ ,  $\lambda-Al_3Fe_2$ ,  $\omega-Al_7Cu_2Fe$  e  $\phi-Al_{10}Cu_{10}Fe_2$ ).

**Figura 2-** Difratoograma de Raios-X (DRX) da amostra  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  tratada termicamente no tempo de 24 h.



Fonte: Autor

A intensidade dos picos correspondentes a i-fase é maior dos picos especificamente relacionados com a β-fase. Por tanto, na liga de  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  por fusão, i-fase coexistem com uma pequena quantidade do AlFe(Cu) em solução sólida (NASCIMENTO, AGOSTINHO; CAVALCANTI, 2009).

A composição de  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  possuem fases em equilíbrio com outras fases cristalinas como β-Al<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub> (Cu), γ-Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>, γ-Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>, θ-Al<sub>2</sub>Cu, ω-Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe e φ-Al<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>. Entre as fases cristalinas, ω mostra uma grande semelhança com a fase ψ icosaedral. A coordenação dos átomos de Fe é muito semelhante em estruturas cúbicas de face centrada com o Cu, sendo apassivado com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A partir do precursor de solidificação, a fase φ parece ser formada em condições de equilíbrio com alta estabilidade termodinâmica, por uma reação peritética a partir de uma fase intermetálica cristalina e amorfa devido a transição de fases principal, que pode ser formada a partir das transições de fases metaestáveis que são ordenados pelo efeito do alto aquecimento em regiões intermetálicas.

Em temperaturas elevadas podem levar à formação de fases intermetálicas nas fases de φ e γ que pode ser formada a partir de uma fase de equilíbrio através de uma reação peritética no quasicristal.

A β-fase cristalina corresponde a uma solução sólida cristalina com solubilidade do Cobre (Cu) e do Ferro (Fe). As fases tetragonais θ-AlCu<sub>3</sub> e θ-CuAl<sub>2</sub>, elas fazem parte correspondente a uma seqüência no aumento progressivo da temperatura na constituição da liga. A formação da fase quasicristalina depende da composição e da forma como ocorre a transformação das fases cristalinas, ou seja, com o aumento da temperatura na faixa da composição adequada para ocorrer à transformação estética.

No entanto os resultados das difrações de Raios X indicam que o pico de maior intensidade é da fase quasicristalina icosaedral. Convém enfatizar se comparamos as imagens das **Figura 1 e Figura 2**, se pode observar que a amostra que foi trata termicamente depois de 24 h esta se torna mais homogênea e monofásica; pois o pico da β-fase cristalina é de pequena intensidade quase imperceptível.

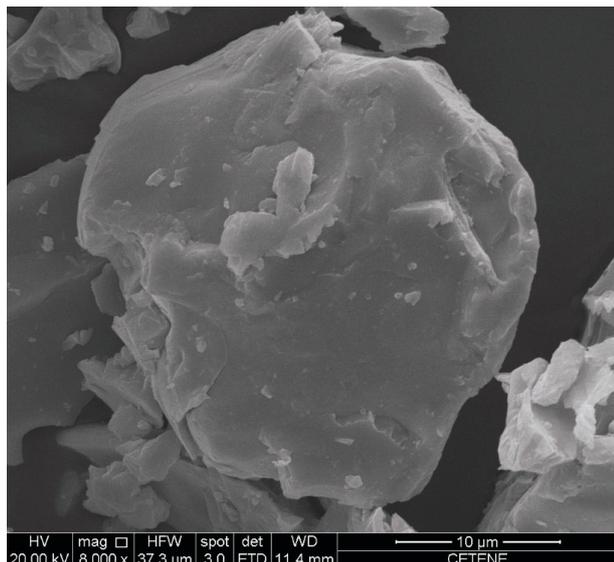
### Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

As **Figuras (3a e 3b)**, **4 e 5** respectivamente mostram os resultados da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras da liga quasicristalina de composição  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  antes da reação catalítica e após as amostras serem submetida a catálise.

