

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

ALYNE CRISTINA LAMY MENDES

**APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REDUÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA (RTP) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP – NH₃) EM CATALISADORES
DE NÍQUEL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2012

ALYNE CRISTINA LAMY MENDES

**APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE REDUÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA (RTP) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP – NH₃) EM CATALISADORES
DE NÍQUEL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Curso Superior de Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito para conclusão da graduação.

Orientadora: Dra. Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues

Co-orientador: Dr. Cássio Morilla dos Santos

CURITIBA

2012

ALYNE CRISTINA LAMY MENDES

**APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS REDUÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA (RTP) E DESSORÇÃO A TEMPERATURA
PROGRAMADA DE AMÔNIA (DTP – NH₃) NA
CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL.**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA 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^a. DR^a. DANIELLE CAROLINE SCHNITZLER

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – PROF^a. DR^a. ÉRIKA PEREIRA FELIX

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora – PROF^a. DR^a. ROBERTA CAROLINA P. R. DOMINGUES

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. DR. JOÃO BATISTA FLORIANO¹

Curitiba, 21 de junho de 2012

¹ Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio e incentivo durante minha vida acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de Iniciação Tecnológica concedida.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) por fornecer a infraestrutura necessária para o desenvolvimento das análises.

A todos que estiveram envolvidos e colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

LAMY-MENDES, Alyne Cristina. Aplicação das Técnicas de Redução à Temperatura Programada (RTP) e Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃) em Catalisadores de Níquel. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

O presente trabalho consistiu na aplicação das técnicas de Redução à Temperatura Programada e Dessorção à Temperatura Programada de Amônia na caracterização de Ni e/ou Cu, com o objetivo de compreender esses métodos e verificar suas aplicações na área de catálise. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida e então submetidos aos métodos escolhidos. Os perfis de RTP dos materiais permitiram a identificação das temperaturas máximas de redução e a quantificação do consumo de hidrogênio. Observou-se que o tamanho da partícula do suporte influencia no seu perfil e na quantidade de hidrogênio consumido durante a análise. Com os DTP-NH₃ foi possível quantificar a acidez e pela faixa de temperatura de dessorção amônia obter a força de sítios ácidos de cada catalisador. Essa análise mostrou que para catalisadores a base de Ni e Cu suportado em Nb₂O₅ a ordem de impregnação dos metais interfere na acidez total desses materiais, porém não na força dos sítios ácidos. Os resultados obtidos por ambas as técnicas permitem uma maior compreensão das propriedades catalíticas, permitindo a melhor escolha tanto dos parâmetros utilizados durante a reação catalítica (temperatura máxima de ativação, por exemplo), bem como da própria composição e método de preparo dos catalisadores, favorecendo assim um maior tempo de vida dos catalisadores utilizados e uma maior obtenção de hidrogênio.

Palavras-Chave: Redução à Temperatura Programada. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia. Catalisadores de Níquel e/ou Cobre.

ABSTRACT

LAMY-MENDES, Alyne Cristina. Application of the Techniques of Temperature Programmed Reduction (TPR) and Temperature Programmed Desorption of Ammonia (TPD- NH₃) in Nickel Catalysts. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

The present work consisted in applying the techniques of Temperature Programmed Reduction and Temperature Programmed Desorption of Ammonia in the characterization of Ni and/or Cu, in order to understand the methods and to verify their applications in catalysis. The catalysts were prepared by wet impregnation method and the submitted to the chosen methods. The RTP profiles of materials allowed the identification of maximum temperature reduction and the quantification of hydrogen consumption. It was observed that the particle size influences the profile support and the amount of hydrogen consumed during the analysis. With DTP-NH₃ was possible to quantify the acidity and by the temperature range of desorption of ammonia obtain the strength of acidic sites in each catalyst. This analysis showed that for catalysts based on Ni and Cu supported on Nb₂O₅ the order of impregnation of the metals interferes in the acidity of these materials, but not in the strength of acidic sites. The results obtained from both techniques permit a better understanding of catalytic properties, allowing the best choice of the parameters used during the catalytic reaction (maximum temperature of activation, for example), as well as the actual composition and preparation methods of catalysts, favoring therefore a longer life of the catalysts used and a higher obtainment of hydrogen.

Keywords: Temperature Programmed Reduction. Temperature Programmed Desorption of Ammonia. Nickel and/or Copper catalysts.

LISTA DE EQUAÇÕES

$\text{MeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(1).....	11
$2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	(2).....	26
$\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$	(3).....	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de um Reator de Redução à Temperatura Programada. .	11
Figura 2 - Perfis de Redução à Temperatura Programada dos Suportes: $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$; Al_2O_3 e CeO_2	25
Figura 3 - Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores: Ni/CeO_2 (NCe); $\text{Ni/Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$ (NAN) e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (NA).	26
Figura 4 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do CuO	28
Figura 5 – Perfis de Dessorção à Temperatura Programa de Amônia dos catalisadores: $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$ (CNN); $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5$ (CNNS) e $\text{Ni-Cu/Nb}_2\text{O}_5$ (NCN).	32
Figura 6 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$	36
Figura 7 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$	36
Figura 8 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador Ni/CeO_2	37
Figura 9 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador CNN.	37
Figura 10 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador NCN.	38
Figura 11 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador CNNS.	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Relação dos catalisadores sintetizados e suas denominações	22
Tabela 2- Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores.....	29
Tabela 3 - Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada para os catalisadores.....	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. JUSTIFICATIVA.....	14
3. OBJETIVOS.....	15
3.1 Objetivo Geral.....	15
3.2 Objetivos Específicos.....	15
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
4.1. Catalisadores.....	16
4.2. Acidez.....	18
4.3. Caracterização.....	18
4.3.1. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	19
4.3.2. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP – NH ₃).....	19
5. METODOLOGIA.....	21
5.1 Preparo e tratamento dos suportes.....	21
5.2 Síntese dos catalisadores.....	21
5.3 Caracterização dos catalisadores.....	23
5.3.1 Redução à Temperatura Programada.....	23
5.3.2 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia.....	23
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
6.1. Redução à Temperatura Programada.....	25
6.2. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia.....	31
7. CONCLUSÕES.....	34
8. APÊNDICES.....	36
8.1 APÊNDICE A.....	36
8.2 APÊNDICE B.....	39
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

INTRODUÇÃO

A técnica experimental de Redução a Temperatura Programada (RTP) é bem estabelecido desde a década de 70 e vem sendo amplamente utilizado para investigação de reações gás-sólido e para o estudo do comportamento de redução de materiais sólidos. [1, 2, 3]

Esta técnica é altamente sensível e depende apenas que a espécie em estudo esteja em condição redutora, não sendo necessária assim nenhuma outra característica específica do material em estudo. A principal característica deste método é a sua capacidade de monitoramento contínuo das reações consecutivas de redução das espécies com as variações de temperatura. Através desse acompanhamento é possível obter informações sobre o estado de dispersão, que é a distribuição de um material ao longo de toda a superfície de outro composto sendo que o grau de dispersão pode influenciar na atividade e na seletividade dos catalisadores, e de oxidação dos componentes metálicos. [4, 5]

O princípio de funcionamento é simples: o gás, neste caso o hidrogênio, passa continuamente por uma pequena amostra do material sólido, reduzindo-o e liberando água, como demonstrado na Figura 1.

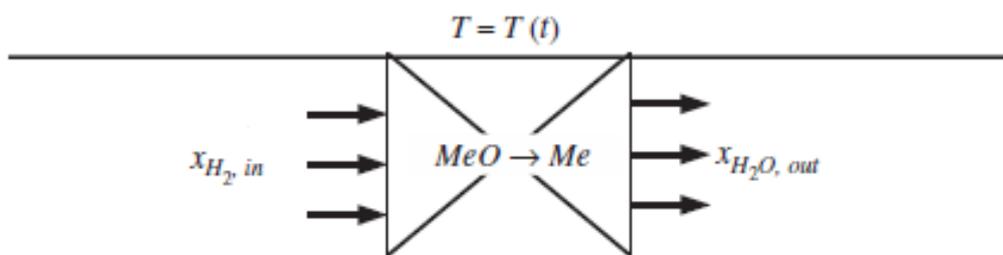
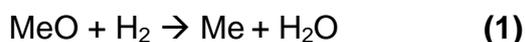


Figura 1- Esquema de um Reator de Redução à Temperatura Programada. [2]

A reação 1 demonstra o que ocorre quando há total redução do material analisado, porém, dependendo da temperatura atingida, pode ocorrer apenas uma redução parcial do metal.



No começo a temperatura é baixa, com isso todas as velocidades de reações são próximas de zero. A temperatura é aumentada, de forma constante, então as taxas de reação irão aumentar dependendo da atividade e o real grau de redução do material sólido, até que todo o material esteja completamente reduzido. A concentração dos produtos da reação é medida na saída do equipamento, através de um sistema de detecção por diferença de condutividade térmica (DTC) entre um gás de referência e o gás de análise. ^[2]

Dentre as diversas técnicas de caracterização existentes a RTP é aplicada nos estudos envolvendo catalisadores, pois os perfis desta técnica fornecem informações a respeito da metodologia de preparação destes sólidos, dos suportes, dos tratamentos térmicos e do consumo de hidrogênio.

