

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Modelagem cinética da redução à temperatura programada de
catalisadores metálicos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

KAREN ALINE VALTER FLORES

PORTO ALEGRE, RS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KAREN ALINE VALTER FLORES

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schwaab

PORTO ALEGRE, RS

2018

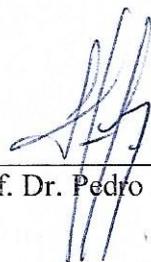
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **Modelagem cinética da redução à temperatura programada de catalisadores metálicos**, elaborada por Karen Aline Valter Flores como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão examinadora:



Prof. Dr. André Luis Alberton



Prof. Dr. Pedro Juarez Melo



Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Nunca desista de um sonho por causa do tempo que levará para concretiza-lo.

O tempo passará de todo jeito.

- Earl Nightingale

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos por DEUS, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta!

Agradeço exclusivamente ao meu orientador Marcio por toda ajuda, credibilidade, confiança e por nunca ter desistido de mim.

Também agradeço a todos os professores do departamento de química da UFRGS, em especial a professora Elisa por ter me concedido trabalhar no seu laboratório, aos colegas do K108 pela ajuda.

A minha família, pai, mãe, mana, Carol e meu marido, pois sempre acreditaram em minha capacidade, me fortaleceram, me dando coragem para nunca desistir. Obrigada pelo amor incondicional e pela força diária de vocês!

Obrigada aos amigos, não poderei citar nomes, pois a lista seria imensa, todos vocês foram e são muito importantes em minha vida, devido ao companheirismo, paciência, apoio, alegria e amor, este trabalho também pôde ser concretizado.

Agradeço em especial todos os professores e funcionários do DEQUI, à CAPES pelo auxílio financeiro.

Finalmente, gostaria de agradecer à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por me proporcionar mais que a busca de conhecimento técnico e científico, mas uma LIÇÃO DE VIDA.

Ninguém vence sozinho... OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

Técnicas termoanalíticas são comumente utilizadas para caracterizar interações químicas entre reagentes gasosos e substâncias sólidas e particularmente usadas na caracterização de catalisadores sólidos. Os dados apresentados por essa técnica são geralmente interpretados de forma qualitativa, são utilizados modelos empíricos ou métodos cinéticos simples e aproximados. Em contra partida a análise com modelos empíricos é realizada através do uso de curvas Gaussianas para descrever todo o termograma. No entanto, os resultados de experimentos a temperatura programada também podem ser consideradas como técnicas de resposta transitória e para uma análise adequada destes dados, o uso de modelos fenomenológicos dinâmicos é de fundamental importância.

Dentre as técnicas termoanalíticas, a Redução à Temperatura Programada é muito utilizada na avaliação da redutibilidade de catalisadores formados por óxidos metálicos, já que em muitas reações é a fase metálica do catalisador que é ativa para catalisar a reação. Neste tipo de análise o ajuste de modelos fenomenológicos não são amplamente utilizados, devido a dificuldades na etapa de estimação dos parâmetros e na determinação de um modelo cinético da reação de redução apropriado para cada tipo de catalisador.

O objetivo desse trabalho é utilizar modelos fenomenológicos simples para a redução dos catalisadores e mostrar que é possível descrever de forma mais clara e acertiva o modelo de reação cinética para os catalisadores em estudos. Para isso foram usados dados da redução de um catalisador de níquel suportado em sílica e de um catalisador de cobre, zinco e alumínio derivado de Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL). Este foi sintetizado pelo método de co-precipitação, variando as concentrações de cobre e submetidos a diferentes condições de redução no equipamento de TPR, também foi analisada suas propriedades físico-químicas, tais como composição, área específica.

A análise dos perfis de redução identificou, de forma qualitativa, a presença de pelo menos dois tipos de sítios redutíveis e através do ajuste do modelo aos dados experimentais identificou-se as melhores ordens de reação, ficando exposto o melhor modelo a ser utilizado para cada caso que o catalisador foi submetido. Os resultados mostraram que é possível descrever com boa qualidade os perfis de redução, mas que o desenvolvimento de modelos cinéticos com mais qualidade pode permitir que resultados ainda melhores sejam alcançados.

ABSTRACT

Thermoanalytical techniques are commonly used to characterize chemical interactions between gaseous reactants and solid substances and are particularly used in the characterization of solid catalysts. The data presented by this technique are generally interpreted qualitatively. In contrast an analysis with empirical models is done through the use of Gaussian curves to describe the whole thermogram. However, the results of programmed temperature experiments can also be considered as transient response techniques and for an appropriate analysis of the data, the use of dynamic phenomenological models is of fundamental importance.

Among the thermoanalytical techniques, Programmed Temperature Reduction is widely used in evaluating the reducibility of catalysts formed by metal oxides, whereas many reactions it is the metal phase of the catalyst that is active to catalyze the reaction. In this type of analysis the adjustment of phenomenological models is not widely used, due to difficulties in the parameter estimation step and in the determination of a kinetic model of the appropriate reduction reaction for each type of catalyst.

The objective of this work is to use simple phenomenological models for the reduction of the catalysts and to show that it is possible to describe in a clearer and more accurate way the kinetic reaction model for the catalysts in studies. For this, data were used for the reduction of a silica supported nickel catalyst and a copper, zinc and aluminum catalyst derived from Lamellar Double Hydroxides (HDL). This was synthesized by the co-precipitation method, varying the copper concentrations and subjected to different conditions of reduction in the TPR equipment, its physicochemical properties, such as composition, specific area, were also analyzed.

The analysis of the reduction profiles qualitatively identified the presence of at least two types of reducible sites and by adjusting the model to the experimental data the best reaction orders were identified and the best model to be used for each in which case the catalyst was subjected. The results showed that it is possible to describe the reduction profiles with good quality, but that the development of higher quality kinetic models may allow even better results to be achieved.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PERFIL DE REDUÇÃO TÍPICO DA AMOSTRA $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu/Zn/Al} = 40/45/15$) (NELE ET AL., 2006).....	6
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA (A) ESTRUTURA OCTAÉDRICA E DO (B) HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (ADAPTADO DE GOH ET AL., 2008)	8
FIGURA 3 - ESQUEMA DO EFEITO MEMÓRIA DOS HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES (TICHIT; COQ, 2003)	10
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA E REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA. (NABGAN ET AL., 2017)	12
FIGURA 5 - PERFIS DE TPR PARA CATALISADORES TERNÁRIO $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ DIVIDIDOS POR MEIO DO MÉTODO DE DECONVOLUÇÃO (BAHMANI ET AL., 2016)	18
FIGURA 6 - ALGORITMO DO MÉTODO DO ENXAME DE PARTÍCULAS (SCHWAAB, 2005)	28
FIGURA 7 - PERFIL DE REDUÇÃO DE Ni/SiO_2 NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO $\text{Ni}_{11,4}$	31
FIGURA 8 - PERFIL DE REDUÇÃO DE Ni/SiO_2 NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO $\text{Ni}_{16,9}$	31
FIGURA 9 - PERFIL DE REDUÇÃO DE Ni/SiO_2 NAS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO $\text{Ni}_{36,8}$	32
FIGURA 10 - PERFIL DE TPR EXPERIMENTO $\text{Ni}_{11,4}$ (2 E 3 SÍTIOS)	35
FIGURA 11 - MODELO EMPÍRICO AJUSTADO AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	36
FIGURA 12 - PERFIL DE TPR EXPERIMENTO $\text{Ni}_{16,9}$ (2 E 3 SÍTIOS).....	39
FIGURA 13 - PERFIL DE TPR EXPERIMENTO $\text{Ni}_{36,8}$ (2 E 3 SÍTIOS).....	41
FIGURA 14 - DRX COM OS PICOS CARACTERÍSTICOS DE HIDROTALCITA IDENTIFICADOS (*)	47
FIGURA 15 - DRX DOS ÓXIDOS MISTOS: (Θ) CuO ; (Δ) ZnO ; ($\#$) ZnAlO_4	47
FIGURA 16 - DADOS EXPERIMENTAIS DE CADA CATALISADOR EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TPR	48
FIGURA 17 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR $\text{Cu } 30\%$; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN.....	51
FIGURA 18 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR $\text{Cu } 30\%$; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	52
FIGURA 19 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR $\text{Cu } 30\%$; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN	54
FIGURA 20 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR $\text{Cu } 30\%$; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	55
FIGURA 21 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR $\text{Cu } 45\%$; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN.....	57

FIGURA 22 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 45%; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	58
FIGURA 23 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 45%; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN	60
FIGURA 24- PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 45%; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	61
FIGURA 25 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 60%; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN.....	63
FIGURA 26 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 60%; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	64
FIGURA 27 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 60%; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN	66
FIGURA 28 - PERFIL DE REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA DO CATALISADOR Cu 60%; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN	67