Para catalisadores de um trimetal Al-Cu-Fe na formação contínua (uma das reações promissoras nesta área é a síntese direta de dimetil carbonato de CO<sub>2</sub> e metano) a partir de CO<sub>2</sub> e metanol. A presença de Cu em catalisadores Al-Cu-Fe são aumenta a atividade catalítica como a seletividade que aumenta devido estabilidade termodinâmica, e dos efeitos eletrônicos que controla a adsorção e absorção na cadeia α,β-insaturação dos aldeídos na superfície favorecendo a seletividade no aumento no formaldeído e ácido metanóico. O catalisador quasicristalino apresenta uma boa seletividade observada em Fe devido os óxidos de ferro e cobre serem segregado em partículas menores,

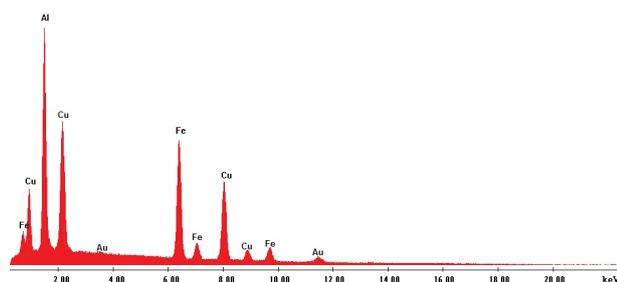
aumentando a disponibilidade dos elétrons de condução nos sítios catalíticos.

**Figura 3 a** - Fase icosaedral, após o tratamento térmico em 8h.



Fonte: Autor

**Figura 3 b** - EDS de  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  mostrando a fase icosaedral após o tratamento térmico em 8h.



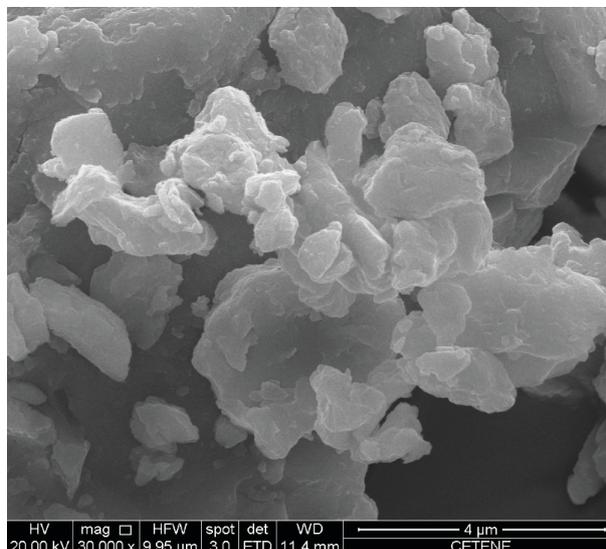
Fonte: Autor

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) aplicada na amostra do tipo  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ , as nas **Figuras 4 e 5** mostram um tratamento térmico de 8h. Análise de composição realizada com uma EDS mostrou que as regiões foram compostas, principalmente, de Cu, Fe, O, e uma pequena quantidade de Al, que pode se complexar com o Cu,

$Al_2O_3$ ,  $AlFe_3$ ,  $Al_3Cu$ ,  $Cu_2O$  e  $Fe_3O_4$  ou  $CuFeO_2$  pois as fases presentes na transformação é devido as fortes presenças de elétrons de condução do *Fe* e *Cu* que são protegidos pela fina camada de óxido de alumínio que possibilita a reação peritética entre a as fases de  $\gamma-Al_{13}Fe_4$  líquido e para formar a fase densa altamente  $\omega-Al_7Cu_2Fe_1$  (ESTRELLA et al.,2009). A imagem da microestrutura da liga quasicristalina na fase icosaedral da **Figura 4**, corresponde a um cristal poliedro formado por uma combinação de fases pentagonais e hexagonais, com uniformidade geométrica.