A Dessorção a Temperatura Programada (DTP) foi primeiramente descrita como uma ferramenta quantitativa de análise para caracterização da superfície de amostras de baixa área superficial em ultra vácuo (UHV). Posteriormente, foi proposto que a técnica fosse utilizada no estudo de catalisadores de alta área superficial, sobre um fluxo de gás e pressão ambiente. ^[6]

Um método convencional é a Dessorção a Temperatura Programada de Amônia, e este fornece informações sobre a acidez dos catalisadores, sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos ativos do composto. ^[7] A amônia é utilizada no estudo da acidez pelo fato de ser uma molécula pequena, reagir com os sítios de Brønsted e de Lewis sem se decompor e apresentar forte basicidade. Os sítios ácidos de Brønsted são os grupos doadores de prótons, sendo esses grupos usualmente representados como um H⁺ ligado a um átomo de oxigênio em superfícies de óxidos. Já os sítios ácidos de Lewis estão comumente associados aos sistemas próticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição, capazes de receber elétrons. ^[8]

Em um experimento de DTP-NH₃ a superfície do catalisador é exposta primeiramente a um gás inerte, em uma determinada temperatura. Após esse período de “limpeza” da amostra é realizada a adsorção da amônia, a uma temperatura constante. A amostra é então aquecida de forma controlada para que o gás, neste caso a amônia, seja desorvido. A pressão do gás sobre a superfície é monitorada conforme esta é aquecida. A competição entre as

moléculas que entram na fase gasosa, através da dessorção, e as que deixam pelo bombeamento da câmara experimental cria um espectro de pressão com uma forma característica. ^[9]

As técnicas térmicas descritas vêm sendo empregadas em catalisadores por apresentarem diversas aplicações. O método de Redução à Temperatura Programada permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas do material, analisando a redutibilidade destas espécies. Com essa técnica é possível também verificar interações existentes entre o metal e o suporte. ^[10] Já a Dessorção à Temperatura Programada fornece como resultado as temperaturas em que ocorrem as dessorções do gás amônia, além que a quantidade dessorvida deste composto é proporcional ao número de sítios ácidos do sólido analisado. ^[11]

Os catalisadores de níquel, quando suportados em aluminas, óxidos de terras raras e óxidos de metais alcalinos terrosos vêm sendo amplamente aplicados nas indústrias. ^[12, 13, 14] A utilização do CeO₂, como suporte, vem sendo explorada, pois este é um composto que apresenta potencial para diversas aplicações, entre elas, remoção do NO ^[15], catalisador em tecnologias de célula a combustível ^[16] e sensores de gás ^[17].

Sabe-se também que catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina têm mostrado atividade e seletividade apropriadas para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do etanol. ^[18,19] A reforma a vapor utiliza energia térmica para separar o hidrogênio do carbono dos hidrocarbonetos ou alcoóis, por exemplo, do metano ou metanol, e envolve a reação destes combustíveis com vapor d'água em superfícies catalíticas, para obtenção de hidrogênio. As reações de reforma são endotérmicas e limitadas pelo equilíbrio termodinâmico. ^[20]

O catalisador Cu/Nb₂O₅ apresenta uma alta taxa de conversão para a reforma de vapor e oxidação parcial do etanol. Este catalisador ainda apresenta uma baixa formação de CO, se comparado ao Ni/Al₂O₃, sendo que essa característica pode ser atribuída à forte interação entre o metal e o suporte. ^[21]

Em vista do exposto, este trabalho tem por objetivo compreender as técnicas de análise RTP e DTP-NH₃, pela análise das características de determinados catalisadores, através das técnicas térmicas escolhidas.

1. JUSTIFICATIVA

O desenvolvimento de catalisadores, tanto para melhora de procedimentos já existentes, quanto para novas aplicações, como a eliminação de poluentes, é de extrema importância. Isso pelo fato que esses podem, além de minimizar custos operacionais, permitir um conhecimento mais aprimorado dos mecanismos envolvidos nas reações catalíticas e proporcionar um aumento de produtividade.

A caracterização dos catalisadores auxilia no aprimoramento de sua aplicação, para isso são utilizadas técnicas de análise das características texturais, que irão contribuir para o conhecimento sobre as propriedades ácidas dos catalisadores, como no caso da técnica de dessorção à temperatura programada, sendo fundamental para compreender e comparar aos testes catalíticos em relação aos produtos formados através de sítios ácidos e pela técnica de RTP, onde é possível estabelecer a temperatura ideal para a ativação catalítica.

2. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Compreender as técnicas de análise de Redução a Temperatura Programada e Dessorção a Temperatura Programada de Amônia, verificando suas aplicações na área de catálise.

3.2 Objetivos Específicos

- Preparar e tratar os suportes que serão utilizados.
- Sintetizar os catalisadores de níquel com os suportes, através do método de impregnação úmida.
- Verificar as temperaturas máximas de redução, importantes para ativação catalítica, utilizando a técnica de Redução à Temperatura Programada (RTP).
- Quantificar o consumo de H₂ para cada catalisador pela técnica de RTP.
- Determinar as faixas de temperatura da dessorção de amônia.
- Compreender as propriedades ácidas dos catalisadores, através das análises por Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP – NH₃).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Catalisadores

Catalisadores são substâncias que modificam a velocidade de uma reação. Esses participarão do mecanismo da reação química fazendo com que a energia de ativação necessária seja reduzida e, conseqüentemente, a constante de velocidade aumentada. [22, 23, 24] Esses compostos não são consumidos durante as reações e deveriam ser encontrados sem nenhuma alteração nos finais destas, mas observações experimentais mostram que os catalisadores sofrem lentas transformações a cada utilização, o que acaba gerando uma redução na sua atividade catalítica. [25]

Ao se desenvolver um catalisador já se tem em vista melhorar uma reação específica, com isso essa substância deve apresentar algumas propriedades principais, como: atividade, seletividade e estabilidade. [14, 26] A atividade é uma característica que fará com que a velocidade da reação seja aumentada, ou seja, gera-se a mesma quantidade de produtos em um menor tempo. A propriedade que favorece a formação de um determinado produto é a seletividade, sendo que esta característica ainda reduz a formação de produtos secundários. A estabilidade está relacionada com a capacidade do catalisador em manter suas qualidades, ou seja, quanto tempo este poderá ser utilizado em processos industriais. [16, 18] Através das técnicas escolhidas, RTP e DTP-NH₃, não é possível inferir sobre a estabilidade, para isso seria necessária a realização de diversos testes de reformas catalíticas com a mesma amostra de catalisador e verificar se seu comportamento frente a reação permanecerá o mesmo, dessa forma permanecendo, é dito que o catalisador possui estabilidade catalítica e em seguida, torna-se complementar, uma caracterização de sua superfície para verificar se ocorreu ou não a deposição de carbono nos sítios ativos.

Catalisadores de níquel vêm sendo amplamente estudados, pois apresentam uma boa estabilidade e atividade, principalmente na reforma a vapor do metano e, em comparação com os metais nobres utilizados, como a

platina, possui um custo inferior e uma maior disponibilidade. [27, 28] Porém, esses são desativados facilmente devido ao coqueamento, que consiste na deposição de carbono nos sítios ativos. Essa condição desfavorável estimula o desenvolvimento de catalisadores que apresentem tanto a atividade quanto a seletividade aprimoradas, para evitar a formação de carbono, aumentando assim a vida útil desses compostos. [21, 29]

Modificar a fase ativa dos catalisadores, com a adição de diferentes promotores, tem sido uma das alternativas para obtenção de catalisadores mais resistentes ao coqueamento. [30] Um composto de níquel suportado amplamente utilizado em catálise é o Ni/Al₂O₃, pois este apresenta características relevantes para processos industriais, como estabilidade térmica e área específica elevada. [19, 31] Outro suporte utilizado é o óxido de cério, CeO₂, devido sua propriedade redox e a alta capacidade de armazenamento de oxigênio. [32] Além da utilização do Ni/CeO₂ na reforma a vapor de metano, este catalisador possui potenciais usos na área ambiental como na remoção de compostos orgânicos de águas residuais e de poluentes de pós combustão. [25, 33]

Além dos catalisadores tradicionais, catalisadores formados por nanomateriais vêm se mostrando muito eficazes, podendo até superar os comercialmente utilizados. Devido ao tamanho extremamente pequeno, esses catalisadores apresentam uma grande razão entre a área de superfície e o volume. [34]

Catalisadores de Ni-Cu apresentam desempenho satisfatório na produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor de etanol. A análise dos produtos da reação indica que os fortes sítios ácidos são os responsáveis pela reação de desidratação, formando etileno e éter dietílico. Esse fato sugere uma relação direta entre a acidez do suporte utilizado e a eficiência do catalisador [35]. Enquanto os catalisadores de cobre proporcionam a desidrogenação do etanol a acetaldeído [36], os que apresentam níquel favorecem a quebra da ligação C-C e a formação de compostos monocarbônicos. [37]

3.2. Acidez

Sólidos ácidos, como zeólitas, aluminas, metais e óxidos metálicos, vêm sendo bastante utilizados tanto como catalisadores, quanto suporte na catálise heterogênea, sendo que nessa modalidade de catálise o metal do catalisador não é miscível no meio reacional, diferentemente do que ocorre na catálise homogênea. ^[38] Estes sólidos agem como catalisadores devido à coexistência dos diferentes sítios ácidos, os de Brønsted e os de Lewis. ^[16, 39] A utilização destes é mais vantajosa, se comparada a líquidos ácidos, pois apresentam elevadas atividade e seletividade, além de poderem ser utilizados em um maior número de reações. Entre as reações de grande importância industrial, que utilizam esses compostos, estão as reformas catalíticas, o craqueamento e a polimerização. ^[8]

A acidez de um sólido é, na realidade, uma interação de diversos conceitos: força ácida, que corresponde à intensidade da ligação adsorvato-adsorvente; número de sítios ácidos; distribuição destes sítios no sólido e tipos de sítios, sendo que a ocorrência dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis depende das interações de curto alcance, da composição do sólido e da estrutura da superfície deste. ^[8]

3.3. Caracterização

A necessidade de desenvolver novas técnicas de preparação de catalisadores e aprimorar os parâmetros reacionais torna a caracterização destes compostos essencial. Técnicas de caracterização permitem a identificação de inúmeras propriedades, como área superficial, acidez dos sítios ativos e modificações estruturais. ^[40]

Os métodos térmicos de análise têm se mostrado muito úteis na identificação das propriedades catalíticas. Essas técnicas são utilizadas com inúmeros objetivos, incluindo a quantificação dos sítios ativos, o consumo de determinados compostos e alterações superficiais.