LISTA DE TABELA

TABELA 1- EXPRESSÕES CINÉTICAS DO SISTEMA SÓLIDO-GÁS.....	20
TABELA 2 - CONDIÇÕES DE CADA EXPERIMENTO DE TPR.	25
TABELA 3 - CONDIÇÕES DE CADA EXPERIMENTO DE TPR	30
TABELA 4 - RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS COM MODELOS DE DIFERENTES ORDENS DE REAÇÃO DO EXPERIMENTO Ni _{11,4} , CONSIDERANDO 2 E 3 ESPÉCIES REDUTÍVEIS.	33
TABELA 5 - VALORES ESTIMADOS DO PARÂMETRO (E DESVIO PADRÃO) DE TRÊS CURVAS GAUSSIANAS USADAS NA DECONVOLUÇÃO DO PERFIL DE REDUÇÃO DE Ni/SiO ₂	37
TABELA 6 - RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS COM MODELOS DE DIFERENTES ORDENS DE REAÇÃO DO EXPERIMENTO Ni _{16,9} , CONSIDERANDO 2 E 3 ESPÉCIES REDUTÍVEIS.	38
TABELA 7 - RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS COM MODELOS DE DIFERENTES ORDENS DE REAÇÃO PARA OS DADOS DE TPR DO EXPERIMENTO Ni _{36,8} , CONSIDERANDO 2 E 3 ESPÉCIES REDUTÍVEIS.....	40
TABELA 8 - TABELA DE ANÁLISE DA SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO EXPERIMENTO Ni _{11,4}	44
TABELA 9 - RAZÕES DAS VARIÂNCIAS DO EXPERIMENTO DE Ni	44
TABELA 10 - COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES	45
TABELA 11 - ANÁLISE DE BET AMOSTRAS CALCINADAS	46
TABELA 12 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES. CATALISADOR 30% CU; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN.	52
TABELA 13 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES. CATALISADOR 30% CU; VAZÃO: 30ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN.	53
TABELA 14 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES. CATALISADOR 30% CU; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 5°C/MIN.	54
TABELA 15 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES. CATALISADOR 30% CU; VAZÃO: 60ML/MIN; TAXA: 10°C/MIN.	56
TABELA 16 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 30ML/MIN E TAXA DE 5°C/MIN 45% CU.	57
TABELA 17 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 30ML/MIN E TAXA DE 10°C/MIN 45% CU.....	59
TABELA 18 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 60ML/MIN E TAXA DE 5°C/MIN 45% CU.	61
TABELA 19: VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 60ML/MIN E TAXA DE 10°C/MIN 45% CU.....	62

TABELA 20 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 30ML/MIN E TAXA DE 5°C/MIN 60% CU.	63
TABELA 21: VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 30ML/MIN E TAXA DE 10°C/MIN 60% CU.....	65
TABELA 22 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 60ML/MIN E TAXA DE 5°C/MIN 60% CU.	66
TABELA 23 - VALORES DA FUNÇÃO OBJETIVO, PARÂMETROS E DESVIOS PADRÕES DA AMOSTRA SUBMETIDA À VAZÃO DE 60ML/MIN E TAXA DE 10°C/MIN 60% CU.....	68
TABELA 24 - VALORES DA VARIÂNCIA DO MODELO PARA CATALISADOR DE 30% CU.....	69
TABELA 25 - VALORES DAS RAZÕES DE VARIÂNCIAS PARA CATALISADOR DE 30% CU E $F_{CRÍTICO}$	69
TABELA 26 - VALORES DA VARIÂNCIA DO MODELO PARA CATALISADOR DE 45% CU	70
TABELA 27 - VALORES DAS RAZÕES DE VARIÂNCIAS PARA CATALISADOR DE 45% CU E $F_{CRÍTICO}$	70
TABELA 28 - VALORES DA VARIÂNCIA DO MODELO PARA CATALISADOR DE 60% CU.....	71
TABELA 29 - VALORES DAS RAZÕES DE VARIÂNCIAS PARA CATALISADOR DE 60% CU E $F_{CRÍTICO}$	71

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Grau de redução
k	Velocidade específica de redução
C	Concentração do agente redutor
m	Ordem de reação em relação à concentração do agente redutor
f	Expressão cinética que pode assumir formas distintas
A	Fator pré-exponencial,
E_a	Energia de ativação,
R	Constante dos gases
T	Temperatura
β	Taxa de aquecimento
T_0	Temperatura inicial
σ	Desvio padrão
x_0	Posição central do pico.
y_0	Deslocamento da linha de base
D	área sob a curva
r_i	taxa de reação
C_{xi}	Concentração da espécie redutível
P_{H_2}	pressão parcial de hidrogênio
T_{ref}	temperatura de referência
M_{Cat}	massa de catalisador
v	vazão volumétrica

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	1
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELA	
LISTA DE SÍMBOLOS	
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Redutibilidade de catalisadores	4
2.2 Redução - Hidroxidos duplos lamelares	7
2.3 Métodos de caracterização à temperatura programada	11
2.4 Redução à temperatura programada (TPR) - Aspectos experimentais	13
2.5 Análise quantitativa dos experimentos de TPR	16
2.6 Comentários Finais	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Catalisadores de NiO/SiO ₂	23
3.2 Preparação do precursos Cu/Zn/Al	23
3.3 Adsorção estática de N ₂ (BET)	24
3.4 Difração de Raios-X	24
3.5 Fluorescência de Raios-X	24
3.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR)	25
3.7 Modelagem dos experimentos de redução à temperatura programada	25
3.7.1 Procedimento de deconvolução (decomposição)	25
3.7.2 Procedimento Fenomenológico	26
3.8 Métodos numéricos e estimação de parâmetros	27
4. RESULTADOS	30
4.1 Catalisadores de Ni/SiO ₂	30
4.1.1 Resultados experimento Ni11,4 - Ajustes do modelo fenomenológico	33
4.1.2 Resultados experimento Ni11,4 - Ajuste do modelo empírico	36
4.1.3 Resultados experimento Ni16,9 - Ajustes do modelo fenomenológico	37
4.1.4 Resultados experimento Ni36,8- Ajustes do modelo fenomenológico	40
4.1.5 Avaliação estatística da qualidade dos modelos	42
4.2 Catalisadores de CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	45

4.2.1 Fluorescência de Raios-X.....	45
4.2.2 Análise textural.....	46
4.2.3 Difração de Raio-X.....	46
4.2.4 Redução com H ₂ à temperatura programada.....	48
4.2.5 Modelagem do catalisador de Cu/Zn/Al.....	50
5. CONCLUSÕES	72
6. REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Processos químicos consistem na transformação de matérias primas por meio de reações químicas, sendo que na maioria dos casos são usados catalisadores para aumentar a velocidade destas reações, tornando os processos mais eficientes, diminuindo a produção de subprodutos e sendo economicamente mais rentáveis (CIOLA, 1923; FIGUEIREDO, RIBEIRO, 1989). O uso de catalisadores ainda possibilita a realização de reações em condições operacionais mais brandas, em comparação com as condições sem a presença de um catalisador, o que geralmente resulta em uma grande economia de energia (MATAR *et al.*, 1989).

Industrialmente são comumente utilizados catalisadores heterogêneos (geralmente sólidos inorgânicos), pois sua separação dos produtos é simples e, em muitos casos, podem ser facilmente regenerados e reutilizados. Na maioria dos casos, nos reatores de leito fixo ocorrem as reações gás-sólido, líquido-sólido, dependendo da reação e das condições dos reatores. As principais características dos catalisadores heterogêneos são a estabilidade térmica e altas atividades e seletividades, perante vários tipos diferentes de reações (GUINET *et al.*, 1996; MOTA *et al.*, 1995; RAO *et al.*, 1998). Com o objetivo de obter catalisadores estáveis estudou-se, neste trabalho, a utilização de óxidos mistos obtidos da transformação térmica de estruturas tipo hidrotalcita.

O preparo de catalisadores geralmente acontece por técnicas de impregnação e/ou coprecipitação, principalmente os catalisadores metálicos suportados. Através do controle das condições de preparo, eles podem ser obtidos com partículas metálicas suportadas que apresentam diferentes formas, tamanhos e dispersão. Após o preparo, os catalisadores metálicos precisam ser ativados através da redução das partículas de metal oxidado, já que é o metal na forma reduzida que é ativo para catalisar diversas reações. A redução leva à formação de uma superfície metálica que corresponde aos sítios catalíticos, de forma que a velocidade da reação, é diretamente proporcional ao número de sítios catalíticos e é proporcional à área metálica presente na superfície do catalisador (SILVA, 1999).

As reações de redução de óxidos metálicos englobam-se numa categoria de reações conhecidas como sólido-gás, onde as transformações químicas só ocorrem nesta interface. Entretanto, devido às interações entre o suporte e o óxido metálico, nem sempre todos os átomos de metal presentes no catalisador podem ser reduzidos. Para avaliar a redutibilidade das espécies oxidadas uma técnica de caracterização de catalisadores chamada de Redução à

Temperatura Programada (*Temperature-Programmed Reduction* - TPR) é geralmente utilizada.

A investigação quantitativa dos efeitos das variáveis operacionais usadas no experimento de TPR, bem como a determinação dos parâmetros cinéticos, como a energia de ativação da reação de redução de cada espécie já são difundidas em outros estudos, porém poucos estudos investigam uma interpretação mais rigorosa do perfil de redução através da determinação da equação da taxa de redução, em particular a determinação da ordem da reação dos modelos cinéticos. A análise dos perfis de redução é normalmente limitada à identificação das temperaturas de máxima taxa de redução, consumo total de agente redutor e número de picos (EHRDHART *et al.*, 2013).

A utilização de modelos empíricos, geralmente baseados na soma de funções similares a curvas de distribuições de probabilidades, sendo atribuída a cada curva um tipo de espécie redutível ou um tipo de sítio ativo é razoavelmente difundida. Apesar da vantagem de ser uma técnica facilmente empregada, consiste basicamente em um ajuste empírico e a utilização desses resultados para a aquisição de características importantes do catalisador, como o número de espécies redutíveis e quantidade de cada espécie, não apresenta nenhuma justificativa fenomenológica.

Com o intuito de enriquecer a qualidade da análise dos resultados dos perfis de redução obtidos através da caracterização por TPR o uso de modelos matemáticos esta sendo cada vez mais estudado. Na prática, a determinação do modelo cinético é realizada ajustando-se o modelo matemático aos dados experimentais, com o auxílio de rotinas computacionais adequadas (SCHWAAB, 2007). A definição da forma matemática da equação da taxa de redução é uma tarefa nada trivial, pois além de demandar conhecimento sobre o mecanismo cinético através do qual a reação gás-sólido ocorre, ainda demanda dados experimentais com precisão razoável, já que uma baixa precisão dificulta a escolha do modelo cinético que melhor represente os dados experimentais.