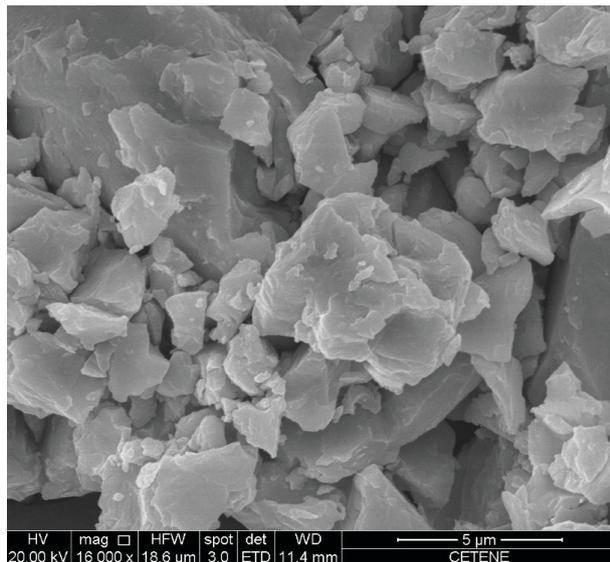
Na **Figura 3b** observa-se no espectro de análise elemental do EDS, há uma maior predominância de Alumínio do que os demais elementos (*Cobre e Ferro*) que compõe a liga quasicristalina. a existência de  $\gamma Al_2O_3$  favorecer a formação de espinélio sobre  $CaAl_2O_4$  oxidação na presença de Cu ou CuO. No entanto, a possibilidade de formação de outros óxidos espinélio como  $CuFe_xAl_{2-x}O_4$ , são essenciais a catálise de superfície e os compostos de  $CuAl_2O_4$  e  $Fe_3O_4$  são complexos que forma um filme fino, que a passiva estrutura quasicristalina da liga. As **Figuras 4 e 5**, respectivamente, mostram os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura na amostra após a reação catalítica.

**Figura 4** - Liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  com 8h de tratamento térmico e submetida a uma reação catalítica.



Fonte: Autor

**Figura 5** - Liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  com 24h de tratamento térmico e submetida a uma reação catalítica.



Fonte: Autor

A microestrutura das amostras da liga quasicristalina das **Figuras 4 e 5** pela qual, passaram pelo processo de tratamento térmico de 8 horas e 24 horas, e também por uma reação catalítica pode se analisar estas figuras há ocorrência da decomposição das fases quasicristalina em cristalina com uma forte presença da fase intermetálica.

Naturalmente, ocorreu à redução na fase quasicristalina e uma oxidação na fase intermetálica, que por sua vez atuou como núcleos ou sítios catalíticos.

### Microscopia Eletrônica de Transmissão - TEM

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra **Figura 6** mostrou perfis de difração obtidas a partir do processo a seco, mostrou uma camada escura conforme está representado na **Figuras 7** isto que pode ser atribuído a  $Cu$ ,  $Cu_2O$  e  $Fe_3O_4$ . As regiões a seco geradas no quasicristal tinha composição uniforme e consistiu na mistura homogênea de

$Cu$ ,  $Fe$ ,  $Al$ , e  $O$  seu óxidos. Esta morfologia é particularmente adequado para aplicações catalíticas. As fases intermetálicas e amorfas é devidos as contribuições do  $Fe$  e  $Cu$  metálicos em fases cúbicas que são detectados em núcleos pequenos e claros na amostra de quasicristal. As observações transversais com o TEM provas inequívocas de que a microestrutura da camada apasivadora a seco é fortemente dominado pela liga precursora quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ . Observações feita no TEM mostrou uma secção transversal das amostras revelou uma fase intermetálica cúbica na forma de espineleo  $Cu_xFe_{3-x-y}Al_yO_4$  formada na camada mais externa da quasicristal após o tratamento térmico a seco.

A orientação pode estabilizar as nanopartículas de  $Cu$  através de uma ligação de  $Cu-O-Fe$  no quasicristal para a produção de olefinas, dimetil éter e o próprio metanol. Este aumento drástico na atividade catalítica é responsável pelas finas nanopartículas de  $Cu$  no composto.