3.3.1. Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Redução à Temperatura Programada é aplicada, principalmente na catálise, para a medida do consumo de hidrogênio de um fluxo de gás, o qual é associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura, que ocorre de forma linear. ^[17, 31]

Os perfis de RTP mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura. Com o resultado desta técnica, é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio.

A análise começa com a purificação do fluxo de gás nitrogênio-gás inerte, ou seja, eliminação de qualquer traço de oxigênio e água. Após essa etapa, a temperatura é programada, e a partir do momento que essa temperatura alcança o valor para que a redução se inicie, o consumo de hidrogênio começa e então é medido pelo detector. Cada máximo obtido no perfil representa um processo de redução distinto. ^[30]

Os parâmetros de RTP, a temperatura de redução máxima e o consumo total de H₂, podem sofrer alterações devido a diversas variáveis de operação, incluindo o tamanho das partículas analisadas, a velocidade que a amostra é aquecida, a concentração do gás redutor e a velocidade de fluxo do equipamento. Devido a esses fatores, ao analisar diversos catalisadores, é importante limitar a influência dessas variáveis para que seja possível comparar os resultados, e isso é obtido através da padronização das análises realizadas. ^[40]

3.3.2. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (DTP – NH₃)

O fenômeno onde ocorre a liberação de partículas adsorvidas por uma substância para o meio envolvente é conhecido como dessorção. Quando a adsorção dessas partículas ocorre, essas permanecem na superfície por tempo indeterminado desde que a temperatura seja baixa, porém, quando ocorre um aquecimento, a probabilidade de ocorrer a dessorção aumenta.

Ao realizar técnicas de dessorção térmica tem-se como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorrerá, e para que isso aconteça é necessário um aumento gradual na temperatura. ^[41] Outro objetivo é quantificar a superfície ácida de sólidos, sendo a técnica utilizada com essa

finalidade a Dessorção à Temperatura Programada de Amônia, que é uma das mais importantes devido a sua reprodutibilidade e facilidade. ^[42] Nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte.

A etapa inicial da análise consiste na limpeza da amostra. A função desta etapa é a remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador. Após esta etapa, a amostra, quando necessário, é reduzida para ficar na forma ativada, da mesma forma que a amostra é tratada quando é realizada uma reação catalítica. A segunda parte da técnica é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida a um fluxo do adsorvato. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado. ^[43]

Além da amônia as análises de TPD podem ser realizadas com diferentes gases, entre eles o CO₂, H₂, CH₄ e O₂.

O TPD de CO₂ é realizado com o intuito de verificar a basicidade dos sítios e suas respectivas forças, já a utilização do H₂ é realizada com o propósito de avaliar se há sítios metálicos nas superfícies dos materiais. A técnica realizada com o CH₄ pretende verificar se ocorre ou não a adsorção do metano na superfície do catalisador. Por fim, o TPD de O₂ tem como objetivo verificar a existência de sítios capazes de interagir com esta molécula. ^[44]

A amônia é utilizada como adsorvato devido a sua pequena dimensão, o que favorece o acesso aos microporos. Além disso, pelo fato da adsorção poder ocorrer nas formas de NH₃ e NH₄⁺, identifica tanto os sítios ácidos de Lewis quanto os de Brønsted. ^[8] No entanto, essa técnica permite a diferenciação dos sítios somente em relação à força ácida, não podendo diferenciar entre os sítios de Lewis dos de Brønsted.

4. METODOLOGIA

5.1 Preparo e tratamento dos suportes

A primeira atividade a ser realizada foi o preparo e o tratamento dos suportes. Realizou-se o tratamento do ácido nióbio ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), para que fosse possível obter o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), suporte escolhido para alguns dos catalisadores. O suporte CeO_2 foi calcinado antes de ser utilizado. Para os suportes Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$, não foi realizado nenhum tipo de preparo ou tratamento.

O preparo do ácido nióbio consistiu na lavagem deste com água deionizada, permaneceu na estufa, a 80°C , durante uma noite, e este calcinado a $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ ^[45]. Já o óxido de cério foi calcinado a $300^\circ\text{C}/3\text{h}$. Sendo que esses tratamentos foram realizados com o objetivo de eliminar qualquer resíduo de água e de outros compostos indesejados.

5.2 Síntese dos catalisadores

Após a etapa de tratamento do suporte, foi realizado o preparo dos catalisadores, utilizando-se a técnica de impregnação úmida, com teor de Ni igual a 8% e 92% de suporte. Para os três catalisadores bimetálicos variou-se a ordem de impregnação, com um teor de cada metal igual a 5%.

A impregnação úmida é um método simples de realizar e apresenta grande eficácia para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. ^[46] Além disso, no caso dos catalisadores preparados por esse método, o suporte irá transmitir sua morfologia, sua textura e sua resistência mecânica para o catalisador, além de promover a área superficial específica deste. ^[47]

Para preparar os catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$ e Ni/CeO_2 foram utilizados 18,40g de suporte óxido, (óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de alumínio nano ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$), e óxido de cério (CeO_2)), e 7,93g de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para cada um dos compostos, sendo esses os valores necessários para que os teores de metal e de suporte sugeridos fossem respeitados.

Os compostos foram diluídos em uma pequena quantidade de água deionizada e transferidos para um balão de 100 mL. O balão foi acoplado a um rotaevaporador onde submeteu-se a mistura a um aquecimento (80°C) e constante agitação. Após aproximadamente 1 hora a maior parte da água foi

evaporada, e o balão foi colocado na estufa, onde permaneceu em 80°C durante 12 horas.

Já os três catalisadores com a mesma composição bimetálica (Cu-Ni), somente variando a ordem de impregnação, foram preparados com quantidades de maneira que cada um dos metais impregnados representassem 5% da massa total do catalisador, isto é, dos 20 g de cada um dos catalisadores. Portanto, cada um dos metais deveria ser impregnado na quantidade de 1 g. Para realizar a impregnação dos metais, partiu-se de soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A. e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A., que foram adicionadas, levando em conta qual o catalisador que se estava sintetizando, sobre Nb_2O_5 em pó em um balão.

Diluiu-se a mistura do balão em água deionizada a um volume suficiente para a total cobertura do suporte. O balão contendo o material foi acoplado a um rota-evaporador, e após total evaporação da água, foi retirado do balão e colocado em estufa a 180 °C durante uma noite. Nos casos em que ocorreu a impregnação sucessiva, o material foi retirado da estufa e colocado para ser calcinado por 3h a 300°C, e somente então foi realizada a impregnação do segundo material.

Os mesmos foram *pelletizados* e calcinados. Após os tratamentos térmicos esses compostos foram triturados e peneirados, e as partículas finas obtidas foram utilizadas para a caracterização.

Tabela 1- Relação dos catalisadores sintetizados e suas denominações

Catalisador	Denominação
Ni/Al ₂ O ₃	NA
Ni/Al ₂ O _{3nano}	NAN
Ni/CeO ₂	NCe
Cu/Ni/Nb ₂ O ₅ – impregnação simultânea de Cu e Ni	CNNS
Ni-Cu/Nb ₂ O ₅ – impregnação 1º Cu, 2º Ni	NCN
Cu-Ni/Nb ₂ O ₅ – impregnação 1º Ni, 2º Cu	CNN

Os três primeiros materiais, Ni/Al₂O₃, Ni/Al₂O_{3nano} e Ni/CeO₂, são comumente utilizados como catalisadores das reações de reforma a vapor de metano, enquanto os materiais bimetálicos suportados em pentóxido de nióbio são normalmente utilizados na reforma de etanol.

5.3 Caracterização dos catalisadores

5.3.1 Redução à Temperatura Programada

Terminado o preparo, os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Redução a Temperatura Programa (RTP) e Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (DTP-NH₃). As análises dos catalisadores foram realizadas pelo equipamento ChemBET TPR/TPD Chemisorption Analyzer da Quantachrome Instruments.

Na caracterização por RTP, 200 mg da amostra sólida foram inseridos dentro de um porta amostra tubular de quartzo e mantidos dentro de um forno, que é equipado com um sistema de programação de aquecimento. Nesse equipamento são utilizadas duas fontes de gás, sendo uma de nitrogênio, e a outra uma mistura de hidrogênio com nitrogênio (5% H₂/N₂), sendo que a última é usada como agente redutor, permitindo assim a detecção do consumo de hidrogênio.

