

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

LEANDRO HOSTERT

**CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$
($\text{M}=\text{Ce}$, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2013

LEANDRO HOSTERT

**CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$
($\text{M}=\text{Ce}$, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2**

Trabalho de Conclusão de Curso da graduação de Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Roberta C. P. Rizzo Domingues.

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

LEANDRO HOSTERT

CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (M=Ce, La e Al): PELA TÉCNICA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N_2

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – Prof. Dr. Carlos Marcus Gomes Da Silva Cruz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora – Prof^a. Dr^a. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – Prof. Dr. João Batista Floriano

Curitiba, 30 de abril de 2013.

AGRADECIMENTO

Agradecimento especial a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Roberta C. P. Rizzo Domingues e ao Dr. Cássio Morila dos Santos pelo apoio durante a elaboração deste trabalho. Agradecimento também ao CNPq pelo auxílio financeiro e ao LACTEC pela infraestrutura disponibilizada.

RESUMO

HOSTERT, Leandro. Caracterização dos catalisadores $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (M=Ce, La e Al) pela técnica de adsorção/dessorção de N_2 . Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

A produção de hidrogênio por reforma do etanol é um processo que necessita de um catalisador eficiente, para tanto, existe um desafio muito grande para encontrar catalisadores baratos, ativos e seletivos à reação. Assim, catalisadores de $\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ são bastante estudados, porém é indispensável a adição de promotores no catalisador para que a taxa de conversão do etanol e seletividade catalítica cresça ainda mais. O estudo das propriedades texturais do catalisador é de extrema importância nesse caso. O CKNA ($\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresentou maior área superficial específica, portanto maior volume de adsorbato, sendo a princípio o mais promissor dos catalisadores. A caracterização de adsorção e dessorção de N_2 evidenciou materiais com presença, predominante, de mesoporos, e também há presença de microporos, como evidenciada pelo método-t, porém de forma desprezível em relação à área superficial calculada pelo método BET.

Palavras-chave: Técnica de Adsorção/Dessorção de N_2 . Reforma do etanol. Catalisadores $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Produção de hidrogênio.

ABSTRACT

HOSTERT, Leandro. Characterization of catalysts $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Ce, La e Al}$) by the technique of adsorption / desorption of N_2 . Labor Course Completion (Bachelor of Chemical Technology). Federal Technological University of Parana, Curitiba, 2013.

The production of hydrogen by ethanol reforming is a process that requires an effective catalyst, the challenge is to find cheap catalysts, active and selective reaction. So $\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5$ (CKN) catalysts are extensively studied, but it is essential to the addition of promoters in the catalyst to the conversion rate and selectivity of ethanol catalytic grow. The study of the textural properties of the catalyst work is extremely important in this case. The CKNA ($\text{Cu-K}_2\text{O/Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$) showed higher specific surface area, therefore a larger volume of adsorbate, becoming the most promising catalysts. The characterization of adsorption and desorption of N_2 showed materials with the presence, mostly, of mesopore. Micropore was also detected by the t-method, But so negligible compared to the surface area calculated by the BET method.

Keywords: Technical Adsorption/Desorption of N_2 . Ethanol reforming. $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ catalysts. Hydrogen production.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Área superficial de alumina promovida com óxido de lantânio sinterizada por 40h a 840°C com vapor a 12 bar.	13
Figura 2: Curva da energia potencial para a adsorção física e a adsorção química.	15
Figura 3: Tipos de isotermas de adsorção.	18
Figura 4: Tipos de histerese.	19
Figura 5: Curvas calculadas para equação BET para (a) $c = 1$; (b) $c = 11$; (c) $c = 100$; (d) 10000.	23
Figura 6: Tipos de curva-t.	24
Figura 7: Modelo superficial de material poroso.	29
Figura 8: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos poros segundo seu diâmetro	19
Tabela 2: Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N_2	28
Tabela 3: Valores das regressões lineares.	31
Tabela 4: Áreas superficiais pelo método-t.	32

LISTA DE SIGLAS

BET	Brunauer Emmett e Teller
DPTM	Departamento de Tecnologia de Materiais
LaCaCH	Laboratório de Células a Combustível e Hidrogênio
DTP	Dessorção a Temperatura Programada
CKNC	Catalisador de Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -CeO ₂
CKNA	Catalisador de Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃
CKNL	Catalisador de Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -La ₂ O ₃

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	10
2.OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3.LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	13
4.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1 ADSORÇÃO	15
4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	17
4.2.1 Modelo de Langmuir.....	20
4.2.2 Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET)	21
4.3 MÉTODO-t	24
5. MATERIAIS E MÉTODOS	26
5.1 INFRAESTRUTURA, EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	26
5.2 METODOLOGIA.....	26
5.2.1 Preparação e tratamento dos suportes	26
5.2.2 Preparação dos catalisadores	26
5.2.3 Caracterização dos catalisadores	27
6.RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
6.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N ₂	28
7.CONCLUSÕES	33
REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

A reforma de hidrocarbonetos ou de álcoois para a obtenção de hidrogênio é o processo mais promissor para utilização em células a combustível, principalmente a reforma do gás natural, do metanol e do etanol. O gás natural é o mais utilizado, devido à existência de redes de distribuição em vários países, no entanto, é um combustível fóssil e a reforma de metano, principal componente do gás natural, produz CO_2 novo na atmosfera, comprometendo a camada de ozônio. O metanol é normalmente obtido pelo gás de síntese, esse é o hidrocarboneto de reforma mais fácil e tem sido uma grande opção para uso em células a combustível, muito embora apresente perigo no manuseio, pela sua toxicidade. Outro problema seria a matéria prima para produção do metanol, material de origem fóssil.

A reforma a partir do etanol para a produção de hidrogênio é uma das mais promissoras. Trata-se de uma fonte de energia renovável e devido ao fato do Brasil possuir uma área de plantio de cana-de-açúcar, torna o Brasil um promissor país para a implementação de células a combustível (RIZZO-DOMINGUES *et al.*, 2007).

A conversão de etanol em hidrogênio envolve, como em todo processo catalítico, seletividade de reações, rendimento, taxa de conversão, entre outros. Estes fatores dependem de uma série de variáveis como: temperatura, pressão, alimentação de reagentes e catalisadores utilizados. Catalisadores de Cu e K_2O podem ser utilizados devido ao baixo preço de mercado dos metais. Porém, este pode sofrer desativação devido, geralmente, a formação de coque. Almejando maior estabilidade e seletividade na reforma a vapor de etanol estuda-se a implementação de suportes nos catalisadores.

A caracterização textural, neste contexto, é de fundamental importância para analisar o comportamento do catalisador, o estudo da textura catalítica exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica (S), volume específico de poros (V_p), porosidade (ϵ) e a distribuição de tamanhos de poros (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Estes parâmetros são determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor, como o gás Nitrogênio. Essa isoterma de adsorção é a

função que relaciona, a uma temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa.