**Figura 6.** Imagem de *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)* da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  após uma reação catalítica.



Fonte: Autor

A imagem da Figura 6 apresenta uma baixa ampliação de imagem de campo claro de  $Al_{13}Fe_4$  de forma dendrítica e defeituoso; e o campo escuro de pequenas partículas de *Cobre*(Cu) e *Ferro*(Fe) em que são elementos da formação da liga. As fases ricas contendo ferro ocorre os primeiros de nucleação e crescimento, na qual a fase escura  $\gamma-Al_{13}Fe_4$  foi o primeiro a solidificar, seguido pelas fases icosaédricas e  $\omega-Al_7Cu_2Fe$ . Por outro lado, as fases que continham elevado teor de cobre, tal como  $\tau-AlCu$  (Fe),  $\theta-Al_{12}Cu$   $\eta-AlCu$  se solidificam no final, na mesma ordem e com transições de fases diferentes. Partículas de Cu são dispersas na superfície dos catalisadores. Metais puros, óxidos ( $Al_2O_3$  e  $Fe_3O_4$ ) e compostos de espinélio ( $CuAl_2O_4$  e  $CuFe_2O_4$ ), que devido a área da superfície específica, Fe e o Cu em volume atômicos com seus poros tem uma dispersão na superfície do catalisador que a sinterização de Cu graças aos óxidos mistos, que melhora a atividade e estabilidade de adsorção para obtenção de produtos orgânicos e olefinas.

Por outro lado, a maior seletividade para o metanol e a reforma dos produtos e a decomposição

de mesmo, está relacionado com os metais de transição neste caso o Cu e Fe. Convém dizer, que a reação de oxidação do metanol na superfície do *Cobre* (Cu) origina a formação de formaldeído como produto principal (AGOSTINHO et al., 2013).

### Avaliação dos Processos Catalíticos

Avaliação da atividade catalítica em termos de seletividade (%) da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  investigada, e a partir dos resultados obtidos das duas tabelas; foi possível construir os dois gráficos das Figuras 7 e 8 com as curvas da seletividade (%) em função do tempo (minutos). A Tabela 1 abaixo mostra a seletividade (%) dos produtos na reação do metanol em função do tempo de injeção (min), com todos os seus produtos obtidos.

Consecutivamente a Tabela 2 apresenta os dados de conversão (%) do metanol e do metanol+ácido metanóico obtidos em função do tempo (minutos).

**Tabela 1-** Seletividade (%) dos produtos na reação do metanol em função do tempo de injeção (min).

t(min.) (%)	15	30	45	60	75	90
$CH_3OCH_3$	25,91	22,97	21,2	20,25	19,12	18,09
$H_2CO+CH_2O_2$	27,89	28,18	28,19	27,68	27,89	28,38
$H_2O$	19,61	19,61	19,68	19,93	19,97	20,21
$CH_3OH$	26,79	29,64	31,22	32,49	33,37	33,62
Outros Produtos	22,28	24,61	26,23	27,30	27,30	28,64

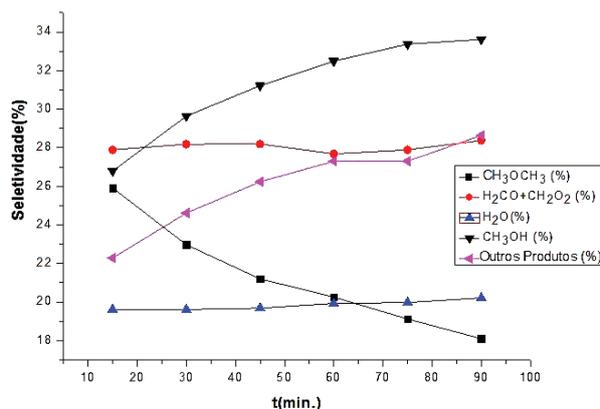
Fonte: Autor

**Tabela 2.** Conversão (%) dos produtos metanol e metanol + ácido metanóico em função do tempo (min).

t(min.) (%)	15	30	45	60	75	90
$CH_3OCH_3$	25,91	22,97	21,2	20,25	19,12	18,09
$CH_3OH$	26,79	29,64	31,22	32,49	33,37	33,62