Um fluxo de nitrogênio de 80 mL/min foi iniciado, após inserção do catalisador, e a amostra a ser analisada foi então aquecida à 150°C, por uma hora, visando a limpeza da amostra. O sistema foi resfriado a uma temperatura de 25°C, a 10°C /min. A amostra foi exposta a um fluxo de gás nitrogênio durante 10 minutos. O catalisador foi aquecido à 1100°C à 10°C/min sob fluxo de uma mistura de 5% de H₂/N₂ de vazão igual a 80 mL/min, onde foi registrada a medida de consumo de hidrogênio, ou seja, o RTP foi realizado através dos detectores de termo condutividade (DTC).

5.3.2 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

A fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nas amostras utilizou-se a técnica de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia, que permite a obtenção de resultados satisfatórios através de análises simples e reprodutíveis.

Na caracterização por DTP-NH₃, a mesma quantidade de amostra (200 mg de catalisador), foi primeiramente submetida a uma redução a temperatura programada, através do mesmo procedimento descrito anteriormente para a análise de RTP, porém a temperatura máxima neste caso foi 500°C com o objetivo de reduzir a amostra da mesma forma que na ativação da amostra que é realizado em um teste catalítico.

Após a redução do metal presente na amostra, inicia-se o procedimento para a adsorção de NH_3 . No equipamento também estão disponíveis duas fontes de gás, sendo uma de gás inerte, o N_2 , e a outra de adsorvato, a amônia, diluído em gás nitrogênio (5% NH_3/N_2).

O catalisador na forma ativa (reduzida) foi analisado por DTP- NH_3 . Para isso foi iniciado um fluxo de gás nitrogênio de 80 mL/min e a amostra foi aquecida até 100°C com velocidade de 10°C/min, novamente com o objetivo de limpar este material. Posteriormente, a amostra foi colocada em contato com gás amônia diluída, com uma vazão igual a 80 mL/min, durante 30 minutos, em temperatura de 100°C. Em seguida foi passado um fluxo de N_2 , ainda em 100°C, durante 1 hora, e o material que não foi adsorvido ou fisissorvido fosse retirado da amostra. Realizou-se um novo aquecimento até 700°C, com uma velocidade de 10°C/min, onde foi registrado o DTP- NH_3 .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Redução à Temperatura Programada

A RTP é aplicada, no caso da catálise, para a medida do consumo de hidrogênio, o qual é função da temperatura. Através dos resultados, é possível verificar a temperatura máxima de redução do material, além do consumo total de hidrogênio.

Primeiramente foram realizados os perfis de Redução à Temperatura Programada dos suportes utilizados (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$ e CeO_2), pois com esses resultados é possível verificar, quando comparados aos perfis dos catalisadores, se somente o metal está reduzindo ou se existe alguma influência do suporte utilizado. Esses estão representados na figura 2, sendo esses perfis representados separadamente no Apêndice A.

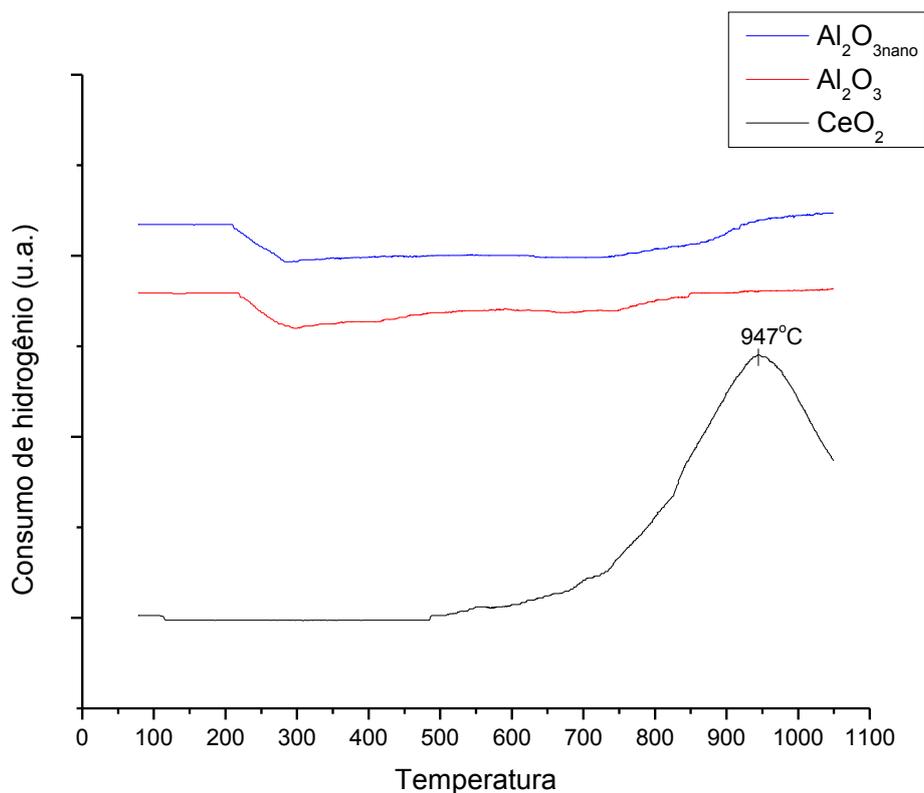
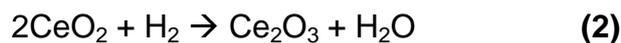


Figura 2 - Perfis de Redução à Temperatura Programada dos Suportes: $\text{Al}_2\text{O}_{3\text{nano}}$; Al_2O_3 e CeO_2 .

Como era mesmo esperado, os perfis de RTP dos óxidos de alumínio não apresentaram picos de redução na faixa de temperatura utilizada para as análises de RTP deste trabalho, já que as temperaturas para redução deste composto ^[48] são superiores as atingidas pelo equipamento ^[49]. Já no perfil do suporte CeO₂, verificou-se a redução deste a Ce₂O₃, conforme a reação 2:



Na Figura 3 estão representados os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores Ni/CeO₂, Ni/Al₂O_{3nano} e Ni/Al₂O₃, com suas respectivas temperaturas máximas de redução.

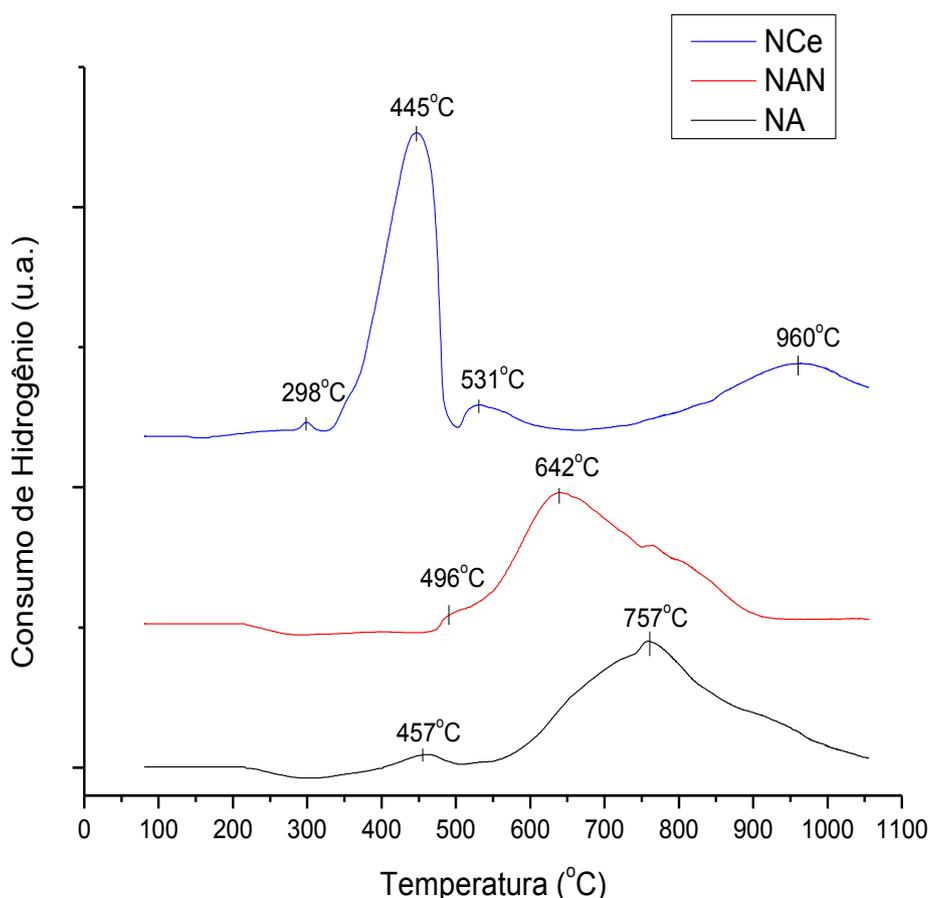


Figura 3 - Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores: Ni/CeO₂ (NCe); Ni/Al₂O_{3nano} (NAN) e Ni/Al₂O₃ (NA).

Com a análise dos perfis dos catalisadores e dos suportes foi possível observar a redução do níquel, metal utilizado para esses catalisadores, através do consumo de hidrogênio. Para o Ni/Al₂O₃ essa redução teve início a uma temperatura de 400°C e finalizou a aproximadamente 1000°C, enquanto para o Ni/Al₂O_{3nano} a redução iniciou em 450°C e terminou em 900°C.

Para o catalisador NAN, os dois valores de consumo máximo de H₂ foram verificados nas temperaturas de 496°C e 642°C. Enquanto para o NA os valores máximos foram encontrados nas temperaturas de 457°C e 757°C.