Diante do contexto abordado, o objetivo desse trabalho foi de avaliar e caracterizar os catalisadores $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ($M=\text{Ce}$, La e Al) em relação a área específica (S), utilizando o método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), volume específico de poros (V_p), porosidade (ϵ) e a distribuição de tamanhos de poros, utilizando o método t e B.J.H. (Barrett-Joyner-Halenda).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do estudo foi compreender a técnica de adsorção/dessorção de N_2 e sua aplicação para determinação das características texturais dos catalisadores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência da adição dos suportes CeO_2 , La_2O_3 e Al_2O_3 em catalisadores $Cu-K_2O/Nb_2O_5$ pela técnica de adsorção/dessorção de N_2 verificando as modificações texturais das amostras pelo método BET e método-t.

3. LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

A obtenção de diferentes formas de energia vem sendo objeto de estudos técnicos e científicos. Dentre as formas de energia, o hidrogênio a partir da reforma de etanol merece destaque, por ser a matéria prima de fácil obtenção e ser uma energia “limpa”. Algumas referências serão relatadas a seguir, com o intuito de estabelecer uma conexão entre o presente trabalho e outras pesquisas.

Considerável esforço tem sido feito para desenvolver catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reação de reforma a vapor de etanol. Os catalisadores a base de metais não nobres, embora se apresentem atrativos para uma aplicação industrial devido ao menor custo em relação aos metais nobres, são catalisadores mais susceptíveis à deposição de carbono.

Liberatori (2004) estudou a impregnação do suporte alumina de óxido de lantânio e os resultados obtidos para os testes de área superficial específica, após calcinação por 40 horas em temperatura de 840°C e pressão de 12 bar, são apresentados na figura 1.

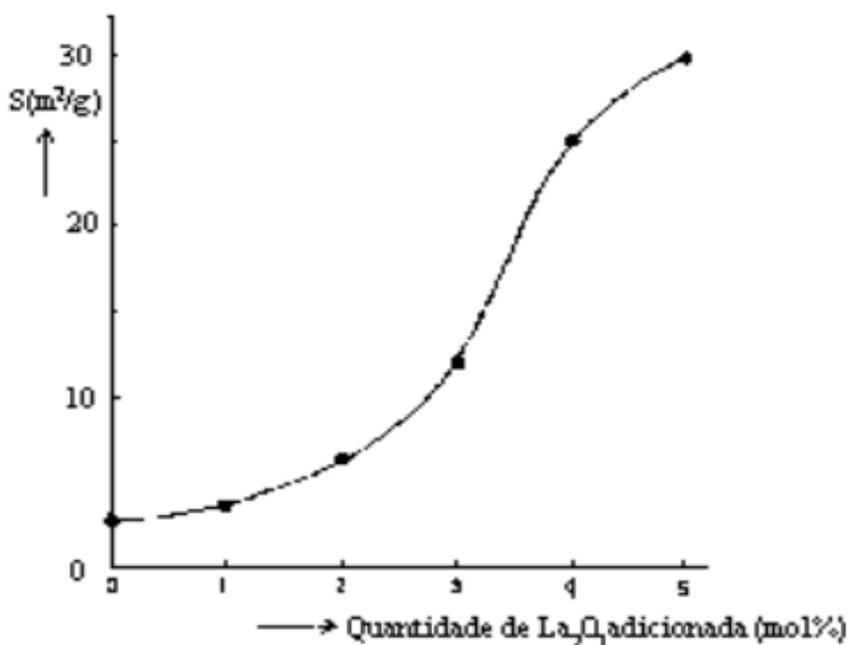


Figura 1: Área superficial de alumina promovida com óxido de lantânio sinterizada por 40h a 840°C com vapor a 12 bar. Fonte: Liberatori (2004).

Fernandes Machado *et al.* (2002) estudaram a reação de reforma a vapor de etanol em um reator integral com catalisador $\text{Cu}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com 5% de teor de cobre,

previamente selecionado em um micro-reator (RIZZO e FERNANDES MACHADO, 2001). O catalisador apresentou baixa área de superfície ($35 \text{ m}^2/\text{g}$), constituído principalmente de mesoporos e macroporos pelo resultado da análise textural.

Dias e Assaf (2003) estudaram a influência da adição de pequenos teores de platina e paládio em catalisadores de níquel suportados em alumina aplicados à reforma a vapor do metano. Foram, então, preparados catalisadores de níquel suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15% em massa), promovidos com platina ou paládio (0,05-0,3% em massa) por impregnações sucessivas destes metais.

Os autores observaram que a adição destes metais nobres não influencia significativamente na estrutura cristalina do precursor dos catalisadores, tampouco nas propriedades texturais destes precursores. No entanto, estes metais nobres levaram a uma promoção sensível na reducibilidade do níquel suportado na alumina. Deste forma, como consequência do aumento da reducibilidade, verificaram também um aumento sensível da área metálica exposta destes catalisadores pela adição da platina ou do paládio. Este aumento na área metálica levou a um aumento praticamente linear da conversão total, independente do metal adicionado, mostrando o efeito sinérgico da adição de metais nobres em catalisadores de níquel, devendo-se basicamente ao aumento da área metálica destes catalisadores.

Estudos de Liguras *et al.* (2004) observaram Rh, Ru, Pt e Pd suportados em $\text{Y Al}_2\text{O}_3$, MgO e TiO_2 variando a temperatura entre 600 e 850°C . Concluíram que os catalisadores com baixos teores de metal foram ativos e seletivos para a produção de H_2 , porém a eficiência é melhorada com o aumento do teor metálico.

Lidiane (2007) verificou que o CeO_2 apresenta defeitos na rede cristalina e, dependendo da atmosfera que está submetido, pode ser reduzido ou oxidado, proporcionando uma alta capacidade de estocagem de oxigênio. Estas propriedades podem diretamente contribuir para a atividade de materiais que são suportados com CeO_2 .

Peela *et al.* (2010) em sua pesquisa observaram que com a adição de CeO_2 no catalisador $2\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta a atividade e seletividade do catalisador na reforma do etanol, isso ocorre devido à maior área do metal Rh disponível para a reação e a facilidade na redução com a presença do cério.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo no qual ocorre acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre a superfície (PORPINO, 2009).

A molécula ou átomo adsorvido é chamado de adsorbato e a superfície é referida como adsorvente, e o processo de adsorção é sempre exotérmico, portanto, $\Delta H_{ads} < 0$ (McQUARRIE e SIMON, 1997).

A adsorção pode ocorrer de dois modos: Adsorção Química e Adsorção Física. Na adsorção física a força de atração entre o adsorbato e o adsorvente são resultado da interação de van der Waals (BERRY *et al.*, 2000).

A adsorção química as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato;

Lennard-Jones descreveram um modelo de adsorção química e física em termos de uma curva de energia potencial. Esse modelo assume que a energia potencial depende, somente, da distância entre o adsorvente e o adsorbato. A figura 2 demonstra a curva para uma molécula diatômica, AB, na superfície.