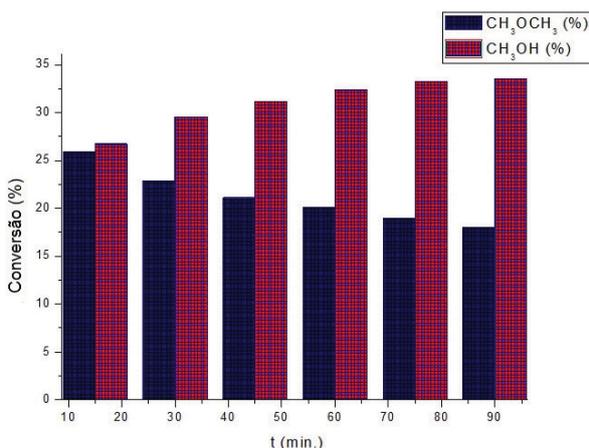
Fonte: Autor

**Figura 7** - Comportamento catalítico da amostra do quasicristal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  em função da seletividade (%) dos produtos e tempo em minutos.



Fonte: Autor

**Figura 8** - Conversão (%) em função do tempo (minutos) dos produtos metanol e metanal + ácido metanóico obtidos.



Fonte: Autor

Os resultados obtidos com o catalisador formado pela liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  teve seu desempenho testado numa unidade de avaliação catalítica, em que mostra o rendimento percentual do metanol mais os produtos da reação. Considerando-se a seletividade dos produtos obtidos, foi observado que houve boa seletividade que progrediu de acordo o tempo, para os produtos metanal+ácido metanóico, água e metanol, exceto para o éter dimetílico. Nos primeiros 40 minutos, o éter dimetílico mostrou uma boa porcentagem de seletividade.

Contudo, nos 50 minutos seguintes foi observada uma tendência de decaimento. O metanal+ácido metanóico apresentou sua curva de seletividade praticamente constante no decorrer dos intervalos de tempo. A análise da curva da porcentagem de seletividade do metanol mostrou um aumento de quase 10%. Este crescimento pode ser atribuído a uma oxidação total do metanol verificado posteriormente na reação de formação do radical metoxi ( $-O-CH_3$ ) (BAO; DING; LI 2012). Esse radical é considerado o intermediário mais estável após a adsorção do metanol na superfície.

Na reação que acontece em função do aumento de temperatura do metanol há uma decomposição do formaldeído. Naturalmente, esta etapa seguinte do formaldeído origina, em grau variável o monóxido de carbono,  $CO$  ou dióxido de carbono,  $CO_2$ . Em geral as reações ocorrem em etapas sequenciais. Observa-se, na primeira etapa da reação uma dehidrogenação do metanol.

## Conclusões

As principais conclusões da pesquisa são as seguintes:

1) A liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  e são termodinamicamente estáveis em altas temperaturas, sendo um dos pré-requisito favorável na utilização da catálise, e suas propriedades eletrônicas e superficiais dos quasicristais propicia, uma atividade catalítica;

2) A microestrutura da amostra do quasicristal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  após a reação catalítica, observou-se que ocorreu uma decomposição da fase quasicristalina em cristalina, com uma forte presença da fase intermetálica;

3) A seletividade e a conversão da liga quasicristalina  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  evidenciou a adsorção do metanol na superfície metálica do quasicristal que influenciou o percentual dos produtos obtidos por meio reacional. As partículas do Cobre ( $Cu$ ) estão presentes na superfície do quasicristal, sendo, e é do elemento metálico de transição que favorece a reação de oxidação do metanol;

4) O baixo custo na formação da liga incentiva a sua utilização nas reações catalíticas e, é mais um dos índices de favorecimento que mostra a possibilidade dos quasicristais serem utilizados como catalisador industrial;

5) As espécies de Fe disperso na camada homogênea a seco aumenta a atividade catalítica e suprime a agregação de Cu, gerando outros produtos como o *formaldeído*, ácido metanóico e outras olefinas produzindo metanol;

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 28/MCT/ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Laboratório Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos-MMM do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, como também ao CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste).