A presença de mais que um pico de temperatura de consumo máximo de hidrogênio nesses perfis, onde o suporte é a alumina, ocorreu devido ao fato de uma parte deste metal estar mais exposta, ou seja, mais acessível a essa redução e o restante do metal apresentar uma maior interação com o suporte, sendo assim possui uma acessibilidade menor ao H₂ e reduz numa temperatura mais elevada. ^[15]

O deslocamento do pico, ou seja, a variação na temperatura máxima de redução, entre os catalisadores suportados em alumina, pode ser justificado pela diferença nos tamanhos das partículas e, conseqüentemente, pela diferente interação que o metal tem com cada suporte.

Já no perfil do Ni/CeO₂ foram observados quatro picos de redução em 298 °C, 445°C, 531°C e 960°C. O primeiro pico observado não foi atribuído a redução de nenhum dos compostos presentes no catalisador, pois não foi possível identificá-lo, sendo necessários outros estudos e caracterização para sua identificação. O consumo de hidrogênio a baixa temperatura, referente ao segundo pico observado, corresponde à redução das partículas livres do óxido de níquel (NiO). Já o terceiro pico representa a redução das partículas de NiO com uma forte interação com o suporte. O último pico é característico da redução do CeO₂ a Ce₂O₃. ^[50]

Como na reforma catalítica a ativação atinge no máximo uma temperatura de, em média, 500°C, a redução do óxido de cério não ocorre, ou seja, esta redução não influencia na reação de reforma a vapor de metano.

Após a realização de todas essas medidas foi possível determinar o consumo real de H₂ por cada catalisador. Para realizar esse cálculo utilizou-se o padrão de CuO. A reação 3, que demonstra a redução do Cu²⁺ a Cu⁰, permite

observar de que para a redução de um mol de CuO é necessário um mol de H₂.

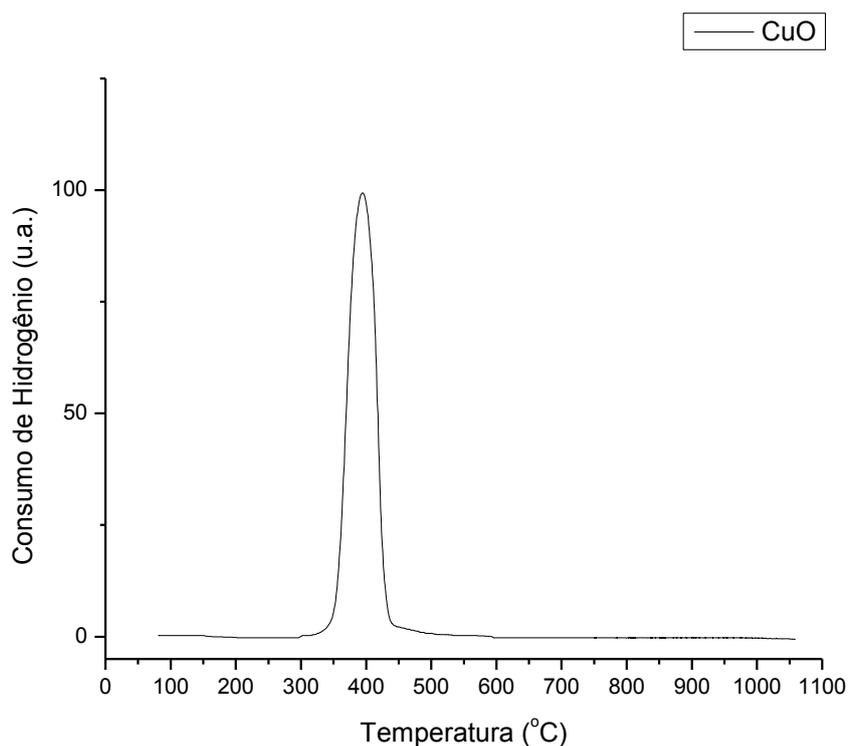
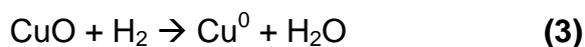


Figura 4 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do CuO.

A área obtida através do perfil de CuO foi de 5513,33 u.a. para uma massa de 10mg de CuO, indicando assim a presença de $1,254 \times 10^{-4}$ mol de CuO e, de acordo com a estequiometria da reação, $1,254 \times 10^{-4}$ mol de H₂. Com a área total calculada para cada catalisador e os dados do padrão, calculou-se o consumo de hidrogênio na redução do metal. Para isso, utilizou-se a seguinte equação ^[51]:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A \times n}{A_p}$$

Onde: N_{H_2} é a quantidade de hidrogênio, em mol, consumido para redução; A é a área total obtida; n é a quantidade de matéria de hidrogênio consumido na redução do padrão CuO; e A_p é a área total obtida na redução do padrão.

Tabela 2- Dados obtidos através dos perfis de RTP dos catalisadores.

	Ni/Al₂O₃	Ni/Al₂O_{3nano}	Ni/CeO₂
Área total obtida (u.a.)	7479,86	9510,21	16065,51
Quantidade de matéria de Ni em 200mg (10⁻⁴ mol)	2,73	2,73	2,73
Quantidade de matéria de H₂ teórico (10⁻⁴ mol)	2,73	2,73	2,73
Quantidade de matéria de H₂ consumido (10⁻⁴ mol)	1,7	2,16	2,18
Redutibilidade (%)	62,2	79	80

Para o catalisador Ni/CeO₂ foi necessário descontar a área obtida no RTP do suporte CeO₂, sendo essa de 6461,45, para que assim somente a redução do níquel fosse levada em consideração. Para os catalisadores suportados em alumina não foi necessário esse procedimento, já que o óxido de alumínio não reduz nas temperaturas utilizadas para o experimento [48], sendo assim, somente a redução do níquel foi registrada durante os RTPs.

Nesses cálculos, que estão representados no Apêndice B, foi levado em consideração que a massa de níquel é aproximadamente 0,016g em cada composto, valor que corresponde a 8% da massa total do catalisador. Com a massa do níquel no composto e a massa molar desse metal, foi possível obter a quantidade de matéria de H₂ teórico a ser consumido durante a análise. Tendo esse valor e a quantidade de matéria de H₂ consumido realmente em cada redução, foi calculada a redutibilidade de cada composto analisado.

Verificou-se um maior consumo de hidrogênio no catalisador de níquel suportado em cério, logo uma maior redutibilidade. Entre os catalisadores

suportados em alumina, o composto nanoestruturado apresentou um maior consumo de hidrogênio. Essa diferença pode ser justificada pela diferença no tamanho das partículas de cada material.

5.2. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

Para a análise de acidez dos catalisadores foi escolhida a molécula de amônia devido à sua forte basicidade e ao seu pequeno tamanho molecular, que permite a detecção de sítios ácidos localizados em estreitos poros dos catalisadores.

Como resultado desta técnica, são obtidos perfis que fornecem as temperaturas de dessorção do gás e a quantidade de amônia dessorvida para cada amostra analisada. Baseando-se no espectro dessa técnica, a região abaixo de 400 °C é denominada de baixa temperatura, onde estão presentes os sítios ácidos fracos, enquanto a região acima desse valor conhecida como região de alta temperatura, onde se encontram os sítios ácidos fortes. ^[8]

Os perfis de DTP-NH₃ dos três catalisadores estão representados na Figura 5 e os valores obtidos para as áreas das curvas e as faixas de temperaturas nas quais ocorreram as dessorções da amônia encontram-se na Tabela 3.

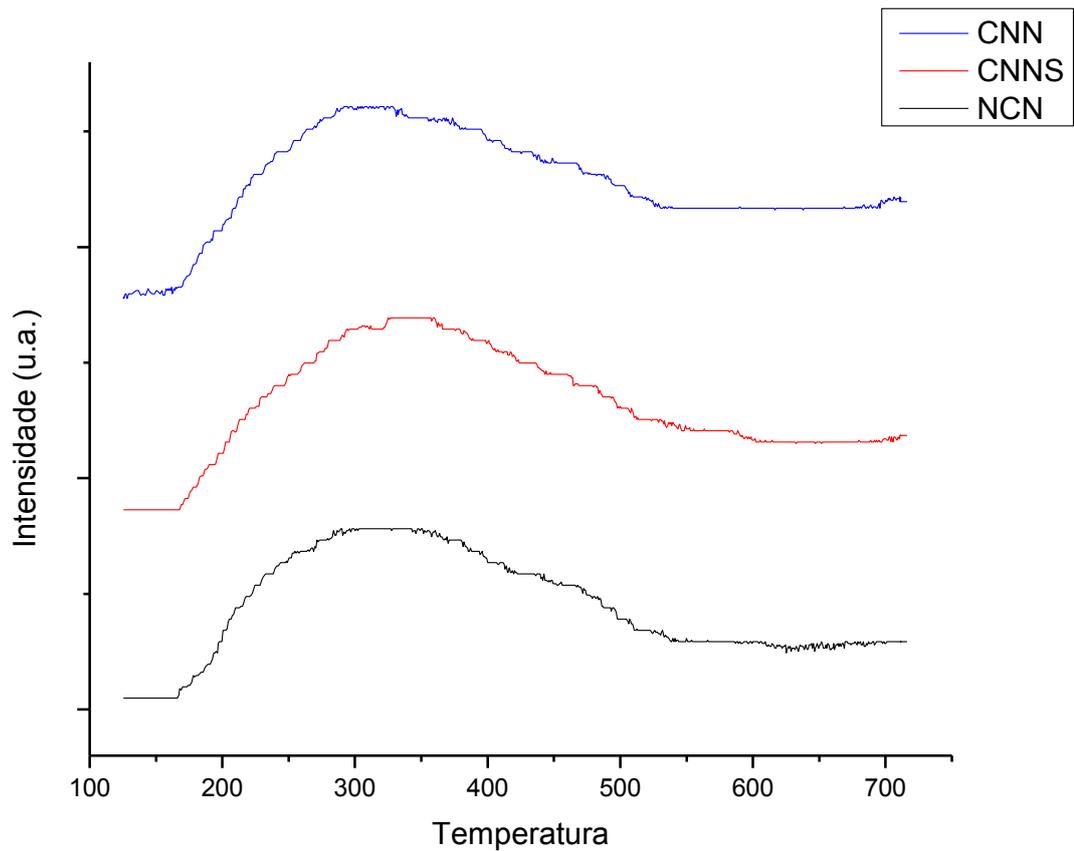


Figura 5 – Perfis de Dessorção à Temperatura Programa de Amônia dos catalisadores: Cu-Ni/Nb₂O₅ (CNN); Cu/Ni/Nb₂O₅ (CNNS) e Ni-Cu/Nb₂O₅ (NCN).