Foram utilizados dados disponíveis de redução à temperatura programada de catalisadores de níquel suportados em sílica do trabalho de SILVA(1999). Também foram sintetizados e caracterizados catalisadores de cobre derivados de hidrotalcitas de cobre/zinco/alumínio. Como objetivos específicos podem ser citados:

- a) Sintetizar e caracterizar catalisadores de cobre derivados de hidrotalcitas;
- b) Realizar experimentos de TPR dos catalisadores de níquel e cobre derivados de hidrotalcitas;

- c) Propor e ajustar modelos cinéticos de redução de um catalisador de níquel suportado em sílica e cobre derivados de hidrotalcitas;
- d) Avaliar o efeito das condições experimentais nos parâmetros cinéticos e na quantidade de cada sítio, mostrando a capacidade de extrapolação dos resultados obtidos.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é propor e ajustar modelos cinéticos de redução ao perfil de consumo do agente redutor obtido em experimentos de TPR, obtendo informações fundamentais sobre os mecanismos de reação, para auxiliar o projeto do catalisador e também o projeto do reator e também no desenvolvimento de rotinas computacionais que permitem aos diversos usuários desta técnica uma análise mais confiável e adequada deste tipo de caracterização de catalisadores.

Iniciando pelo Capítulo 1, esta dissertação aborda inicialmente o tema estudado e apresenta os objetivos do trabalho. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica do tema de pesquisa, situando este trabalho dentro da área de interesse. São abordados tópicos gerais das técnicas termoprogramadas, redução de catalisadores heterogêneos, além da parte relacionada à modelagem e estimação de parâmetros através da técnica de TPR, salientando a importância do estudo fenomenológico da cinética de redução dos catalisadores. No Capítulo 3 são apresentados os procedimentos experimentais de síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores. Os Resultados e Discussões são apresentados no Capítulo 4, sendo dispostos os resultados relevantes obtidos, bem como a discussão dos mesmos. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões deste trabalho e são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Procedimentos de caracterização de catalisadores são muito importantes para avaliação dos mesmos, em particular, a caracterização da redutibilidade de catalisadores onde o processo de ativação do catalisador é avaliado diretamente e tem impacto direto na geração dos sítios ativos responsáveis por catalisar as reações de interesse.

2.1 Redutibilidade de catalisadores

O processo de redução, ativação ou passivação é em muitos casos a última etapa da produção de um catalisador (KNÖZINGER *et al.*, 2009). Os átomos que se encontram inicialmente na forma de óxidos na superfície do suporte, devem ser reduzidos, sendo convertidos para a forma metálica tornando-se ativo. A atividade é uma medida da eficiência do catalisador em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Uma medida absoluta da atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por cada sítio ativo. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido (sítios catalíticos) e a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou a área total do catalisador, contudo, é geralmente difícil determinar corretamente o número de sítios ativos do catalisador.

Os sítios ativos são locais da superfície do catalisador com características específicas ácido, básico e/ou metálica, que podem interagir com as moléculas da fase fluida acelerando as reações químicas. Assim é de fundamental importância uma caracterização adequada dos catalisadores, de forma a definir a natureza destes locais, bem como a sua quantidade, localização, distribuição e reatividade.

A reação entre um óxido metálico M_xO_y e hidrogênio, reduzindo o sistema para produzir o metal puro M é representado pela Equação 1.



Na literatura é muito comum descrever a redução das espécies através da variável α , que é o grau de redução que muda ao longo do tempo. Já a cinética sólido-gás, baseia-se na equação que define a relação entre a taxa do grau de redução e o tempo, conforme a Equação 2, onde k é a velocidade específica de redução, C consiste na concentração do agente redutor e

m a ordem de reação em relação à concentração do agente redutor. O termo f depende do grau de redução α e é uma expressão cinética que pode assumir formas distintas, conforme modelo cinético utilizado na descrição da reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)C^m f(\alpha) \quad (2)$$

A constante k descreve a influência da temperatura sobre a velocidade de reação dada através da Equação de Arrhenius, Equação 3, onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T temperatura, que geralmente é uma função linear do tempo ($T = T_0 + \beta t$), onde β é a taxa de aquecimento e T_0 é a temperatura inicial.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Para a avaliação da redutibilidade de catalisadores, a técnica de TPR pode ser empregada, sendo que além das informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas, também possibilita o estudo da cinética de redução dos catalisadores permitindo que condições apropriadas e também adversas de redução sejam analisadas. Durante este processo são estruturadas características importantes do catalisador, como quantidade e dispersão de espécies ativas sobre o suporte, sendo que a execução incorreta da redução pode levar a um desempenho inferior e uma menor vida útil do catalisador que esta sendo ativado. É através dos perfis de redução apresentado pela técnica de TPR que são mostradas bandas de consumo de hidrogênio, resultantes da sobreposição de picos de redução. Quando os picos são decompostos fornecem informações sobre o número de fases redutíveis presentes, bem como a estabilidade térmica, o efeito dos íons dos metais de transição na redutibilidade de óxidos metálicos (BUNETTO, 1984; KUZNETSOVA, L. I. *et al.*, 1982). O conhecimento da influência das variáveis experimentais na posição do pico de redução, na forma do perfil de redução, na sensibilidade da técnica e na resolução entre diferentes espécies é essencial para a escolha correta das condições operacionais (NELE *et al.*, 2006).

RICHARDSON (1989) em seu estudo apresentou que a redução de alguns óxidos, como os de Cu e Fe, é exotérmica e precisa ser realizada cuidadosamente com H_2 geralmente diluído em N_2 ou Ar.

Gradualmente estudos sobre redutibilidade de catalisadores estão crescendo, visto a sua importância para a eficiência do catalisador nas reações utilizadas. Nele (2007) foi um dos autores que estudou a redução do catalisador $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com razão atômica $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ igual a 40/45/15 e obteve o perfil de redução de duas espécies de Cu^{+2} , sobreposta à redução da segunda espécie houve uma terceira espécie na qual ele não pode identificar, mas que atribuiu ao início da redução gradual dos hidroxicarbonatos residuais. Ele utilizou do método de redução em temperatura constante programada para obter, a partir de parâmetros cinéticos, informações relevantes deste catalisador $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em uma segunda pesquisa seu objetivo foi investigar quantitativamente a influência das variáveis operacionais em determinados parâmetros, usando planejamento estatístico de experimentos. Na Figura 1 apresenta um perfil de redução característico do sistema $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (razão molar $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ igual a 40/45/15) e as respostas colhidas na análise (NELE, 2006). Ele pôde concluir com seu trabalho que a quantidade de espécies redutíveis e a vazão de gás devem ser tais que possibilitem a minimização dos fenômenos de transporte externo de massa e a exaustão de agente redutor na alimentação facilitando, porém, a transferência de calor.

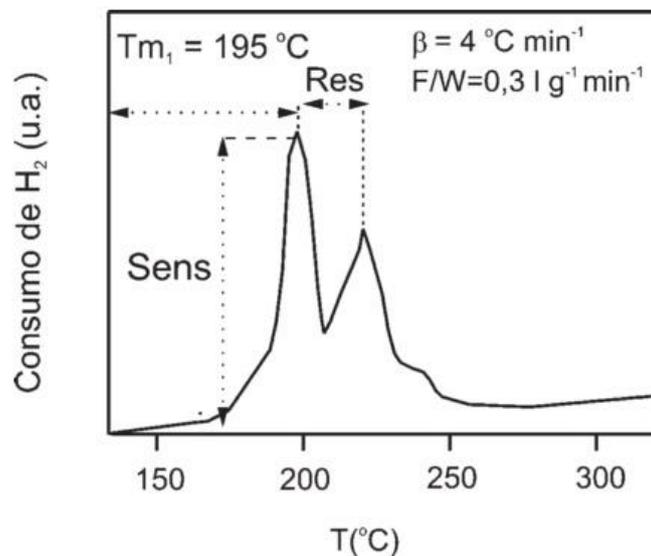


Figura 1 - Perfil de redução típico da amostra $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al} = 40/45/15$) (Nele et al., 2006)

HOANG *et al.* (2011) estudaram como o catalisador é sintetizado e quais são as variáveis que isso traz para o sistema de redução. Eles indicam que catalisadores sintetizados via co-precipitação, deposição-precipitação e impregnação apresentam diferentes

redutibilidades, assim como o tipo de suporte utilizado também influencia em sua redutibilidade.

LI e CHEN (1995) estudaram o níquel suportado em alumina onde demonstrou que o níquel não é completamente reduzido ao estado metálico, esta dificuldade na redução dos catalisadores suportados é relatada devido à interação química do óxido de níquel com o suporte Al_2O_3 . Esta redução depende da temperatura do metal e da calcinação o qual foi atribuída. Já para $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtidos por precipitação, três espécies de Ni foram apresentadas no perfil de TPR e NiAl_2O_4 pode ser detectado em todas as cargas de níquel.

Catalisadores de Ni/SiO_2 preparados por impregnação foram utilizados para estudos de redução onde constatou-se que o níquel se encontra sob duas formas diferentes: a primeira, de baixa interação com o suporte e de fácil redução é atribuída ao óxido de níquel; a segunda espécie que apresenta maior interação com o suporte e menor redutibilidade é atribuída a fase silicato de níquel (MILE *et al.*, 1988). O método de precipitação-deposição para síntese do mesmo catalisador foi estudada por Salin *et al.* (1995), onde foi concluído que as variáveis de envelhecimento, tempo e temperatura, provocam mudanças na interação precursor suporte e constatou a presença de duas fases com interações distintas: óxido e silicato de níquel. A evidência da formação da fase silicato de níquel foi constatada por diferentes métodos de preparação com o uso de diversas técnicas.