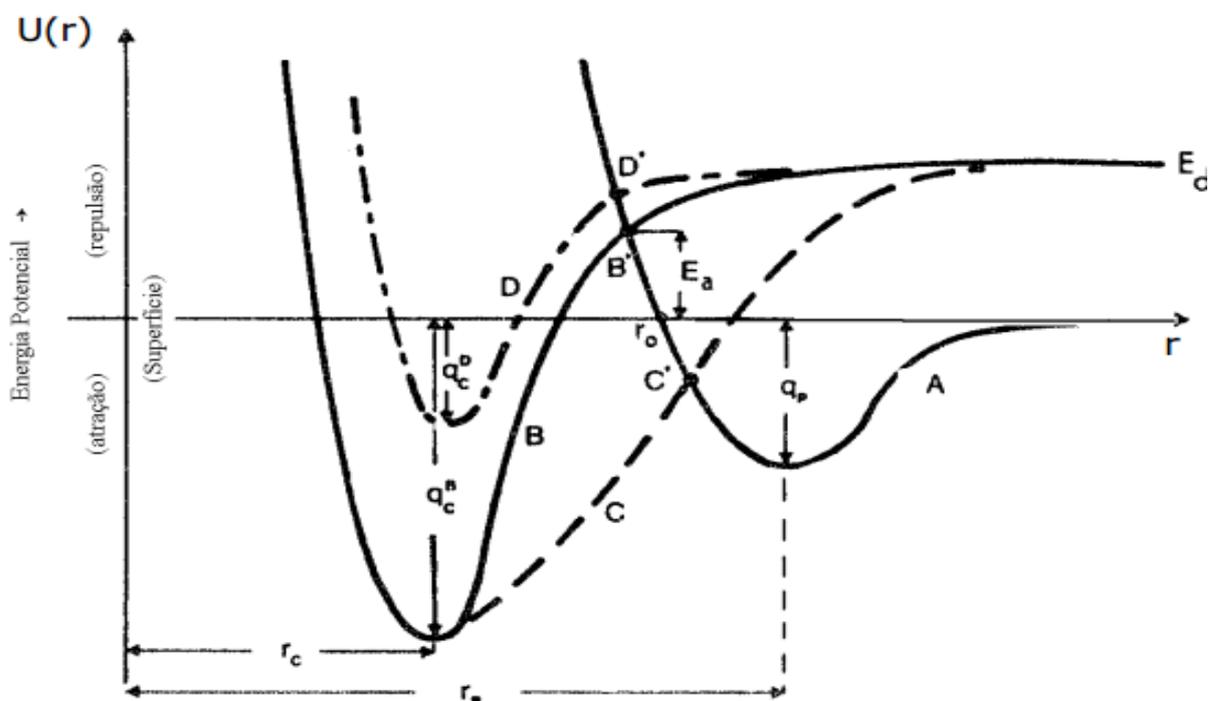


Figura 2: Curva da energia potencial para a adsorção física e a adsorção química. Fonte: Leja (1982).

Para adsorção física:

$$U_p = q_p \approx \Delta H_p \quad (1)$$

Onde:

U_p = Energia potencial na distância p ;

q_p = Calor de adsorção na distância p ;

ΔH_p = Variação da entalpia de adsorção na distância p .

Para adsorção química:

$$q_c \approx \Delta H_c \quad (2)$$

Onde:

U_p = Energia potencial na distância c ;

ΔH_p = Variação da entalpia de adsorção na distância c .

Como pode ser observado n figura 2, a curva (A) de energia potencial passa por um mínimo (q_p) a uma distância de equilíbrio r_p , para que ocorra adsorção física de um átomo de gás. Para distâncias menores que r_p , a curva de energia potencial começa a subir rapidamente devido ao rápido aumento nas forças repulsivas. A ligação estabelecida a r_p , por um átomo de gás inerte, é resultado das forças de van der Waals que atuam entre o adsorbato e a superfície. Esse tipo de ligação causa uma distorção mínima na estrutura do substrato.

O ponto B', em que a curva de energia potencial A para adsorção física cruza a curva B de quimissorção, denota a energia de ativação E_a para transformar o estado de adsorção física para adsorção química. Caso o ponto de cruzamento das duas curvas de energia potencial esteja acima ou abaixo do eixo das abscissas, como mostrado entre as curvas C e A no ponto C', então não é requerida nenhuma energia de ativação. Logo, o estado adsorvido fisicamente poderia se transformar imediatamente no estado quimissorvido.

A profundidade do mínimo em r_p ou r_c corresponde aproximadamente ao calor de adsorção.

A curva de energia potencial se transforma gradualmente da curva B para a curva D, mudando os valores relativos da energia de adsorção q_c . Como pode ser observado pela figura 2, para a adsorção física, não há ativação, enquanto a adsorção química pode requerer ou não ativação E_a .

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas que indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. A quantidade (volume) de gás adsorvido por um sólido no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás e da área da superfície específica do sólido.

Para o gás na forma de vapor, a isoterma de adsorção pode ser expressa pela equação 3 (MULKHLYONOV *et al.*, 1976).

$$v = f(P/P_o) \quad (3)$$

Onde:

v = quantidade de gás adsorvido por um grama de adsorvente;

P = Pressão de equilíbrio;

P_o = Pressão de vapor saturado do adsorbato.

As isotermas podem ser agrupadas em seis classes, os tipos de I a V da classificação foram propostas por Brunauer, Emmett e Teller (GREGG; SING, 1982) e o tipo VI por PIERCE (SMÍSEK; CERNY, 1970). As seis diferentes isotermas estão representadas na figura 3.