Tabela 3 - Resultados obtidos com o método de Dessorção à Temperatura Programada da amônia para os catalisadores.

Catalisador	mmol de NH ₃ /g _{cat}	Faixas de Temperatura (°C)
Cu-Ni/Nb₂O₅ – impregnação 1º Ni, 2º Cu	1,133964 x 10 ⁻²	170 - 540
Cu/Ni/Nb₂O₅ – impregnação simultânea de Cu e Ni	1,325162 x 10 ⁻²	170 - 580
Ni-Cu/Nb₂O₅ – impregnação 1º Cu, 2º Ni	1,067632 x 10 ⁻²	170 - 550

Os três perfis de Dessorção à Temperatura Programada dos catalisadores são caracterizados por baixas dessorções de amônia, que se iniciaram em 170°C e apresentaram términos em temperaturas próximas de 550°C. A maioria dos sítios ácidos observados para esses materiais se encontraram na região de baixa temperatura, sendo esses atribuídos aos sítios ácidos fracos. A presença de um pico largo de dessorção de NH₃ pode ser atribuída ao suporte Nb₂O₅ que apresenta sítios ácidos com diferentes forças, tanto fracos quanto fortes. [52]

A ordem de impregnação não alterou a faixa de temperatura onde a dessorção da amônia ocorre, já que os três catalisadores apresentaram faixas de temperaturas similares. Porém, apesar da semelhança dos perfis, os valores encontrados evidenciaram que a ordem de impregnação dos metais no suporte catalítico influenciou a acidez da superfície, já que a quantidade de amônia dessorvida para cada um desses catalisadores foi diferente, sendo que o catalisador CNNS apresentou a maior quantidade de sítios ácidos e o catalisador NCN a menor quantidade.

6. CONCLUSÕES

A partir da análise e discussão realizada no presente trabalho, pode-se obter diversas conclusões, tanto quanto à ordem utilizada para síntese dos catalisadores, quanto em relação às técnicas utilizadas.

Com os ensaios de Redução à Temperatura Programada foi possível obter a temperatura onde ocorre a máxima redução do metal utilizado, além de concluir que os picos de redução observados são referentes ao óxido de níquel, NiO. Os picos que ocorrem a menores temperaturas foram atribuídos ao NiO, que interagiu superficialmente com o suporte, enquanto os obtidos em altas temperaturas interagiram fortemente com o óxido utilizado.

Em relação aos catalisadores de Ni suportados em alumina, foi observado um deslocamento do pico do Ni do catalisador preparado com o suporte de alumina nanoestruturada, para temperaturas inferiores, sendo que esse pode ser justificado pela diferença do tamanho das partículas que resulta em uma diferente interação entre os componentes do catalisador. Já para o catalisador suportado em óxido de cério, observou-se a redução de ambos os óxidos, o que resultou em um terceiro pico referente somente ao surgimento do Ce_2O_3 .^[50]

Com a quantificação dos RTPs, verificou-se o maior consumo de hidrogênio no Ni/CeO₂, e entre os catalisadores suportados em alumina, o nanoestruturado apresentou um consumo maior.

Com os resultados experimentais obtidos através do RTPs, é possível determinar as condições ideais, em relação à temperatura, que serão utilizadas na reforma catalítica do metano.

As análises de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia permitiram a quantificação da acidez de cada catalisador e a obtenção das temperaturas de dessorção. Os espectros mostraram que a ordem de impregnação dos metais utilizados interfere na acidez total desses materiais, já que esses apresentaram valores diferenciados. Porém, essa ordem não influenciou nas temperaturas, já que essas permaneceram na mesma faixa, de 170°C a em média 550°C.

Tendo esses resultados, é possível encontrar a melhor temperatura para realizar a reforma do etanol, assim favorecendo a formação do hidrogênio e não de produtos secundários indesejáveis.

A realização deste trabalho permitiu a compreensão das técnicas térmicas utilizadas para caracterização dos catalisadores, além de auxiliar no entendimento das características dos materiais analisados e suas aplicações na área de catálise.

7. APÊNDICES

8.1 APÊNDICE A

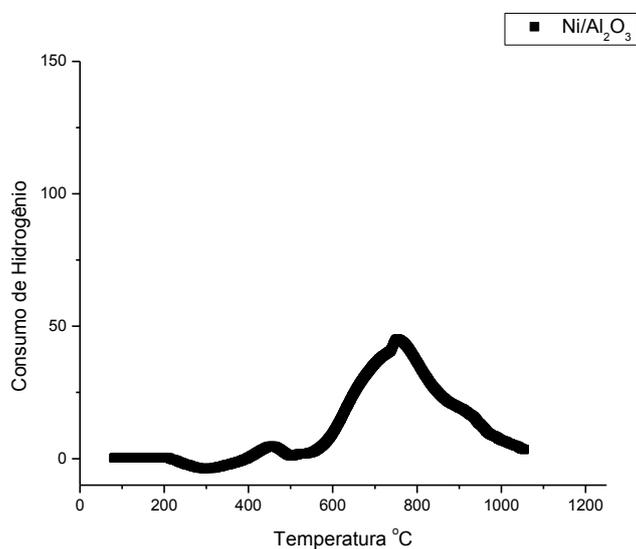


Figura 6 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador Ni/Al₂O₃.

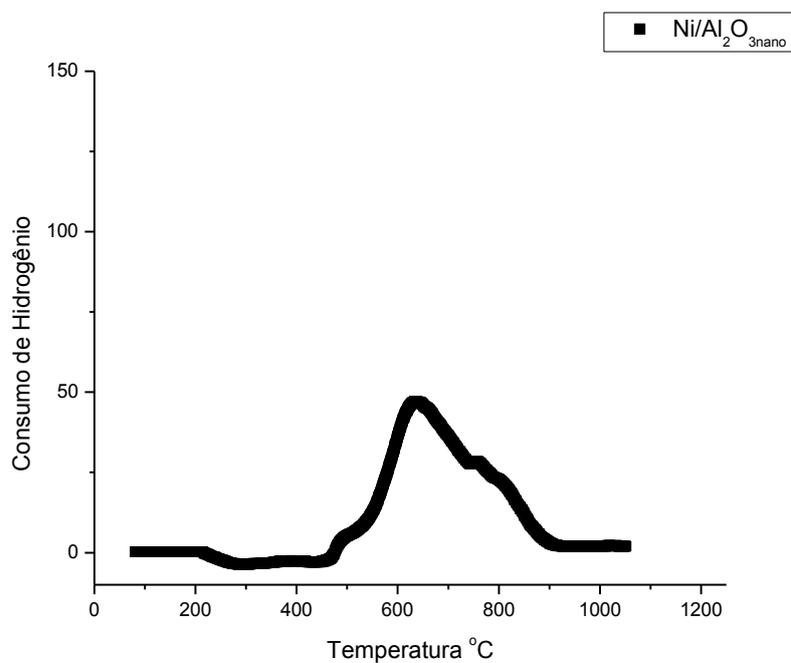


Figura 7 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador Ni/Al₂O_{3nano}.