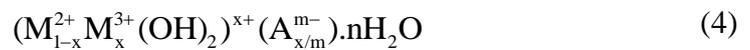
Catalisadores obtidos por impregnação e os obtidos por deposição-precipitação foram comparados por GONZÁLEZ-MARCOS *et al.* (1997). Os catalisadores obtidos por impregnação apresentam alto grau de redução, enquanto os obtidos por deposição-precipitação possuem grau de redução bem menor, devido à formação de silicato de níquel.

2.2 Redução - Hidroxidos duplos lamelares

Qualquer tipo de material pode se tornar um catalisador, sejam eles metais, óxidos, sulfetos, carbonetos, nitratos, ácidos e sais. Catalisadores metálicos são utilizados na hidrogenação, com destaque para os óxidos mistos derivados de materiais do tipo hidrotalcita. A formação de óxidos mistos de interesse industrial para catálise e outras aplicações práticas se dá através da decomposição térmica desses materiais, onde as principais qualidades estão à elevada área específica e a homogeneidade dos óxidos constituintes (CAVANI *et al.* 1991).

As hidrotalcitas podem ser representadas pela sua fórmula geral, Equação 4 (CREPALDI; VALIM, 1998; FUENTES *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2010). Onde M^{2+} e M^{3+}

representam cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{m-} um ânion intercalado de carga m^- . Os cátions divalentes podem ser substituídos por Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn, podendo também haver a combinação de dois destes metais. Os cátions trivalentes podem ser de Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga. A razão entre metais divalentes e trivalentes (M^{2+}/M^{3+}) pode assumir valores entre 1 e 8 para a formação da estrutura hidrotalcita (CREPALDI; VALIM, 1998). Para a síntese de materiais tipo hidrotalcitas de Cu, Zn e Al, geralmente empregam-se razões $(Cu+Zn)/Al$ de 3 e Cu/Zn iguais ou inferiores a 1. Dessa forma, é possível obter a fase pura do material do tipo hidrotalcita (GHERARDI, 1983).



A Figura 2 apresenta uma representação esquemática da estrutura das hidrotalcitas ou HDL (Hidróxido Duplo Lamelar).

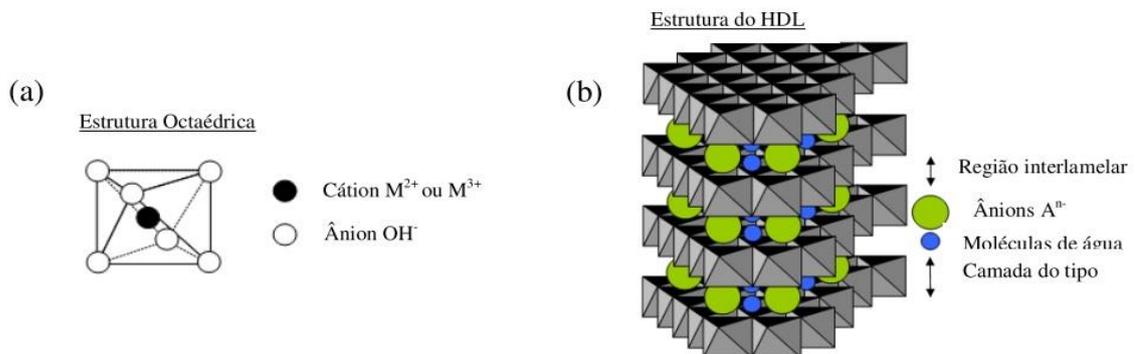


Figura 2 - Representação esquemática da (a) estrutura octaédrica e do (b) hidróxido duplo lamelar (Adaptado de GOH et al., 2008)

Os parâmetros de rede da estrutura do HDL podem variar de acordo com as condições de síntese do material, tanto em relação à composição, quanto em relação ao método de síntese e/ou de tratamento térmico. Mesmo respeitando a fórmula química geral de uma hidrotalcita, é possível variar a proporção ou a quantidade de metais presentes na estrutura, além da razão e da natureza dos cátions e dessa forma obter estruturas com características diferentes, mais indicadas para cada aplicação.

O método da coprecipitação é o mais utilizado para sintetizar hidróxidos duplos lamelares, sendo realizado a pH constante ou variável. A coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos metais di- e trivalentes sobre uma

solução alcalina contendo, geralmente, hidróxido e carbonato de sódio (CREPALDI; VALIM, 1998; SOUZA *et al.*, 2008). Se comparado à precipitação em pH variável, o método de síntese de HDL's por precipitação em pH constante apresenta como vantagens uma maior homogeneidade dos materiais obtidos e uma maior versatilidade quanto ao controle das condições. Como desvantagem, está o fato de ser mais trabalhoso e mais caro do que a precipitação em pH variável, pois exige um aparato específico. Vale complementar que ambas as sínteses por precipitação são processos que podem demorar bastante tempo e cujo produto final requer sucessivas lavagens até se tornar isento de impurezas, o que gera resíduos químicos (MILENA, 2011).

Apesar de não haver estudos específicos sobre os parâmetros de preparação dos hidróxidos duplos lamelares a velocidade de adição é um dos fatores que deve ser observado para garantir melhores resultados na hora da preparação, pois o controle da velocidade de adição pode contribuir para que ocorra a formação de um material com distribuição mais homogênea dos cátions na estrutura lamelar e alta cristalinidade (PEDROTTI, 2010).

Através de tratamento hidrotérmico, é possível obter aumento significativo da superfície e porosidade do material HDL, sendo os maiores valores encontrados, em torno de 200 m²/g (REICHLE, 1986). Uma característica importante é que as hidrotalcitas possuem o efeito memória, refere-se à capacidade de regeneração da estrutura lamelar original quando o material entra em contato com ânions que possam ser intercalados na reestruturação das lamelas. É o caso da simples exposição dos materiais ao ar úmido ou solução contendo diferentes ânions após a realização do tratamento térmico (ERICKSON *et al.*, 2005). Este efeito somente é observado quando os hidróxidos duplos lamelares são tratados até determinadas temperaturas, após as quais a decomposição térmica torna-se irreversível, devido à formação de uma fase estável como os espinélios M^{II}M₂^{III}O₄ e o M^{II}O. Segundo Velu *et al.* (1999) nos hidróxidos duplos lamelares tipo hidrotalcita, o espinélio somente será formado em temperaturas próximas de 1000°C. A Figura 3 representa o esquema do efeito memória.

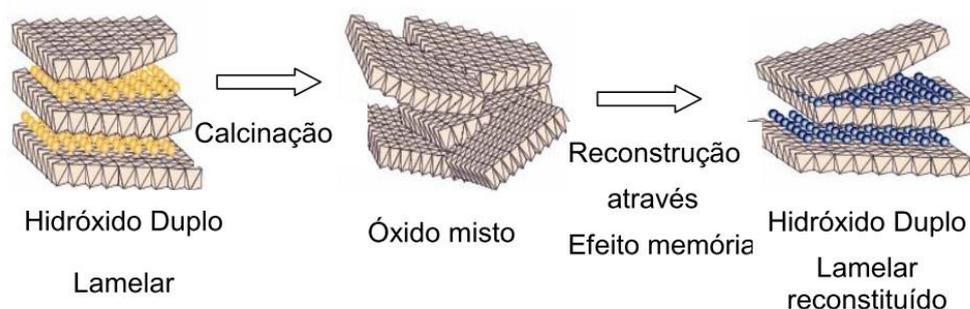


Figura 3 - Esquema do efeito memória dos hidróxidos duplos lamelares (TICHT; COQ, 2003)

O tratamento térmico dos hidróxidos duplos lamelares tem como objetivo a modificação da estrutura do catalisador a fim de formar óxidos metálicos. A calcinação interfere substancialmente nas características texturais e morfológicas do material, como área específica e metálica, estrutura e volume de poros (SCHMAL, 2011). Nota-se que os aumentos da área específica e volume de poro do material ocorrem com o aumento da temperatura de calcinação, no entanto, quando a temperatura final do tratamento é próxima a 600 °C há um decréscimo significativo na área específica, fato também comprovado por (MIYATA, 1975).

Devido à facilidade em sintetizar HDLs a um custo relativamente baixo, um grande número de HDLs contendo uma ampla variedade de cátions tem sido sintetizado e aplicado como adsorventes, trocadores aniônicos, catalisadores e carreadores de fármacos (JAQUELINE, 2007).

Os óxidos mistos são usados na catálise de reações orgânicas, na produção de química fina, em perfumes e sabonetes. Substituem as bases mais comuns, de alcalinos e alcalinos terrosos, sais de amônio, entre outros, devido à facilidade de separação, possibilidade de reutilização e questão ambiental (BASTIANI *et al.*, 2004).

Os materiais do tipo hidrotalcita possuem características importantes para as reações catalíticas, como estabilidade térmica, elevada área específica e alta dispersão metálica, e são utilizados a fim de melhorar a capacidade dos óxidos metálicos suportarem as elevadas temperaturas sem que haja aglomeração das partículas (TRIMM, 2001).

2.3 Métodos de caracterização à temperatura programada

As técnicas termoanalíticas se constitui de um conjunto de técnicas cada uma com habilidade de acompanhar uma propriedade física específica. São consideradas técnicas transientes, uma vez que a resposta do sistema é obtida ao longo do tempo em função de uma mudança gradual de temperatura, permitindo a detecção das transformações físicas e químicas que ocorrem no sistema nesse período (KANERVO, 2003; VAN DER LINDE *et al.*, 1997). Estas técnicas são muito empregadas na caracterização de catalisadores sólidos heterogêneos e possuem a valiosa vantagem de permitirem que as propriedades do catalisador sejam avaliadas em condições similares as que serão usadas nas reações onde o mesmo será empregado (KANERVO *et al.*, 2006).