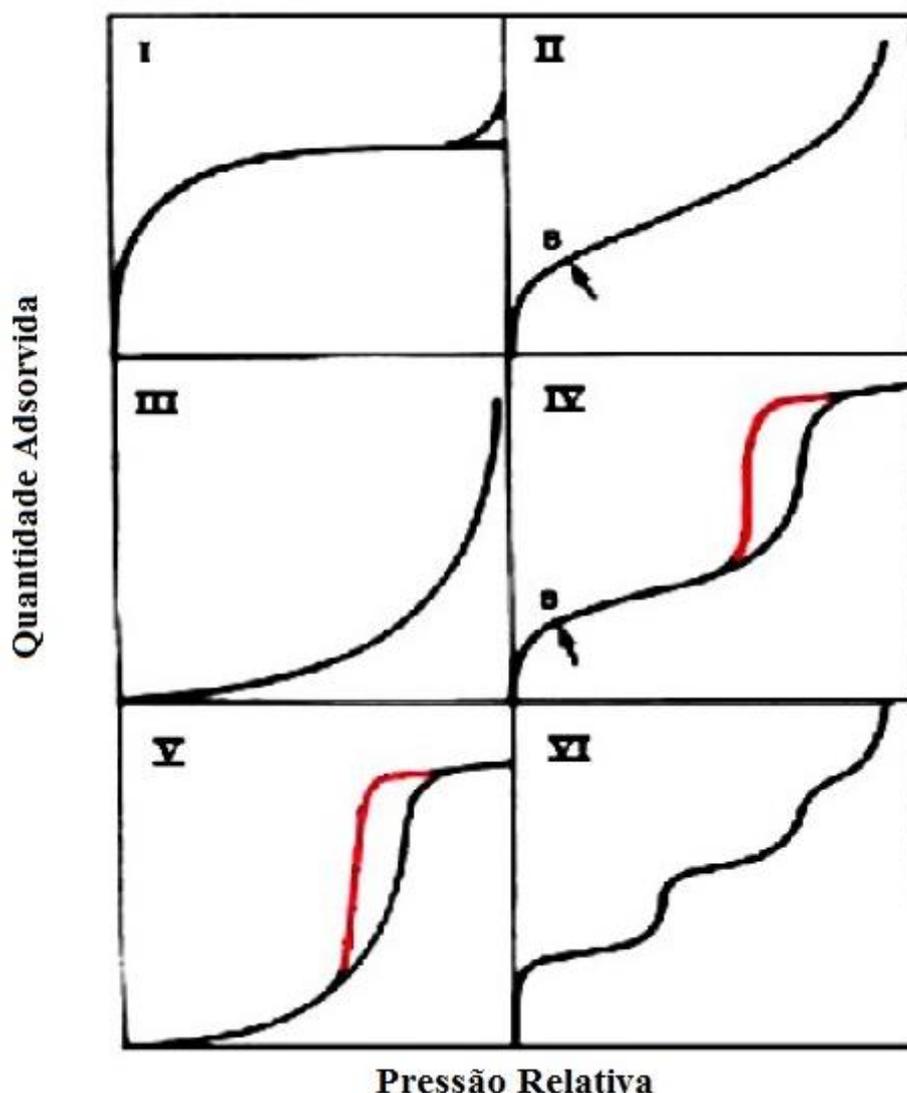


Figura 3: Tipos de isothermas de adsorção. Fonte: Porpino (2009).

Cada tipo de isoterma está interligado a um determinado mecanismo. As isotérmicas do tipo I caracterizam-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões baixas. Essas correspondem a um mecanismo de adsorção em microporos e são características de sólidos microporosos e com áreas desprezíveis. O volume de microporos pode ser relacionado com a altura do patamar, pois esse está interligado com o preenchimento completo dos microporos (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

As isothermas II e III são características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos.

As isotermas IV e V apresentam patamares bem definidos indicam a condensação capilar, esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido.

E a isoterma VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada. E a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 1), uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional (GREG; SING, 1982).

Tabela 1: Classificação dos poros segundo seu diâmetro. Fonte: Greg; Sing (1982).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\Phi < 20$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500$
Macroporo	$\Phi > 500$

As faixas vermelhas apresentadas nas isotermas IV e V são características de histerese. Isso ocorre devido a pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros, isso resultará no fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem.

O fenômeno da histerese pode ser identificado em quatro tipos, como ilustrado na figura 4.

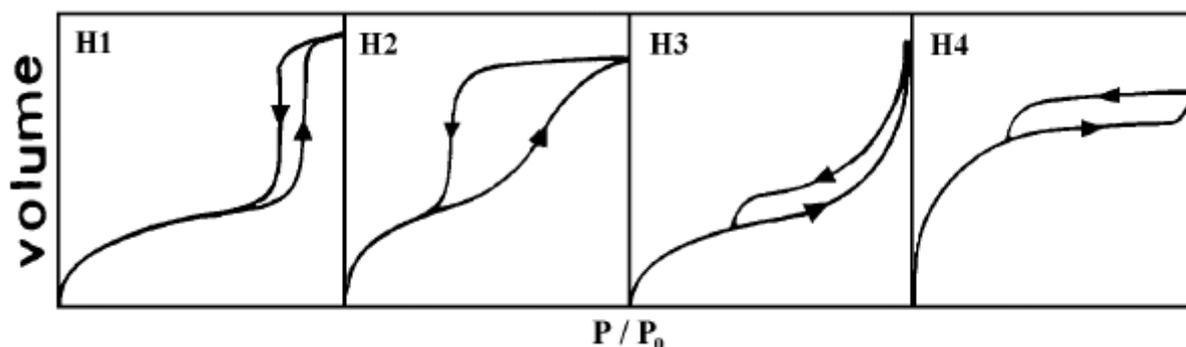


Figura 4: Tipos de histerese. Fonte: Adaptado de SING et al. (1985).

Histerese tipo H1: É caracterizada por dois ramos da isoterma, quase

paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

Histerese tipo H2: Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa em poros com gargalo estreito e corpo largo.

Histerese tipo H3: Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical $p/p_0 = 1$. É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

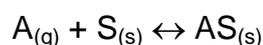
Histerese tipo H4: É representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.

4.2.1 Modelo de Langmuir

Langmuir propôs uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. Essa teoria é baseada na hipótese de choque das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente, que à medida que mais moléculas forem sendo adsorvidas haverá uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (AMUDA *et al.*, 2007).

A isoterma de Langmuir assume que as moléculas adsorvidas não interagem com as outras, e a entalpia de adsorção é independente da superfície coberta. O processo de adsorção e dessorção são derivadas do seguinte processo elementar (McQUARRIE e SIMON, 1997).

Quando o adsorbato é um gás S é uma posição vazia da superfície do sólido, e AS representa a molécula de A adsorvida ou uma posição ocupada da superfície.



A constante de equilíbrio para esse processo pode ser escrito.

$$K_c = K_a/K_c \quad (4)$$

$$K_c = [AS]/[A][S] \quad (5)$$

A constante de equilíbrio pode ser escrita.

$$K = x_{AS}/x_{SP} \quad (6)$$

Na equação 4 os valores K_a e K_c representam as constantes de adsorção e

dessorção, respectivamente. E o fato de as constantes não dependerem da extensão da superfície, isto implica que a adsorção de moléculas não interage com a outra molécula adsorvida.

Na equação 6 o x_{AS} é a fração molar de posições ocupadas na superfície, e x_{SP} é a fração molar das posições livres e p é a pressão do gás. Porém, é mais comum utilizar θ no lugar de x_{AS} . Portanto, $x_s = (1 - \theta)$ e a equação pode ser escrita de acordo com a equação 5.

$$\theta/(1 - \theta) = K_p \quad (7)$$

A equação 7 é a expressão da isoterma de Langmuir, na qual K é a constante de equilíbrio para a adsorção. Rearranjando a equação 7 para θ , obtêm-se a equação 8.

$$\theta = K_p/(1 + K_p) \quad (8)$$

4.2.2 Modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores, portanto, as isotermas do tipo II. Em 1938 eles propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção com base no princípio da isoterma de Langmuir, que admite um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, porém acrescentaram algumas hipóteses simplificadoras, que admite a possibilidade de uma camada tenha a capacidade de gerar sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (CARDOSO *et al.*, 2001). As hipóteses são:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção é igual ao calor de condensação, isso a partir da segunda camada;
- Homogeneidade da superfície do sólido, não sendo considerado possíveis distorções no potencial da superfície gerado por defeitos;

A isoterma de área superficial específica do catalisador, é representada pela equação 9 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

$$P/n^a(P_0 - P) = 1/Cn_m^a + (C - 1)P/Cn_m^aP_0 \quad (9)$$

Onde:

P = Pressão; P_0 = Pressão de saturação do gás;

n^a = Quantidade de gás adsorvido;

n_m^a = Capacidade de adsorção na monocamada;

C = Constante relacionada com o tamanho do poro.