## Referências

AGOSTINHO, L. C. L.; BARBOSA, C.M.B.M.; NASCIMENTO, L.; RODBARI, J.R. Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) Using The  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$  Quasicrystalline Alloy. *J Chem Eng Process Technol* 4, p.2-8, 2013.

AGOSTINHO, L.C.L. Estudo da Aplicabilidade dos Quasicristais AlCuFe em Reações Catalíticas na Oxidação do Metanol, Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-Paraíba, 2009.

BAO, Z.; DING, W.; LI, Q. Effect of Fe/Cu ratio on the activity of Fe-Al-Cu catalysts for water gas shift reaction under hydrogen-rich atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy* 37. p.95 1-955, 2012.

ESTRELLA, M; BARRIO, L.; ZHOU, G.; WANG, X.; WANG, Q.; WEN, W.; HANSON, J.C.; FRENKEL, A.I.; RODRIGUEZ, A.J. In Situ Characterization of  $CuFe_2O_4$  and  $Cu/Fe_3O_4$  Water-Gas Shift Catalysts. *J. Phys. Chem. C* 113, p.14411–14417, 2009.

HAO, J.; WANG, J.; WANG, Q.; YU, Y.; CAI, S.; ZHAO, F. Catalytic oxidation of cyclohexane over Ti-Zr-Co catalysts. *Applied Catalysis A, General* vol. 368. p. 29-34, 2009.

LENARDA, M.; STORARO, L.; FRATTINI, R.; CASAGRANDE, M. MARCHIORI, M. CAPANNELLI, G.; ULIANA, C. FERRARI, F. GANZERLA, R. Oxidative methanol steam reforming (OSRM) on PdZnAl hydrotalcite derived catalyst. *Catalysis Communications* 8, p.467-470, 2007.

LINDSTROM, B.; PETTERSSON, L. J. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 26, p.923-933, 2001.

NASCIMENTO, L.; AGOSTINHO, L. C. L.; CAVALCANTI, B. F. Comportamento da Oxidação na Fase Icosaedral do Quasicristal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ . *Acta Microscópica Vol. 18*, N°. 3, p. 295 – 303 2009.

NASCIMENTO, L.; AGOSTINHO, L. C. L.; CAVALCANTI, B.F. Grouping Model in Fermi Surface Applied to Quasicrystals. *Revista Colombiana de Materiales* N.3. p. 55 - 62, 2012.

NASCIMENTO, L.; AGOSTINHO, L.C.L.; CAVALCANTI, B.F. Oxidação na Fase Icosaedral do Quasicristal  $Al_{62,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ . *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Vol. 24, n.º 1/2, p.73-79, 2012.

ROSEN, M.A. Thermodynamics Investigation of Hydrogen Production by Steam Methanol Reforming. *International Journal of Hydrogen*, Vol. 16, p.207–217, 1991.

SHEN, W.J.; JUN, K.W.; CHOI, H.S.; K.W. LEE, K.W. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from  $CO_2$  hydrogenation, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 17, p. 210-216, 2000.

TSAI, A.P.; YOSHIMURA, M. highly active quasicrystalline AlCuFe catalyst for steam reforming of methanol, *Applied Catalysis A*: 214, p.237-24, 2001.

YIN,S.; LI,C.; BLANB,Q.; LUA,M. Effect of composition on the formability of quasicrystalline phase in mechanically alloyed Al–Cu–Fe powders. *Materials Science and Engineering A* 496, p. 362–365,2008.

YOSHIMURA, M.; TSAI, A.P. Quasicrystal application on catalyst. *Journal of Alloys and Compound*, 342, p.451-454, 2002.

*Recebido em 8 Março, 2015 – Received on March 8, 2015*  
*Aceito em 22 Maio, 2015 – Accepted on May 25, 2015*