A análise térmica é utilizada como ferramenta para análise quantitativa e qualitativa para avaliar a influência de diferentes fatores sobre a reatividade. Atualmente, diferentes técnicas de TP estão disponíveis e são comumente usadas, tais como: Redução à Temperatura Programada (TPR – *Temperature-Programmed Reduction*) onde H_2 gasoso é geralmente utilizado como agente redutor para a caracterização de catalisadores metálicos; Oxidação à Temperatura Programada de (TPO – *Temperature-Programmed Oxidation*) onde O_2 é geralmente empregado como agente oxidante, usualmente na caracterização de coque depositado sobre a superfície catalítica; Dessorção à Temperatura Programada (TPD – *Temperature-Programmed Desorption*) onde moléculas sonda são adsorvidas e posteriormente dessorvidas, permitindo a caracterização de sítios ácidos, básicos e metálico; Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR – *Temperature-Programmed Superficial Reaction*) onde reações são conduzidas ao mesmo tempo que a temperatura é gradualmente elevada (CHORKENDORFF, 2000; PHUNG; GARBARINO, 2017).

Entre as técnicas termoanalíticas, a dessorção à temperatura programada (TPD) e a redução à temperatura programada (TPR) são as técnicas mais utilizadas para caracterizar catalisadores heterogêneos. Nos estudos de TPD, o catalisador é saturado com um gás em sua superfície e um aumento programado da temperatura provoca a dessorção dos produtos da reação na superfície do catalisador, os quais são monitorados continuamente (CHORKENDORFF, 2000). A temperatura na qual a dessorção inicia está relacionada com a energia das ligações na superfície do sólido (BHATIA e BELTRAMINI 1990). A TPR foi inspirado pela técnica TPD e proposta na sua forma atual por Robertson *et al.* (1975) em 1975. A Figura 4 mostra uma imagem esquemática de um perfil de dessorção (TPD) que investigou a basicidade do catalisador após a calcinação e um perfil de redução (TPR) à

temperatura programada que investigou a redutibilidade do catalisador, ambos à base de Ni. No perfil de TPD (imagem superior), foram observados três picos, indicando que o catalisador apresenta três tipos de sítios ou fases ativas. Já no perfil de TPR (imagem inferior) foi considerado múltiplos picos centrados entre a temperatura de 391 e 588 °C, embora se observa um pico máximo na temperatura entre 300 e 500 °C. Fica evidente que um bom conhecimento do material e das possíveis reações envolvidas na redução dos óxidos metálicos é fundamental para uma boa compreensão dos perfis de TPR e TPD.

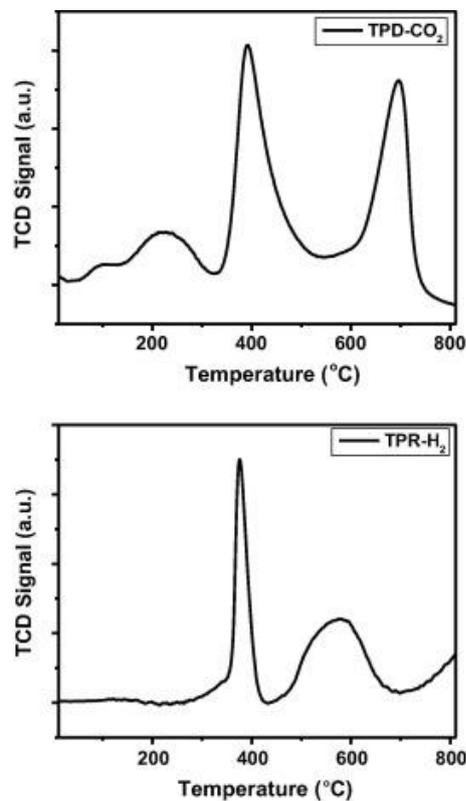


Figura 4 - Diagrama de dessorção à temperatura programada e redução à temperatura programada. (NABGAN et al., 2017)

A diferença fundamental entre as técnicas, é o tipo de gás que flui através da amostra e o processo de pré-tratamento. Além disso, é importante frisar mais uma vez que o TPR são análises que investigam a estrutura do sistema em um todo, já que toda a fase metálica é reduzida (não somente a camada da superfície), enquanto a técnica de TPD é utilizada para caracterizar a acidez de catalisadores quando bases são empregadas como adsorventes (FADONI; LUCARELLI, 1999).

A aplicação de TPD, TPR e técnicas relacionadas foi revisada por Cvetanovic e Amenomiya em 1972 (1962) e por Falconer e Schwarz (1983) em 1983, Hurst *et al.* (1982) em 1982 (TPR), Lemaitre (1984) em 1984 (TPR) e Jones e McNicol (1986) em 1986 (TPR). Bhatia *et al.* (1990) analisaram vários métodos de análise de temperatura programada e suas aplicações em sistemas catalíticos, cobrindo os anos de 1983 a 1990. Sua revisão contém informações sobre as técnicas experimentais, os aspectos teóricos da análise e uma ampla seleção de estudos de caso TP'x.

2.4 Redução à temperatura programada (TPR) - Aspectos experimentais

Em particular, a redução à temperatura programada tem se mostrado de grande potencial para caracterização de catalisadores, já que é capaz de fornecer uma impressão digital do material analisado e dar informações sobre a estrutura interna e superficial do material a um baixo custo operacional e de montagem do equipamento (SILVA, 1999). Para catálise heterogênea esta técnica apresenta as vantagens adicionais de permitir o estudo do catalisador em condições de reação, sem a necessidade de vácuo. Entretanto, a técnica exige a compreensão dos mecanismos de reações gás-sólido que incluem características topoquímicas (KANERVO, 2003). A análise cinética das reações topoquímicas leva em conta a propagação do processo não só ao longo do tempo, mas também através do espaço (HABER, 1977), já que a mudança de fase se propaga da superfície para o interior da fase metálica redutível. As reações sólido-gás são de elevada importância tecnológica na preparação de catalisadores, metalurgia extrativa, controle de poluentes gasosos, gaseificação do carvão, combustão de combustíveis sólidos etc. (JONES; MCNICOL, 1986).

As reações sólido-gás são heterogêneas e, naturalmente, as transformações químicas só podem ocorrer na interface. Diferentemente das reações homogêneas nas quais as colisões entre os reagentes ocorrem de forma aleatória, as reações sólido-gás ocorrem necessariamente na zona de contato entre os reagentes.

A técnica consiste em monitorar a redução de uma amostra sob fluxo de gás redutor (usualmente H₂ ou CO) diluído em gás inerte (N₂ ou Ar), enquanto a temperatura é aumentada com o tempo. BHATIA *et al.* (1990), GENTRY *et al.* (1979), KNÖZINGER (1997) e LEMAITRE (1984), comprovaram em seus trabalhos que a técnica termoanalítica de redução à temperatura programada é altamente sensível à presença de espécies redutíveis, já que a quantidade total de H₂ consumida determina os equivalentes de redução presentes no

catalisador e a análise detalhada do experimento permite determinar os parâmetros cinéticos do processo de redução e fornece informações sobre os mecanismos de redução sendo as taxas de redução obtidas em função do tempo (ou temperatura).

Os resultados em uma experiência TPR são obtidos como um traço da resposta do detector de condutividade térmica versus temperatura. A posição do pico no perfil é determinada pela natureza química do componente redutível, e a área do pico reflete a quantidade de gás redutor, tipicamente hidrogênio, consumida.

Parâmetros experimentais, como taxa de aquecimento e taxa de fluxo de gás, afetam a sensibilidade da técnica (MONTI; BAIKER, 1983). Durante a análise de TPR, vários produtos como água, CO ou CO₂ podem ser desorvidos da superfície catalítica. Assim, é importante remover todas as moléculas indesejáveis que possam interferir no sinal de saída, o que deve ser realizado através de um pré-tratamento correto e/ou com a utilização leitos contendo sólidos dessecadores, em particular para a remoção de água formada durante a redução do óxido metálico.

A escolha das condições de análise, em especial, a vazão de gás redutor e a taxa de aumento da temperatura, são fundamentais para a obtenção de perfis de reação significativos. O método já está bem estabelecido e amplamente utilizado, porém os resultados podem variar fortemente, em parte isso pode ser explicado por diferentes composições e tamanhos de partícula do material sólido devido ao método de preparação dessas amostras. DELMON (1962) em seu trabalho aconselha que os sólidos usados em estudos cinéticos sejam preparados de uma só vez, devido ao reagente sólido ser extremamente sensível a pequenas mudanças de composição, presença de contaminantes, método de preparação, tratamentos mecânicos e térmicos. Os parâmetros experimentais que mais afetam a sensibilidade da técnica e que são determinantes nas propriedades físico-químicas finais são a taxa de aquecimento, a temperatura e vazão de gás redutor, já que podem provocar mudanças na dispersão, na interação metal-suporte ou no grau de redução dos precursores (SILVA, 1999).

Assim, uma etapa crítica consiste na seleção das condições operacionais e o estudo de seus efeitos sobre a técnica de TPR, pois os perfis de redução são altamente alterados pela escolha das condições experimentais. No estudo realizado por MALET *et al.* (1988) e MONTI *et al.* (1983), foram observadas divergências sobre os parâmetros temperatura de máximo consumo de hidrogênio e energia de ativação da redução, o que dificulta a escolha das condições experimentais baseada em estudos similares.

No trabalho de CVETANOVIĆ e AMENOMIYA (1962) foi proposto um estudo de estimação de parâmetros cinéticos em experimentos de TPR/TPD através de ajuste de equações lineares. Porém, o valor estimado para a energia de ativação a partir destes métodos pode ser bastante sensível a condições experimentais, uma vez que apenas um ponto do perfil de redução é utilizado: o da temperatura máxima de redução e o respectivo valor de intensidade máxima do pico; o restante das informações contidas no termoprograma é descartado.