O C representa a constante que relaciona os calores de adsorção e de liquefação do gás.

$$C = e^{(q_a - q_L)/RT} \quad (10)$$

q_a – calor de adsorção na primeira camada;

q_L – calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas

Caso c apresentar um valor maior que 2, dará origem a uma curva com o formato da isoterma do tipo II. Quanto maior for o valor de c , mais pronunciada será a curvatura na primeira região da curva, o que torna mais fácil a determinação do valor de V_m , pois a parte reta da curva é mais facilmente encontrada.

A Figura 5 mostra que quando c excede o valor 2, a curva passa a apresentar um ponto de inflexão, que se aproxima do ponto onde a quantidade de gás adsorvida é igual à capacidade da monocamada dada pela equação de BET. À medida que c assume valores menores que 2, mas ainda positivos, a curva começa a assumir o formato da isoterma do tipo III, onde não se percebe mais o ponto de inflexão. Altos valores de c podem ser obtidos quando nitrogênio é utilizado como adsorvente, o que leva à preferência da utilização deste gás para a maioria dos sólidos.

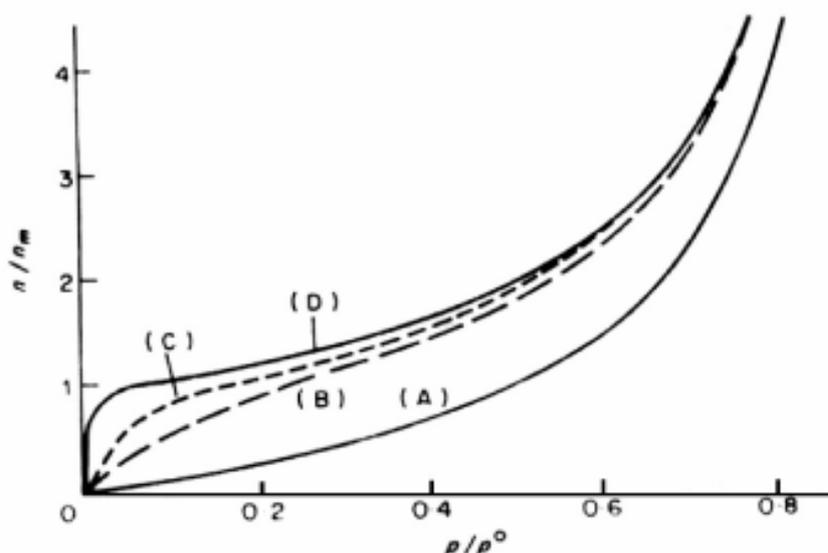


Figura 5: Curvas calculadas para equação BET para (a) $c = 1$; (b) $c = 11$; (c) $c = 100$; (d) 10000.
Fonte: Coutinho; Teixeira (2001).

Retornando a equação 9, ao variar a pressão P obtém valores de V . Com auxílio de tais valores constrói-se um gráfico de $P/V(P_0 - P)$ em função de P ou de P/P_0 . O gráfico em questão será uma reta do tipo $y = ax + b$, com declive $\alpha = (C - 1)/V_m C$, e determinado o valor de C , respectivamente, obtém o valor de V_m .

A área superficial é obtida com auxílio da equação 11.

$$S_g = n_m^a a_m N \quad (11)$$

Onde:

S_g = Área superficial específica;

n_m^a = Capacidade da monocamada;

a_m = Área ocupada por uma molécula de adsorvido;

N = Número de Avogadro.

O modelo BET sofre críticas por considerar todos os sítios sobre a superfície, energeticamente idênticos, ignora a interação entre moléculas vizinhas e não explica a diminuição das forças adsortivas quando as camadas vão se formando e distanciando-se da superfície. Porém, inúmeros autores afirmam que os resultados obtidos têm significado físico e refletem a realidade. Sendo este método considerado

padrão para a determinação de áreas superficiais de sólidos, utilizando o N₂ como adsorbato. E qualquer sistema que possua a isoterma do tipo II pode ser descrita pela teoria BET (GUIMARÃES, 2006).

4.3 MÉTODO-t

É um método complementar ao BET e consiste em comparar a isoterma experimental com a respectiva isoterma padrão. Para a análise por tal método utiliza-se o gráfico V_{ads} em função de t (quantidade adsorvida pela espessura média). O método é o mais utilizado com o nitrogênio como adsorbato (Boer *et al.*, 1966).

Os padrões do método são divididos em 4 diferentes gráficos (figura 6).

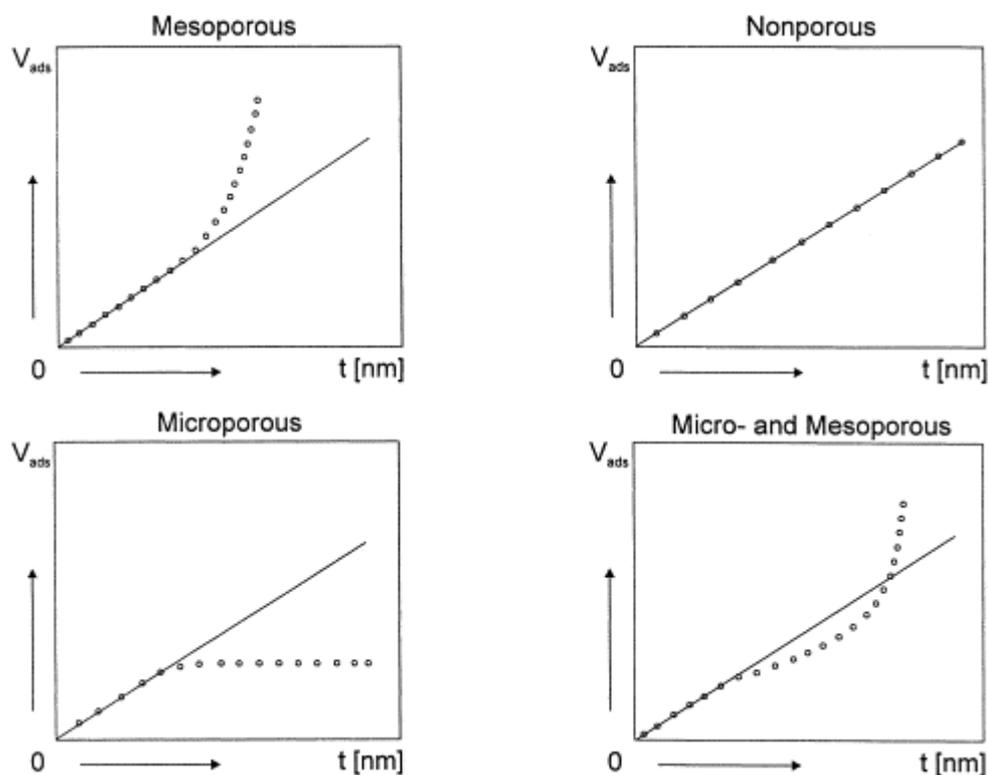


Figura 6: Tipos de curva-t. Fonte: Maier *et al.*, (1998).