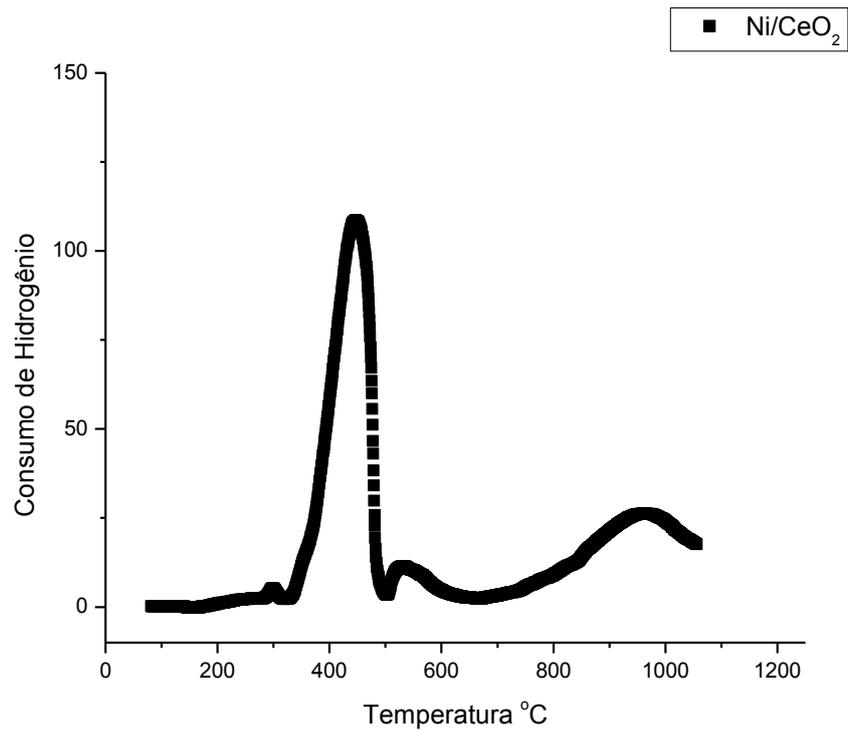


Figura 8 – Perfil de Redução à Temperatura Programada do catalisador Ni/CeO₂

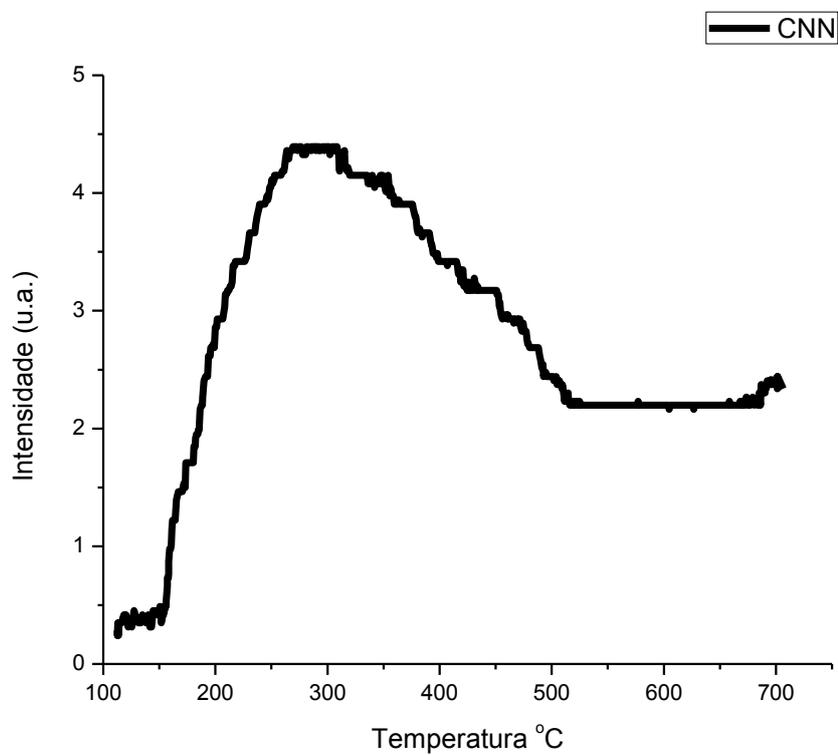


Figura 9 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador CNN.

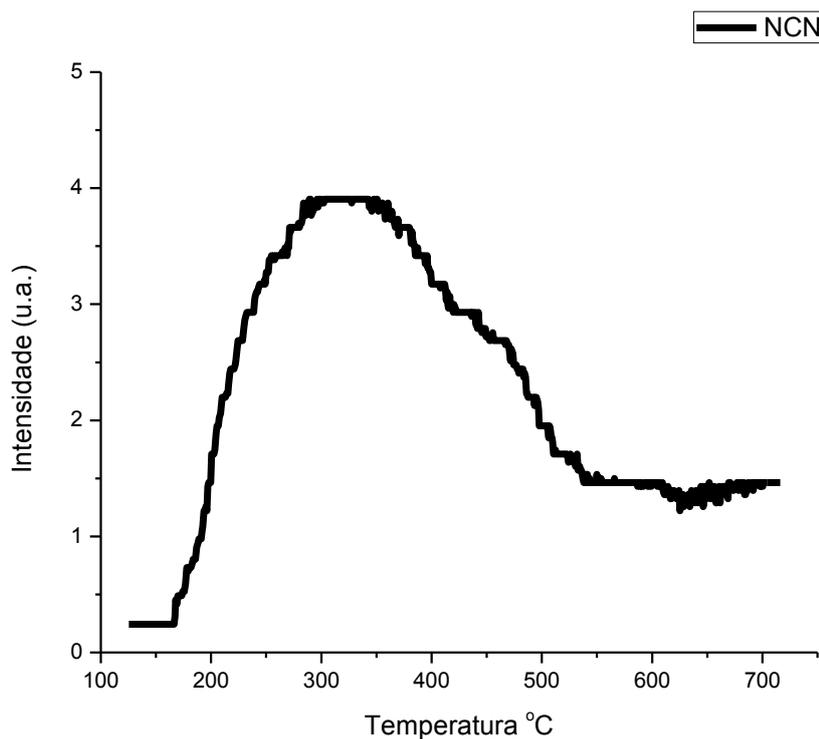


Figura 10 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador NCN.

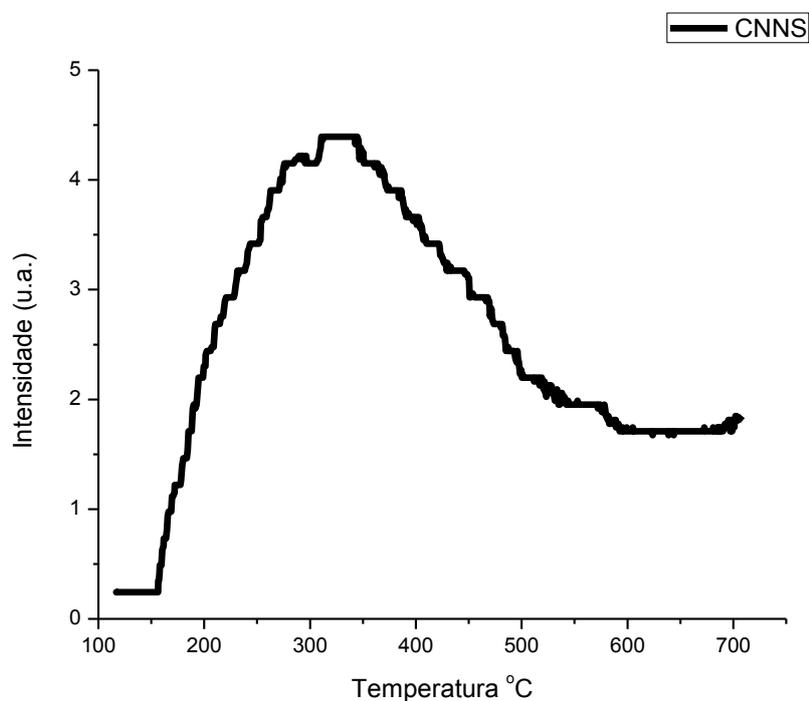


Figura 11 – Perfil de Dessorção à Temperatura Programada de Amônia do catalisador CNNS.

8.2 APÊNDICE B

Para a determinação do consumo de H₂ nos perfis de RTP foi utilizado o padrão de CuO. Através da reação 3 verificou-se que é necessário um mol de H₂ para promover a redução de um mol de Cu²⁺ a Cu⁰. A área do perfil do óxido de cobre foi de 5513,3314 u.a., sabendo que a massa molar desse óxido é 79,75 g/mol e que a massa de CuO utilizada foi de 10 mg, é possível determinar a quantidade de matéria de H₂ necessária para reduzir a amostra.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de CuO} &- 79,75 \\ x &- 0,01 \text{ g} \\ x &= 1,254 \times 10^{-4} \text{ mols de CuO.} \end{aligned}$$

Com esses dados e utilizando a área total encontrada para cada catalisador, calculou-se a quantidade de H₂ consumido através da equação:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{A \times n}{A_p}$$

O cálculo para determinação do consumo teórico de H₂ foi baseado nas estequiometrias das reações dos óxidos. Com todos os resultados foi possível determinar a redutibilidade da amostra analisada.

Para o catalisador Ni/Al₂O₃:

Área = 7479,8567 u.a.

$$N_{\text{H}_2} = \frac{(7479,8567) \times (1,254 \times 10^{-4})}{5513,3314} = 1,7013 \times 10^{-4} \text{ mols de H}_2$$

Massa de catalisador = 200,8 mg

Massa de Ni no catalisador = 16,06 mg

1 mol de Ni – 58,6934g

Y – 0,01606 g

$$Y = 2,7369 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$2,7369 \times 10^{-4} \text{ mols} - 100\%$$

$$1,7013 \times 10^{-4} \text{ mols} - z$$

$$Z = 62,16\% \text{ de redutibilidade}$$

Para o catalisador Ni/Al₂O₃nano:

Área = 9510,2082 u.a.

$$\text{NH}_2 = \frac{(9510,2082) \times (1,254 \times 10^{-4})}{5513,3314} = 2,16308 \times 10^{-4} \text{ mols de H}_2$$

Massa de catalisador = 200,8 mg

Massa de Ni no catalisador = 16,06 mg

$$1 \text{ mol de Ni} - 58,6934 \text{ g}$$

$$Y - 0,01606 \text{ g}$$

$$Y = 2,7369 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

$$2,7369 \times 10^{-4} \text{ mols} - 100\%$$

$$2,16308 \times 10^{-4} \text{ mols} - z$$

$$Z = 79,03\% \text{ de redutibilidade}$$

Para o catalisador Ni/CeO₂:

Área = 16065,5066 u.a.