DAWSON e BARNES (1992) aplicaram o método de Taguchi na otimização da preparação dos catalisadores de cobre-carbono. Os autores estudaram o efeito da temperatura de ativação e vazão do gás sobre a área específica de Langmuir e, aplicando o teste F, observaram que as variáveis e sua interação têm influência significativa sobre a área superficial interna da matriz de carbono resultante da preparação. Através desse estudo foi possível produzir catalisadores com teores metálicos 50% acima dos teores convencionais.

LIMA *et al.* (1998) utilizaram um projeto de experimentos de mistura para investigar os efeitos da composição sobre as propriedades químicas e catalíticas do catalisador ternário de Cu/Zn/Al₂O₃ na reação de shift. Os resultados evidenciam um efeito sinérgico entre os teores de Cu e Al, que fornece um grande aumento na atividade das amostras calcinadas. Entretanto, esse efeito é minimizado quando altos teores de Zn são utilizados. Os autores justificaram a diminuição da atividade pela dispersão do Cu sobre o ZnO formado.

Em um estudo mais recente realizado, através de um planejamento estatístico de experimentos, NELE *et al.*, 2006, conseguiu hierarquizar a importância das variáveis e escolher adequadamente as condições experimentais nas quais os experimentos deverão ser executados, o processo de redução foi no catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃, escolheu-se uma amostra de razão atômica Cu/Zn/Al = 40/ 45/15 altamente ativa para a reação de shift. A literatura apresenta poucos trabalhos que utilizam o planejamento estatístico de experimentos no estudo de sistemas catalíticos. Posterior a esse estudo, NELE *et al.*, 2007 relataram sobre a cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃ realizados por redução termoprogramada, apresentaram uma expressão para a cinética de redução do catalisador, a qual, permitiu avaliar a taxa de redução a uma determinada condição experimental evitando que condições capazes de promover a sinterização do catalisador fossem utilizadas. Através desses estudos, puderam concluir que em seus aspectos principais, a técnica de TPR é mais sensível à taxa de aquecimento e à concentração de agente redutor, evidenciando que essas são as variáveis que devem ser manipuladas preferencialmente para se obter melhores perfis de TPR.

A estimação de parâmetros cinéticos de experimentos tem se tornado mais rigorosa através do desenvolvimento de novas tecnologias computacionais, no entanto poucos trabalhos enfatizam a modelagem cinética utilizando o TPR mesmo a técnica sendo bastante utilizada para caracterização de catalisadores (HEIDEBRECHT *et al.*, 2009).

2.5 Análise quantitativa dos experimentos de TPR

Entender o comportamento de redução é essencial para o desenvolvimento de catalisadores, pois é durante o processo de redução que são estruturadas características importantes, como quantidade e dispersão de espécies ativas sobre o suporte e a investigação da cinética de redução de catalisadores. A condução incorreta da redução pode levar a um desempenho inferior e uma menor vida útil do catalisador (NELE *et al.*, 2007; ROS, 2012).

Estudos sobre cinética de redução auxiliam na determinação das condições ótimas da ativação do catalisador, bem como a identificação da quantidade e do número de tipos de espécies redutíveis no catalisador, além de permitir a identificação do modelo cinético da reação de redução e das constantes cinéticas deste modelo. Ao mesmo tempo, a modelagem cinética da redução fornece, em casos favoráveis, informações fundamentais sobre os mecanismos de reação gás-sólido (KANERVO, 2003).

Em princípio, existem diferentes técnicas para determinar parâmetros cinéticos a partir de experiências TPR, as quais podem ser divididas nas técnicas que utilizam experimentos de TPR com diferentes taxas de aquecimento, e nas técnicas que utilizam regressão não-linear que explora toda a curva experimental do TPR, através do ajuste de uma curva baseada em um modelo cinético (BELOHLAV *et al.*, 2000; MÜLLER *et al.*, 1987; PEKAR *et al.*, 1997, 2000; ZAMOSTNY *et al.*, 2002). Deve ser observado que estimar os parâmetros por meio do ajuste de modelos que descrevem os fenômenos físico-químicos durante o processo de redução, utilizando todos os dados experimentais do perfil, permite que essa estimação seja mais precisa e consistente. Entretanto, a análise quantitativa dos dados baseados em modelos não é suficientemente desenvolvida, pois os mecanismos cinéticos das reações de redução muitas vezes não são completamente conhecidos.

A investigação da redução de catalisadores é feita de forma quantitativa referente às influências das variáveis operacionais na análise de redução termoprogramada, bem como a determinação da energia de ativação e do número de sítios ativos dos catalisadores. Sobre a avaliação e determinação da equação da taxa de redução, a compreensão dos perfis de redução

é normalmente limitada à identificação das temperaturas de máxima taxa de redução, consumo total de agente redutor (que depende das condições, especialmente da taxa de aquecimento, dos experimentos) e número de picos, em particular, que nem sempre estão bem separados (EHRHARD *et al.*, 1985).

GENTRY *et al.* (1979) realizaram o primeiro trabalho com sucesso de análise quantitativa de dados obtidos por TPR, ele utilizou o método da variação da taxa de aquecimento através da temperatura de máxima taxa de redução obtida a diferentes taxas de aquecimento, os autores foram capazes de estimar o valor da energia de ativação e o fator pré-exponencial da redução de íons Cu^{2+} em zeólitas. MONTI *et al.* (1983) estudaram quantitativamente os efeitos dos parâmetros experimentais sobre os perfis de TPR resultantes, utilizando como exemplo o óxido de níquel puro. Métodos para a estimativa dos parâmetros cinéticos da redução de experimentos realizados com diferentes taxas de aquecimento e concentrações de hidrogênio foram propostos pelos autores. LIN (1995) estudaram outras cinéticas típicas de reações heterogêneas e demonstraram que a cinética linear pode mascarar cinéticas mais complexas, levando o investigador a acreditar erroneamente que o sistema estudado pode ser tratado realmente com cinética de primeira ordem.

Geralmente a análise de um perfil de TPR é realizada através de uma técnica chamada de deconvolução (apesar do nome mais adequado ser decomposição), onde a curva total é decomposta em uma soma de curvas (geralmente Gaussianas), sendo atribuído a cada curva um tipo de espécie redutível ou um tipo de sítio ativo. Na figura 5 estão ilustrados os perfis de TPR do catalisador ternário $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ preparado a partir de diferentes sais precursores (CZ_AN: nitratos de cobre, zinco e alumínio; CZ_AN+AH: nitratos de cobre, zinco e alumínio com hidróxido de amônio; CZ_SA: nitratos de cobre e zinco e aluminato de sódio; CZ_SA+NA: nitratos de cobre e zinco e aluminato de sódio com nitrato de alumínio). Pode ser observado que todas as curvas foram deconvoluídas em três picos de redução por uma função de tipo gaussiana (BAHMANI *et al.*, 2016).

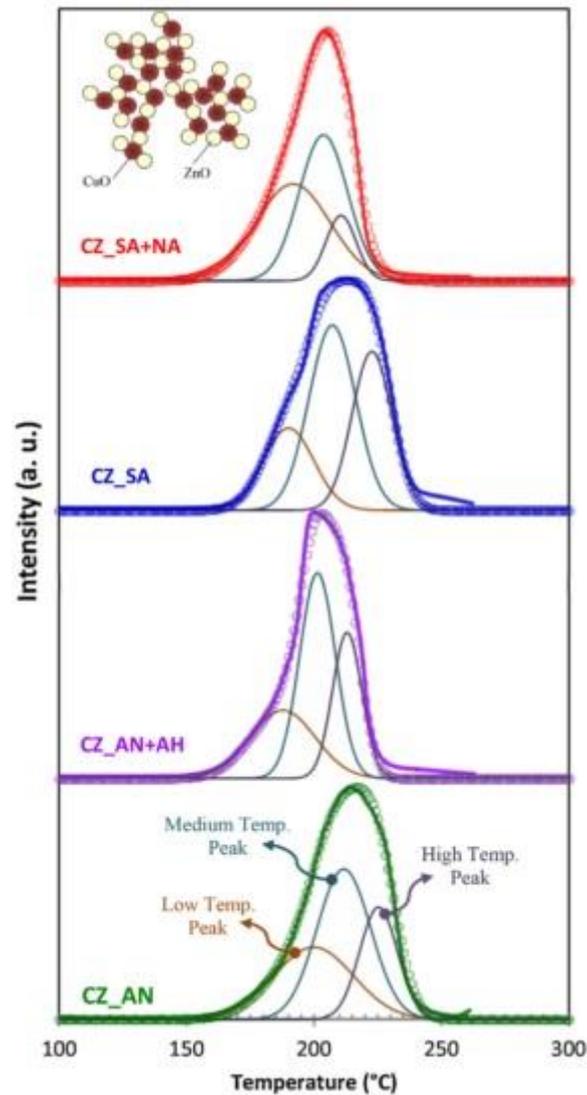


Figura 5 - Perfis de TPR para catalisadores ternário Cu/ZnO/Al₂O₃ divididos por meio do método de deconvolução (BAHMANI et al., 2016)

Apesar da vantagem de ser uma técnica facilmente empregada, consiste basicamente em uma correlação empírica dos dados experimentais não tendo significado físico e o uso dos resultados deste ajuste para a obtenção de características do catalisador, como o número de espécies redutíveis e quantidade de cada espécie, já que não apresenta nenhuma justificativa fenomenológica.

É importante ressaltar que os perfis de redução não fornecem dados separados sobre cada reação que ocorre no sistema, mas apenas a soma de todas as taxas de reação, que é uma informação agrupada. A partir dos dados brutos de TPR, não se pode dizer com certeza quantas reações relevantes ocorrem. Além disso, os dados não fornecem informação se as reações são paralelas ou consecutivas. De fato, dois picos numa curva de TPR poderiam ser

um processo de redução de duas espécies de um óxido metálico, mas também poderia ser uma redução de uma única espécie em diferentes topologias do material sólido (HEIDEBRECHT *et al.*, 2008). No entanto, os dados dão uma boa dica sobre o número mínimo de reações que devem ser consideradas. Este é o ponto de partida para a identificação do modelo.