A ilustração de um material sem poros consiste em uma reta que a sua extrapolação passa pela origem, neste caso ocorre somente adsorção em multicamadas, análogo ao método BET, a área específica pode então ser calculado pelo coeficiente angular da reta. Como $n^a/n_m^a = t/\sigma$, o declive é $b = n_m^a/\sigma$. Portanto, a área específica pode ser calculada por $S = n_m^a N_{a,m}$, sendo esta a mesma expressão obtida no método BET.

A ilustração de um material com mesoporos ilustra casos com condensação capilar. Para os valores baixos do t observa uma zona linear, correspondente à adsorção física, a partir de um determinado valor inicia-se a condensação capilar nos mesoporos, dando origem a quantidades superiores ao previsto, ocasionando assim o desvio na curva t .

As situações de presença de microporos correspondem a materiais com adsorção em poros na zona de baixas pressões, as quantidades adsorvidas nessa gama são superiores as previstas pelo mecanismo de adsorção em multicamadas.

Todas as considerações anteriores nos levam a propor o trabalho atual, cujo objetivo foi centrado no estudo da técnica de caracterização textural dos catalisadores CKNA, CKNC e CKNL pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET e método- t .

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INFRAESTRUTURA, EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

O presente trabalho foi realizado por meio da infraestrutura, equipamentos e materiais disponíveis no Laboratório de Células a Combustível e Hidrogênio (LaCaCH), no Departamento de Tecnologia em Materiais (DPTM) do LACTEC. Os materiais e equipamentos são descritos a seguir:

- Preparação e tratamento dos suportes: Esta etapa ocorreu com o uso de uma mufla da marca EDG Equipamentos modelo Edgcon 3P Painel Digital.

- Preparação dos catalisadores: foram necessárias vidrarias (béqueres, balões de fundo redondo, pipetas graduadas e volumétricas), água deionizada, prensa mecânica, matriz para a prensa, balança, rotaevaporador, estufa e mufla.

- Caracterização dos catalisadores: Na caracterização utilizou um medidor de área superficial específica, o equipamento a utilizado foi o NOVA 1200 da Quantachrome.

5.2 METODOLOGIA

As atividades de pesquisa foram desenvolvidas de acordo com as seguintes etapas:

5.2.1 Preparação e tratamento dos suportes

Foram preparados e tratados os suportes. Os suportes de Ce, Al e La foram tratados por meio de uma calcinação prévia destes materiais.

5.2.2 Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores $\text{Cu-K}_2\text{O/M}_x\text{O}_y\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (M=Ce, La e Al) pelo método de impregnação úmida, com teores de Cu igual a 5% e de K_2O igual a 2%, sendo os teores de cada suporte de 46,5%.

O método de impregnação úmida consistiu na diluição em água deionizada a um volume suficiente para a total cobertura do suporte. Então é realizada a secagem em evaporador rotatório o material é depois colocado na estufa a 353 K por cerca de

10 horas e, então, os precursores são aglomerados na prensa, calcinados a 773 K por 5 h, com rampa de aquecimento igual a 10 K/min e peneirados. A granulação dos catalisadores obedecerá a regra estabelecida por Trimm, 1980, chegando-se a um tamanho médio de 0,7 mm.

5.2.3 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pela técnica de adsorção/dessorção de N₂. Para a análise textural completa foi realizado com 20 pontos de adsorção e 20 de dessorção de N₂, somente assim foi possível extrair todos os parâmetros de interesse como: volume de poros, diâmetro médio, entre outros. As análises de B.E.T. com 3 pontos de adsorção e 3 pontos de dessorção são utilizadas para ajustes do equipamento e análise prévia da área superficial específica.

Catalisador	Sigla
CKNA	Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃
CKNC	Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -CeO ₂
CKNL	Cu-K ₂ O/Nb ₂ O ₅ -La ₂ O ₃

Quadro 1: Siglas de catalisadores.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE N₂

A análise de adsorção/ dessorção de N₂ para os catalisadores CKNC, CKNA e CKNL como elucidado foram realizadas pelo método BET, método t e BJH. Os resultados da análise textural de adsorção/dessorção de N₂ estão ilustrados na tabela 3.

Tabela 2: Resultado da análise de Adsorção/Dessorção de N₂.

Amostras	S _g (m ² /g)	S _{Microporos} (m ² /g)	V _{Microporos} (cm ³ /g)	V _{Total} (cm ³ /g)	D _{médio} (Å)
CKNA	58,8	0	0	0,098	66,7
CKNC	35,9	0	0	0,069	77,2
CKNL	25,0	0	0	0,040	64,3
CKN*	43,0	21,0	0,010	0,048	44,3

*: CKN: Catalisador Cu-K₂O/Nb₂O₅ com Cu e K impregnados simultaneamente. Fonte: Rizzo-Domingues (2002).

Os resultados da análise textural, realizados em triplicata, demonstraram grande variação das propriedades texturais entre os catalisadores examinados. A área superficial específica obteve intervalos de 58,8 e 25,0 m²/g. Esses valores demonstram grande interferência e alteração textural com a variação dos suportes. Sendo todos preparados da mesma maneira, os resultados comprovam que as diferentes interações do suporte com o catalisador acarretam em diferentes áreas superficiais específicas. O conhecimento dessa propriedade é de grande importância na seleção dos catalisadores, pois quanto maior área superficial maior o número de sítios ativos para a reação. Nota-se pela análise que o catalisador CKNA apresentou uma área cerca de duas vezes maior do que os demais. Portanto, a princípio o comportamento catalítico esperado para o CKNA deve ser maior que os demais devido a maior área superficial específica.

A área superficial dos catalisadores CKNL e CKNC é menor se comparado ao CKN*, provavelmente, esse fato ocorre devido à obstrução dos poros com

incorporação dos metais, e conseqüentemente, causando uma diminuição da área superficial específica. Por CKN tratar de um material de microporos, esses tem preenchimento com a adição dos suportes reduzindo a área superficial específica e, conseqüentemente, a área e o volume de microporos. O CKNA foi uma amostra atípica neste caso, pois a adição do suporte de Al_2O_3 resultou num acréscimo da área superficial específica.

De acordo com a tabela 2 de diâmetro médio de poros com os dados ilustrados na tabela 1, constatou que os três catalisadores especificados enquadram-se em materiais de mesoporos. Esta classificação determina o nível de acessibilidade de interpenetração (figura 7) do adsorbato na superfície interna do adsorvente (catalisador), portanto, quanto maior a acessibilidade nos poros do catalisador maior também as áreas com sítios ativos para reforma.

Ao comparar os resultados de diâmetro médio de poros com o catalisador CKN, evidencia aumento significativo. O fato é justificado devido a adição do segundo suporte de Al_2O_3 , CeO_2 e La_2O_3 que acarretaram no aumento do diâmetro médio de poros, conseqüentemente, na redução do volume e área de microporos. Devido a isso, a área de microporos e volume de microporos sofreram decréscimo com valores iniciais de $21,0\text{m}^3/\text{g}$ e $0,010\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente para o catalisador CKN*, e após a adição do segundo suporte alteraram para $0\text{ m}^2/\text{g}$ e $0\text{ cm}^3/\text{g}$, todos catalisadores. Esses valores reiteram a presença, predominante, de mesoporos na superfície do catalisador.