Área do suporte = 6461,451

$$\text{NH}_2 = \frac{(9604,0556) \times (1,254 \times 10^{-4})}{5513,3314} = 2,1844 \times 10^{-4} \text{ mols de H}_2$$

Massa de catalisador = 200,6 mg

Massa de Ni no catalisador = 16,05 mg

1 mol de Ni – 58,6934g

Y – 0,01605 g

Y = $2,7342 \times 10^{-4}$ mols

$2,7342 \times 10^{-4}$ mols – 100%

$2,1844 \times 10^{-4}$ mols – z

Z = 79,89% de redutibilidade

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ REICHE, M. A.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A.; **Characterization by temperature programmed reduction**. Catalysis Today 56, 2000.
- ² HEIDEBRECHT, P.; GALVITA, V.; SUNDMACHER, K.; **An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data**. Chemical Engineering Science 63, 2008.
- ³ HOANG, D. L.; LIESKE, H.; **Temperature-programmed reduction study of chromium oxide supported on zirconia and lanthana-zirconia**. Thermochemica Acta 345, 2000.
- ⁴ CHOUDHURY, M. B. I.; AHMED, S.; SHALABI, M. A. INUI, T.; **Characterization of multi-component methanation catalysts by temperature-programmed reduction method to develop novel type methanation catalyst**. Chemical Engineering Department, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran 32161, Saudi Arabia.
- ⁵ SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; **Interações hiperfinas em catalisadores metálicos**. Química Nova, Volume 28, número 3, 2005.
- ⁶ KANERVO, J. M.; KESKITALO, T. J.; SLIOOR, R. I.; KRAUSE, A. O. I.; **Temperature-programmed desorption as a tool to extract quantitative kinetic or energetic information for porous catalysts**. Journal of Catalysis 238, 2006.
- ⁷ LIU, L.; ZHAO, L.; SUN, H.; **Simulation of NH₃ Temperature-programmed Desorption Curves using an ab Initio Force Field**. Journal of Physical Chemistry, C. 2009, 113.
- ⁸ MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.; **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Química Nova, Vol. 32, Número 2, 2009.
- ⁹ ELLIOT, J. A. W.; WARD, C. A.; **Temperature programmed desorption: A statistical rate theory approach**. J. Chem. Phys., Vol. 106, No. 13, 1997.
- ¹⁰ SANTOS, D. C. R. M.; **Caracterização de catalisadores de reforma de metano com vapor**. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2002.
- ¹¹ PEREIRA, M. S. C.; **Caracterização de catalisadores usados na oleoquímica**. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2010.
- ¹² VELU, S.; GANGWAL, S. K.; **Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption**. Solid State Ionics 177, 2006.

-
- ¹³ BOROWECKI, T., GOLEBIOWSKI, A., STASINSKA, B., **Effects of Small MoO₃ Additions on the Proprieties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons.** Applied Catalysis, 153, 1997.
- ¹⁴ DEMICHELI, M.; DUPREZ, D. BARBIER, J.; FERRETI, O.; PONZI, E.; **Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation.** Journal of Catalysis, 145, 1994.
- ¹⁵ DiMONTE, R.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M.; KASPAR, J. , **Oxygen storage and catalytic NO removal promoted by CeO₂-containing mixed oxides.** J. Alloys Compd. 277, 1998.
- ¹⁶ WANG, S. Z.; TATSUMI, I.; **Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sm³⁺ doped CeO₂.** Acta Phys.-Chim. Sin. 19, 9, 2003.
- ¹⁷ GARZON, F. H.; MUKUNDAN, R.; BROSHA, E. L.; **Solid-state mixed potential gas sensor: theory, experiments and challenges,** Solid State Ionics 136/ 137, 2000.
- ¹⁸ FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C.; **Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts.** Journal of Power Sources, 145, 2005.
- ¹⁹ VELU, S.; SUZUKI, K.; VIJAYARAJ, M.; BARMAN, S.; GOPINATH, C.S.; **In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol.** Applied Catalysis B: Environmental 55, 2005.
- ²⁰ 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 (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- ²¹ GUARIDO, C. E. M.; CESAR, D. V.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M.; **Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst.** Catalysis Today, 142, 2009.
- ²² DIAS, C. S.; **Estudo computacional da relevância do substrato na cinética de reacções catalíticas heterogêneas.** Dissertação (Mestrado em Física). Escola de Ciências, Universidade do Minho, 2007.
- ²³ SOUZA, A. A.; FARIAS, R. F.; **Cinética Química: teoria e prática.** Campinas, SP: Editora Átomo, 2008.
- ²⁴ SILVA, J. B.; NONO, M. C. A.; RODRIGUES, J. A. J.; **Caracterização de materiais catalíticos.** São José dos Campos, 2008. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

-
- ²⁵ FADONI, M.; LUCARELLI, L.; **Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorptions for the characterization of heterogeneous catalysts- theoretical aspects, instrumentation and applications.** 1999.
- ²⁶ OLIVEIRA, N. A.; **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2008.
- ²⁷ RESENDE, K. A.; DANTAS, S. C.; HORI, C. E.; **Caracterização de catalisadores de níquel para a reforma de etanol.** VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Iniciação Científica. Uberlândia, 2009.
- ²⁸ BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E.; **Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane.** International Journal of Hydrogen Energy, 35, 2010.
- ²⁹ KANG, K.; KIM, H.; SHIM, I.; KWAK, H.; **Catalytic test of supported Ni catalyst with core/Shell structure for dry reforming of methane.** Fuel Processing Technology, 92, 2011.
- ³⁰ VASCONCELOS, N.; **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia.** Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2006.
- ³¹ ROSENO, K. T. C.; **Estudo dos catalisadores paládio/zircônia sulfatada e paládio/alumina sulfatada na redução do NO_x com metano e etanol.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ³² PENGPNICH, S.; MEEYOO, V.; RIRKSOMBOON, T.; BUNYAKIAT, K.; **Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis.** Applied Catalysis A: General 234, 2002.
- ³³ TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G.; **The utilization of ceria in industrial catalysis.** Catalysis Today, Volume 50, 1999.
- ³⁴ ROLNITZKY, J.; **Catalysts at the Nanoscale.** Course “Nanotechnology and Society” (Science and Technology Studies, Section 84405, by C. Tahan) – University of Wisconsin-Madison, 2005.
- ³⁵ FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; **“Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials”** - International Journal of Hydrogen Energy, 34, 2009.

-
- ³⁶ HOMS, N.; LLORCA, J.; DE LA PISCINA, P. R.; “**Low-temperature steam reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO supported cobalt-based catalysts**” *Catalysis Today*, 116, 2006.
- ³⁷ MARIÑO, F.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M.; “**Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/g-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni**”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 2001.
- ³⁸ BRAGA, A. H.; **Nanocatalisadores de níquel para reações de reforma a vapor do metano e etanol: síntese, caracterização e aplicações.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica). Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, 2009.
- ³⁹ BRUNNER, E.; **Characterization of solid acids by spectroscopy.** *Catalysis Today*, 38, 1997.
- ⁴⁰ FORNI, L.; VATTI, F. P.; ORTOLEVA, E.; **Temperature-programmed desorption-diffusion of ammonia in molecular sieves V. ZSM-5 zeolite.** *Microporous Materials* 3, 1995.
- ⁴¹ BARRETO, A. M. F.; **Implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Física). Faculdade de Ciências e tecnologia da Universidade de Lisboa, Lisboa, 2011.
- ⁴² JUNIOR, J. B. P.; **Um estudo das propriedades superficiais de MoO₃/VO_x/Nb₂O₅ mediante a reação de decomposição do isopropanol.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.
- ⁴³ MOURA, L. F.; **Acidez de Catalisadores por TPD de Amônia.** In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes, São Carlos, 2001.
- ⁴⁴ GONÇALVES, R. L. P.; **Estudo cinético-mecânico com moléculas marcadas (isótopos) do acoplamento oxidativo do metano.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- ⁴⁵ FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; **Estudo da interação de cobre com os suportes ZnO, TiO e Nb₂O₅ e efeitos sobre a reação de reforma do metanol.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.
- ⁴⁶ JIANG; S. P.; **A review of wet impregnation – An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells.** *Materials Science and Engineering A*, 418, 2006.

-
- ⁴⁷ JORRÍN, M. M.; **Hidrogenólise seletiva do glicerol em catalisadores de rutênio suportado em nióbio, sílica e alumina.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010.
- ⁴⁸ OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; **Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio.** Química Nova, 26, número 2, 2003.
- ⁴⁹ QUANTACHROME INSTRUMENTS. **Automatic Chemisorption Analyzer ChemBet Pulsar TPR/TPD.** Quantachrome Corporation 07118-P Ver.D 0211, 2008.
- ⁵⁰ RIBEIRO, V. M.; NETO, R. C. R.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B.; **Catalisadores de Ni suportados para produção de H₂ a partir da reforma do ácido acético.** In: 16° CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.
- ⁵¹ ABREU, A. J.; **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono do metano.** Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.
- ⁵² PAIVA JR, J. B.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A.; RODRIGUES, J. A. J.; CORTEZ, G. G.; **Influência da adição de MoO₃ sobre catalisadores VO_x/Nb₂O₅: Caracterização das propriedades ácidas mediante a reação de decomposição do isopropanol e DTP-NH₃.** In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2006.