DELMON (1966) estudou a análise da cinética de redução de CuO através da velocidade empírica de reação, onde a energia de ativação obtida foi maior que a reportada por BOND (1962) e VOGUE (1962), sendo que a explicação das diferenças foi ligada as diferentes expressões cinéticas utilizadas ou também ao método de preparação do óxido. FINCH (1976) tentou representar seus resultados da redutibilidade do ácido crômico suportado por um modelo cinético simples que permite a determinação da razão E/p (energia de ativação E , ordem p de redução) a partir de uma única operação de redução através de um procedimento de linearização. Porém a ordem de reação resultante foi de 2 ou 3 não sendo compreendido de forma mecanicista uma ordem da reação elevada. PLEWA e SKRZYPEK (1989) também estudaram a cinética de redução de óxido de cobre, sendo ajustada uma equação cinética do tipo AVRAMI.

No estudo realizado por ANNESINI *et al.*, (1993), a interpretação da cinética de redução de catalisadores de CuO, Cu₂O, CuO/ZnO, preencheu uma lacuna sobre a interpretação dos perfis de redução através da introdução de um modelo cinético que inclui adsorção/dessorção ativada de H₂ simultaneamente ao consumo de H₂, além do modelo cinéticos simples apresentado pelo TPR.

Existem algumas soluções analíticas aproximadas que permitem calcular rapidamente o perfil de TPR para qualquer reação e compará-lo com os dados medidos, porém essas aproximações só são válidas se cada reação ocorrer independente de todas as outras reações (DOYLE, 1961; WIMMERS, 1986; ŠESTÁK *et al.*, 1973).

CIOCI *et al.*, (1996) investigaram a influência da ordem de reação nos perfis de TPR, esses apresentaram mais sensibilidade as variações na ordem de reação do substrato que na ordem da concentração de hidrogênio. A estimação dos parâmetros cinéticos, principalmente energia de ativação, foi confirmada ser fortemente dependente da ordem de reação utilizada, sendo que no estudo realizado por FIERRO *et al.*, 1996, foi observado que a hipótese de uma reação de primeira ordem na redução pode resultar em parâmetros com 30% de desvio entre os reais e os estimados.

O modelo proposto por HEIDEBRECHT *et al.* (2008) é simples e contribui para uma abordagem de modelagem para sistemas de TPD/TPR de forma que a estimação dos

parâmetros seja eficiente, pois permite considerar um comportamento do material mais complexo, envolvendo reduções paralelas e em múltiplas etapas. Eles utilizaram catalisadores de óxido de ferro reduzido com hidrogênio, considerando que há duas espécies de FeO intermediárias. O resultado deste método de identificação de parâmetros não é um único esquema de reação e seus parâmetros cinéticos ótimos, mas toda uma gama de modelos que se ajustam bem aos dados experimentais. Neste ponto, a interpretação física e química é necessária para ajudar a escolher um ou dois modelos plausíveis que podem ser assumidos para descrever adequadamente o processo de redução.

Alguns exemplos de expressões potencialmente aplicáveis à redução com temperatura programada estão apresentadas na Tabela 1. Estas equações cinéticas descrevem o termo f , conforme apresentado na Equação 2, em função do grau de redução α e o resultado é uma curva de α versus o tempo do tipo sigmoidal.

Tabela 1- Expressões cinéticas do sistema sólido-gás

Equação	$f(\alpha)$
Avrami	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/n}$
Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$
Ordem da reação	$(1-\alpha)^n$

A equação de Avrami foi derivada admitindo núcleos randomicamente distribuídos, criados a uma taxa constante durante a reação e cujas interfaces crescem a uma taxa constante. O expoente de Avrami (n) fornece informações acerca dos processos de nucleação e crescimento de cristais (SANCHES, 2007). A equação de Prout-Tompkins foi derivada para reações de decomposição de sólidos de primeira ordem e autocatalíticas que ocorrem via formação e crescimento de núcleos na superfície e seio do material (NELE *et al.*, 2007). Já a última expressão da tabela consiste em uma cinética onde a ordem de reação é um parâmetro de ajuste.

O uso das expressões apresentadas na Tabela 1 é geralmente restrito à determinação da energia de ativação da reação de redução, algumas vezes usando somente os pontos de máximo do perfil de TPR (SANCHES, 2007). Equações que são baseadas em modelos geométricos ou de processo controlado pelo crescimento da interface podem ser utilizadas também para desenhar a cinética de redução (ŠESTÁK *et al.*, 1973). Assume-se que a nucleação ocorre rapidamente e o processo é governado pelo crescimento da interface.

O modelo Avrami-Erofeyev, que em outros contextos é chamado de modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov é uma abordagem bastante utilizada para explicar as taxas de reações que ocorrem através de mecanismo de nucleação e crescimento de núcleos (N/CN) (AVRAMI, 1939, 1941, 1940).

Uma outra proposta para avaliar os dados que são apresentados pela técnica de redução a temperatura programada se dá através da utilização de modelos fenomenológicos, estes tem um significado físico, consideram as etapas elementares de transferência de massa.

No trabalho de SILVA (1999) três modelos fenomenológicos, baseados em algumas hipóteses, foram desenvolvidos e corroboram que o aumento de área específica é dado pela formação da fase silicato de níquel. Os três modelos apresentam comportamento bastante similar na faixa analisada não podendo ser discriminados utilizando uma metodologia computacional.

KANERVO *et al.*(2004) utilizaram o procedimento de ajuste de todo o perfil de dessorção para estimar parâmetros cinéticos em experimentos de dessorção de hidrogênio de Ni/Al₂O₃. Em um trabalho anterior (KANERVO, 2002), formulou uma equação para uma transformação química não isotérmica, mais geral, relacionada à modelo de nucleação e crescimento de núcleos para transformação bidimensional da redução do óxido de cromo suportado. As características de um modelo de redução de nucleação e crescimento de núcleos se mostrou útil na interpretação da cinética de redução de catalisadores de óxido suportados. Os dados da taxa de redução foram examinados por vários métodos e os modelos cinéticos típicos foram testados. Com base nas informações obtidas, os modelos de nucleação/crescimento de núcleos foram investigados mais de perto e derivados de forma revisada.

DA RÓS (2012) em seu estudo, utilizou um procedimento de análise de todo o perfil de TPD de amônia. A acidez das aluminas calcinadas em diferentes condições foi determinada através do ajuste de um modelo fenomenológico da dessorção de NH₃, possibilitando a estimação dos parâmetros cinéticos envolvidos, bem como melhor quantificar a concentração de sítios ácidos presentes na superfície destas aluminas.

2.6 Comentários Finais

Relatos na literatura são sobre trabalhos que identificam as condições experimentais utilizadas, e também se limitam a compreensão dos perfis de redução identificando à

temperatura de máxima taxa de redução, consumo total de agente redutor (que depende das condições, especialmente da taxa de aquecimento, dos experimentos) e número de picos. (EHRHARD *et al.*, 1985).

Estudar a técnica, não somente como método de caracterização de catalisadores sólidos heterogêneos, mas porque o estudo da técnica tem a grande vantagem de permitir que as propriedades do catalisador sejam avaliadas e que um modelo cinético de redução do catalisador possa ser desenhado.

O perfil de redução do agente redutor dá informações sobre a estrutura superficial e interna do catalisador que está sendo analisado. O estudo do perfil pode ser baseada em dois aspectos principais, na identificação do modelo e na otimização dos parâmetros. A ênfase em estudos que abordam a modelagem cinética utilizando o TPR é reduzida, mesmo sabendo que a técnica é bastante utilizada para caracterização de catalisadores.

DELMON (1966) foi um dos autores que já estudou a cinética de redução de catalisadores de CuO através da velocidade empírica de reação. DOYLE (1961), WIMMERS (1986), ŠESTÁK *et al.* (1973), foram autores de trabalhos que propuseram soluções analíticas aproximadas que permitiram um cálculo rápido do perfil de TPR para qualquer reação, através da comparação com os dados medidos, porém essas aproximações só são válidas se cada reação ocorrer independente de todas as outras reações. O que é importante levar em consideração é que não se pode dizer com certeza quantas reações relevantes ocorrem a partir dos dados brutos de TPR, pois estes dados não fornecem informação se as reações são paralelas ou consecutivas. No entanto, o ponto de partida para identificação do modelo é que esses mesmos dados dão uma boa dica sobre o número mínimo de reações que devem ser consideradas.

Também foi observado que estimar parâmetros por meio do ajuste de modelos, utilizando todos os dados experimentais do perfil, permite que essa estimativa seja mais precisa e consistente, em contra partida a análise quantitativa dos dados baseados em modelos não é muito desenvolvida, pois os mecanismos cinéticos das reações de redução na maioria das vezes não são completamente conhecidos.

Baseado nesta ideia, este trabalho irá investigar através de redução de temperatura programada (TPR) a cinética de redução de catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃, derivados de hidróxidos duplos lamelares e catalisadores de níquel suportados em sílica, utilizando a modelagem fenomenológica para interpretação. É proposto um modelo fenomenológico e avaliado o efeito das condições experimentais nos parâmetros cinéticos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Catalisadores de NiO/SiO₂

A realização do processo de modelagem cinética e estimação dos parâmetros, foram utilizados dados experimentais obtidos por (SILVA, 1999). Estes dados consistem na redução à temperatura programada de um catalisador de níquel suportado em sílica, usando hidrogênio como agente redutor. Foram consideradas diversas condições de taxa de aquecimento, fração de hidrogênio na alimentação e vazão volumétrica do agente redutor. Os catalisadores escolhidos têm frações mássicas de níquel diferentes, também taxas de aquecimento, 5 K/min, 10 K/min e 15 K/min com uma vazão de gás redutor de 20 cm³/min, 35 cm³/min e 50 cm³/min com frações de hidrogênio igual a 1,64% e 5,06%.