Figura 7: Modelo superficial de material poroso.

As isotermas obtidas por meio da análise de adsorção e dessorção de N_2 , para os catalisadores estão representadas na figura 8.

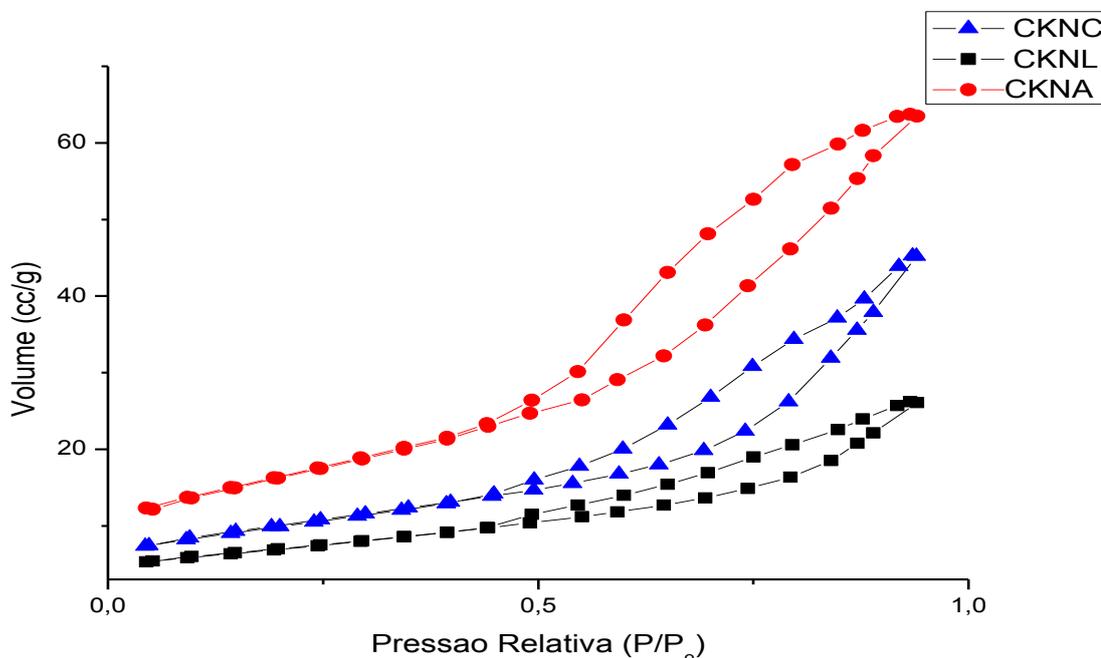


Figura 8: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 .

A isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, as isotermas ilustradas correlacionam com a isoterma III (figura 3), esta é característica da adsorção em multicamadas, e pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos.

As isotermas reafirmam os valores ilustrados na tabela 2, pois as conclusões com base nas áreas específicas foram condizentes com os gráficos das isotermas. No catalisador CKNA com maior área superficial específica foi o que obteve maiores valores de volume. Com base no exposto, verifica-se que os valores obtidos nas áreas superficiais específicas, pelo método BET, representam um aumento dos sítios ativos, e conseqüentemente, aumento no volume adsorvido nos poros do catalisador como ilustrado nas isotermas de adsorção.

As histereses evidenciadas nas isotermas são caracterizadas no tipo H3: por possuir dois ramos assintóticos relativamente verticais. Sendo associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

A presença de histerese está associada com condensação capilar e, neste caso, essas ocorrem no interior dos mesoporos. A histerese definida pelo tipo H3 é típica para mesoporos, com poros de tamanho e formatos não uniformes.

Os gráficos obtidos para as curvas do método-t seguem ilustrados na figura 9.

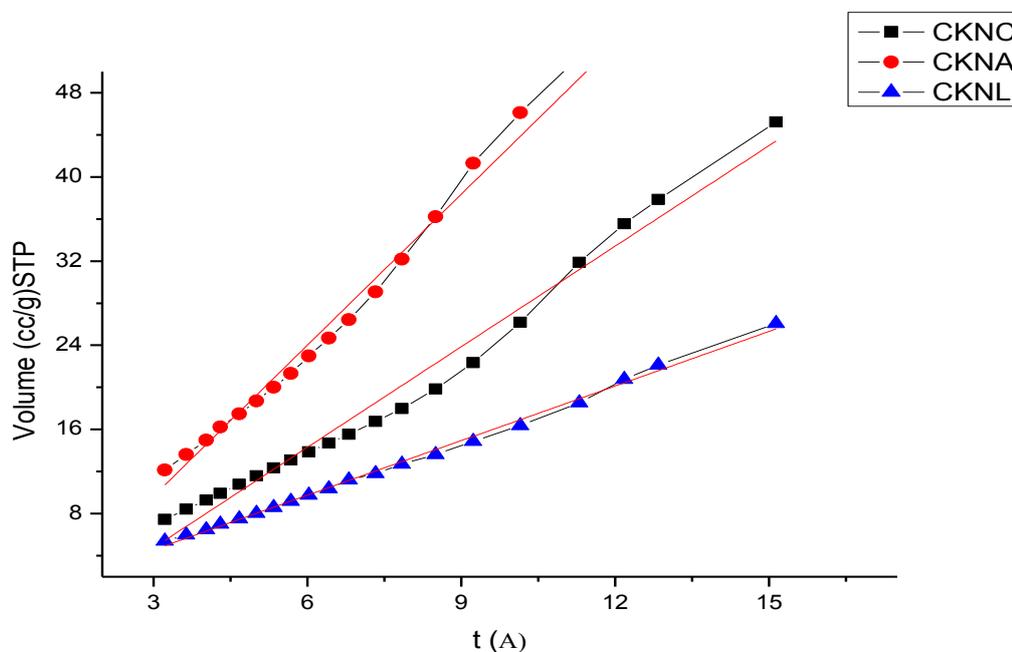


Figura 9: Curva-t para os catalisadores CKNA, CKNC e CKNL.

Tabela 3: Valores das regressões lineares.

	Coefficiente de Correlação	Declive (cc/g/ Å)STP	Ordenada na Origem (cc/g)STP
CKNC	0,979	3,1	-4,8
CKNA	0,989	4,7	-4,6
CKNL	0,996	1,7	-0,62

*STP = $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

Os gráficos ilustrados enquadram em casos com condensação de mesoporos originando quantidades adsorvidas superiores às previstas e este fato acarreta no desvio da reta de acordo com a figura 6.

Os valores negativos de ordenada na origem são teoricamente impossíveis (volume e t são grandezas positivas). Mesmo os valores de origem estando fora da gama de aplicabilidade, os valores são aceitáveis devido ao coeficiente angular das retas.

As retas demonstradas não passam pela origem, característica típica para materiais com microporos, portanto dentro da faixa de pressão trabalhada os microporos já estão saturados havendo adsorção no restante da superfície.

Como detalhado, o método BET apresenta limitações ao trabalhar com materiais de microporos. As áreas calculadas por meio do método-t permitem uma análise completa sobre a presença ou não dos microporos. Os valores ilustrados na tabela 5 ilustram os valores das áreas superficiais obtidos por meio do método-t.

Tabela 4: Áreas superficiais pelo método-t.

Amostras	S_g (m²/g)
CKNA	58,8
CKNC	35,9
CKNL	25,0

Na análise dos dados obtidos com o método-t e com o método BET verifica-se que os valores são iguais. Mesmo com gráficos que enquadram como materiais de micro e mesoporos, o resultado ilustra que a presença de microporos não acarreta em diferença significativa na área superficial, reafirmando os demais valores os quais demonstravam tratar de um material de mesoporos com presença de microporos, porém sem influenciar na área superficial específica.

7. CONCLUSÕES

Ao final do trabalho, ficou comprovado que os diferentes suportes influenciaram na estrutura textural dos catalisadores.

Por meio dos resultados do método BET determinou que o CKNA apresentou maior área superficial, quando o CKNC e o CKNL tiveram redução na área ao comparar com o CKN, isto ocorre devido a obstrução dos poros com a incorporação do metal na estrutura do catalisador.

Os três catalisadores foram caracterizados como materiais mesoporos em todas as análises. Neste âmbito não houve alteração ao comparar com o CKN, pois trata de um material de mesoporos também. Porém nos catalisadores estudados ressalta o aumento do diâmetro médio de poros. Portanto, mesmo não havendo diferenciação da porosidade do material, há uma diferença na acessibilidade do adsorbato devido ao aumento do diâmetro médio de poros.

A análise de histerese permitiu reafirmar que os materiais trabalhos são constituídos de mesoporos, devido a representação característica das curvas ilustradas.

O trabalho permitiu uma análise preliminar dos catalisadores CKNA, CKNC e CKNL acerca da utilização destes na reação de reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio e utilização em células a combustível.

Os resultados obtidos demonstraram uma opção plausível para utilização dos catalisadores CKNC, CKNA e CKNL na reação de reforma a vapor de etanol, deve-se ressaltar que esses resultados são preliminares, pois a análise textural faz parte da caracterização dos catalisadores, portanto não se pode realizar conclusões definitivas sobre utilização dos catalisadores em relação a seletividade, rendimento, distribuição de metais, entre outros.

O estudo serve como base para futuras análises texturais de catalisadores para reforma a vapor de etanol. E os resultados demonstraram um indicativo de maior aplicabilidade para o catalisador CKNA devido aos resultados ilustrados da caracterização textural por meio da técnica de adsorção e dessorção de N_2 .

REFERÊNCIAS

ASSAF, E. M.; BATISTA, M. S.; SANTOS, R. K. S. **Efeito Do Teor Metálico Em Catalisadores Co/Al₂O₃ Aplicados À Reação De Reforma A Vapor De Etanol.** Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP Departamento de Engenharia Química, 2005.

ASSAF, E. M.; BELLIDO, J. D. A.; MAIA, T. A. **Produção De Hidrogênio A Partir Da Reforma A Vapor De Etanol Utilizando Catalisadores Cu/Ni/Γ- Al₂O₃.** Química Nova, Vol. 30, No. 2, pág. 339-345, 2007.

CRACIUN, R., DANIELL, W., KNOZINGER H. **The Effect Of Ceo₂ Structure On The Activity Of Supported Pd Catalysts Used For Methane Steam Reforming.** Vol. 230, Appl. Catal. A., 153-168, 2002.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. **Influência da adição de baixos teores de Pt e Pd em catalisadores Ni/γ-Al₂O₃ para a reforma a vapor do metano.** *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, v. 1, pp. 554-558. 2003.

FERNANDES MACHADO, N. R. C., SCHMAL, M., CANTÃO, M. P., RIZZO, R. C. P., VALGAS, L., TAKAHASHIL, F., ALMEIDA, A. A., ZSCHORNACK, M. A., MELO, F. R., RODRIGUES, R. M. O., BASSANI, A. N. **Desempenho de uma Planta Piloto de Geração de Hidrogênio a partir da Reforma de Etanol com Catalisador Cu/Nb₂O₅.** *V Encontro Regional de Catálise*, Maringá – PR, 12 a 13/12/2002.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SANTOS, O. A. A.; CANTÃO, M. P.; FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G. **Reactions Over Cu/Nb₂O₅ Catalysts Promoted With Pd And Ruduring Hydrogen Production From Ethanol.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R.. **Catálise Heterogênea.** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 1987.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. **Support Influence on Ni-Cu Catalysts Behavior Under Ethanol Oxidative Reforming Reaction.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press, London, 1982.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Plenum Press. New York and London, 757p., 1982.

LIBERATORI, L. W. C. **Reforma a Vapor do Etanol Sobre Catalisadores de Ni e Cu Suportados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

LIGURAS, D. K.; GOUNDANI, K.; VERYKIOS X. E. **Production of Hydrogen for Fuel Cells by Catalytic Partial Oxidation of Ethanol Over Structured Ru Catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, pág. 419-427. 2004.

MAIER, W. F. **Catalysis of Organic Reactions**. (P. N. Rylander, H. Greenfield, and R. L. Augustine, Eds.), p. 233, Dekker, New York, 1988.

McQUARRIE, D. A.; SIMON, J. D. **Physical Chemistry: A Molecular Approach**. Editora University Science Books. Estados Unidos, 1997.

MUKHLYONOV, I.; DOBKINA, E.; DERYUZHKINA, V.; SOROKO, V. **Methods of Studying Catalysts**. Moscow: 1^o Ed. Mir Publishers, p.298-338. 1976.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. **Fisissorção em Sólidos Macro e Mesoporosos**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2001.

PEELA, N. R.; MUBAYI, A.; KUNZRU, D. **Steam Reforming of Ethanol Over Rh/CeO₂/Al₂O₃ Catalysts in a Microchannel Reactor**. Chemical Engineering Journal, 2010.

PORPINO, Karina, K. P. **Biossorção de Ferro(II) por Casca de Caranguejo Ucides Cordatus**. Dissertação de Mestrado, apresentado na Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa. 2009.

RIBEIRO, R. U.; LIBERATORI, J. W. C.; WINNISHOFER, H.; BUENO, J. M.; ZANCHET, D. **Colloidal Co Nanoparticles Supported on SiO₂: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties for Steam Reforming of Ethanol**. Applied Catalysis: Environmental, pág. 670-678, 2009.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P. **Avaliação De Catalisadores e da Cinética da Reação de Produção de Hidrogênio a Partir de Reações Entre Etanol e Água**.

Tese de Doutorado (Desenvolvimento de Processos), apresentado na Universidade Estadual de Maringá, 2002.

RIZZO-DOMINGUES, R. C. P.; CANTÃO, M. P.; MACHADO, C. N. R. F. **Estudo de Catalisadores a Base de Cobre e Nióbia na Reação De Reforma a Vapor de Etanol.** Acta Sci. Technol. Maringá, v. 29, n. 1, p 1-7, 2007.

TRIM, D. L. **Design of Industrial Catalysts.** Ed.; Elsevier Scientific Publishing Company, New York, Oxford, Amsterdam, New York. 1980.