3.2 Preparação do precursos Cu/Zn/Al

Os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável (RIBEIRO, 2013). Diversos métodos são propostos para a síntese de HDL, a diferença entre essas metodologias faz com que haja a obtenção de materiais com características distintas, como por exemplo, uma maior cristalinidade, melhor homogeneidade ou ainda se tratar de um método de preparo com melhor reprodutibilidade. A coprecipitação é comumente utilizada, pois não requer aparelhagem complexa para realizar a síntese, sendo empregada na preparação de diversos sistemas de HDL, como de Mg-Al-CO₃ (NODA PÉREZ, *et al.*, 2004) e Cu-Zn-Al-CO₃ (SOUZA *et al.*, 2008).

Primeiramente foi preparado em 100ml de água deionizada uma solução (A), aquosa de sais contendo nitratos de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O), zinco (Zn(NO₃)₂.6H₂O) e alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O) com razão molar de (1,5 M) e 200 ml de uma solução básica (B) de carbonato de sódio (Na₂CO₃) (1 M) e hidróxido de sódio para manter o pH de envelhecimento próximo a 10.

A solução de nitratos (A) foi gotejada lentamente (1 mL/min) com uma bureta sobre a solução básica sob forte agitação mecânica à temperatura ambiente. A solução era mantida sob a agitação por 30 minutos após a precipitação, a fim de obter uma suspensão homogênea. As amostras passaram pelo processo de envelhecimento ou maturação, foram mantidas em recipiente de polipropileno fechado em estufa a temperatura de 65 °C por 16 h. As amostras foram todas filtradas e lavadas com água deionizada a quente (temperatura de 90 °C), para remoção dos íons indesejáveis que podem causar o envenenamento do catalisador, neste caso

o sódio, pois o teor residual deste deve ser mantido abaixo de 0,05% para que seu efeito na atividade do catalisador seja desprezível (LIMA *et al.*, 1998; NAIDU, 1972). O catalisador era seco em estufa a aproximadamente 100°C por uma noite, sendo então moído e peneirado até tamanho de partícula inferior 300 µm.

Na última etapa o catalisador foi calcinado sob um fluxo ar de 50mL/min a uma temperatura máxima de 400 °C por 6 h, onde os precursores hidróxidos e carbonatos foram predominantemente transformados em óxidos.

3.3 Adsorção estática de N₂ (BET)

A determinação da área específica dos materiais foi realizada em um aparelho Micromeritics Tristar II 3020 (V1.03), através de medidas de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, fornecendo a área específica pelo método BET. Os precursores catalíticos foram submetidos à pré-tratamento a 573 K mediante vácuo por 3 horas.

3.4 Difração de Raios-X

Difração de Raios-X foi usada para identificar a estrutura cristalina das amostras e também quantificar o tamanho de partícula destes materiais. Foram realizadas análises para identificação das hidrotalcitas e após a calcinação para identificação dos óxidos mistos. O procedimento de análise consiste em incidir sobre a amostra uma radiação eletromagnética monocromática de pequeno comprimento de onda, os raios-X. A estrutura atômica de materiais cristalinos, a qual é constituída por um arranjo ordenado de átomos entre camadas atômicas que se repetem entre distâncias fixas, atua como uma grade de difração para os raios-X incidentes. Isto só é possível devido à dimensão similar entre as distâncias das ligações atômicas do material estudado e o comprimento de onda dos raios-X incidentes (CLEARFIELD *et al.*, 2008).

3.5 Fluorescência de Raios-X

Analisa qualitativamente e quantitativamente todos os elementos químicos da amostra. As medidas das amostras sólidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (Shimadzu XRF-1800). Análises realizadas no

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.6 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR)

As análises de redução à temperatura programada foram realizadas no LRC – Laboratório de Reatividade e Catálise. Para a análise utilizou-se 50 mg de amostra dispostas em um reator de quartzo na forma de U, submetidas até a temperatura de 400 °C, usando hidrogênio como agente redutor com uma fração molar de 1,5%. Na Tabela 2 estão listadas as condições experimentais usadas nas análises de TPR.

Tabela 2 - Condições de cada experimento de TPR.

Experimentos	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Vazão volumétrica (ml/min)
1	5	30
2	5	60
3	10	30
4	10	60

3.7 Modelagem dos experimentos de redução à temperatura programada

3.7.1 Procedimento de deconvolução (decomposição)

Em geral, a deconvolução é um método usado para decompor uma curva com dois ou mais picos em uma soma de curvas de pico único, com o objetivo de gerar a identificação e análise mais apropriadas desses picos. Normalmente função de distribuição de probabilidade gaussiana. A soma geralmente de 2 a 4 curvas corresponde ao comportamento do efeito agregado de processos aleatórios independentes e similares sob certas circunstâncias. É considerada a Equação (5) (HOANG *et al.*, 2011; PITHA *et al.*, 1966), onde y_0 é o deslocamento da linha de base, D é a área sob a curva, σ é o desvio padrão (estritamente relacionado com a largura do pico) e x_0 é a posição central do pico.

$$y = y_0 + \frac{D}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2\right] \quad (5)$$

Diversas combinações de formas e número de picos podem ser testadas até que a combinação ótima seja obtida com o menor número de erros, portanto, o método de

deconvolução é fácil de usar para análise de curvas e decomposição de pico. É possível realizar a deconvolução através de programas computacionais em que os picos que se sobrepõem são extraídos, mostrando informações sobre picos ocultos, área de pico, posição central e largura de cada pico. Muitas vezes decompor alguns picos sobrepostos não é uma tarefa fácil, uma vez que o ajuste de curva pode apresentar mínimos locais ou resultar em picos coincidentes, ou seja, duas curvas gaussianas descrevendo o mesmo pico.

Consequentemente, mesmo para essa abordagem, pode ser necessário o uso de rotinas computacionais para otimização robusta e global para superar essas deficiências. No entanto, a falta de significância física ou fenomenológica é a principal desvantagem deste método, uma vez que não há base teórica que suporte o uso de funções de probabilidade de distribuição, embora algumas curvas de múltiplos picos possam ser bem descritas pela soma dessas curvas de pico único.

3.7.2 Procedimento Fenomenológico

A modelagem dos dados experimentais de redução à temperatura programada envolveu dois balanços molares, um na superfície do catalisador (fase sólida) e outro na fase gasosa. O modelo cinético da redução de cada espécie redutível i é apresentado na Equação 6, sendo expresso pela taxa de reação do sistema sólido – gás.

$$-r_i = k_i P_{H_2}^p C_{x_i}^q \quad (6)$$

O modelo consiste na taxa de reação (taxa de consumo, mol/(g_{cat}.s)) $-r_i$ da espécie i descrita em função da velocidade específica de redução k_i , descrita conforme a Equação de Arrhenius, da concentração da espécie redutível C_{x_i} e da pressão parcial de hidrogênio P_{H_2} , sendo p e q as ordens de reação em relação a cada composto. A reação será através de óxido metálico e hidrogênio que irá se reduzir a um sistema de metal puro como já foi mencionado anteriormente na revisão bibliográfica dado pela Equação 2. A dependência da constante cinética com a temperatura foi descrita através da equação de Arrhenius reparametrizada, conforme a Equação (7).

$$k_i = \exp \left[A_i + B_i \frac{(T - T_{ref})}{T} \right] \quad (7)$$

onde T_{ref} é uma temperatura de referência, cuja definição apropriada permite minimizar as correlações entre os parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Já o balanço de massa do agente redutor, apresentado na Equação 8, consiste em igualar a variação da concentração com a taxa de reação, multiplicada pela massa de catalisador, M_{Cat} , dividida pela vazão volumétrica v (o termo diferencial nesta equação é excluído já que a dinâmica na fase gasosa é muito mais rápida que na fase sólida).

$$C_{H_2}^{in} - C_{H_2} = \frac{M_{Cat}}{v} \sum_{i=1}^{NS} r_i \quad (8)$$

As concentrações iniciais de cada espécie são estimadas como parâmetros, em conjunto com os parâmetros A_i e B_i da Equação de Arrhenius. Já as ordens de reação são fixadas em valores iguais a 1 ou 2, sendo resultado do modelo usado para avaliar os melhores valores. A variável observada para o ajuste é a concentração hidrogênio na saída do reator.

3.8 Métodos numéricos e estimação de parâmetros

A minimização da função objetivo de mínimos quadrados, conforme a Equação 9, foi realizada com o auxílio do método híbrido de otimização (SCHWAAB *et al.*; 2008). A otimização é iniciada com o método do Enxame de Partículas, um método de otimização global que aumenta a probabilidade de se encontrar o mínimo global, mesmo em problemas de complexidade alta; em seguida, o melhor valor encontrado pelo método do Enxame de Partículas é usado como estimativa inicial por um método de Gauss-Newton, um método de busca local baseado em derivadas, refinando a solução e garantido matematicamente que a solução encontrada é um mínimo.

O Enxame de Partículas tem características interessantes: nas primeiras iterações, a característica aleatória da busca é alta e as partículas conduzem uma busca global através da região de busca; é entre cada iteração que os melhores pontos de cada partícula são reavaliados e se verifica se a melhor posição foi melhorada; ao longo das iterações as partículas convergem e a busca passa a ter um alto caráter local, aprimorando a qualidade da

solução encontrada. O equilíbrio entre a busca global e a busca local é fundamental para o sucesso do método, garantindo simultaneamente a busca global e uma boa precisão dos resultados finais (SCHWAAB, 2005).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (C_{H_2,i}^{exp} - C_{H_2,i}^{mod})^2 \quad (9)$$

Na figura 6 é apresentado o fluxograma do método do Enxame de Partículas.

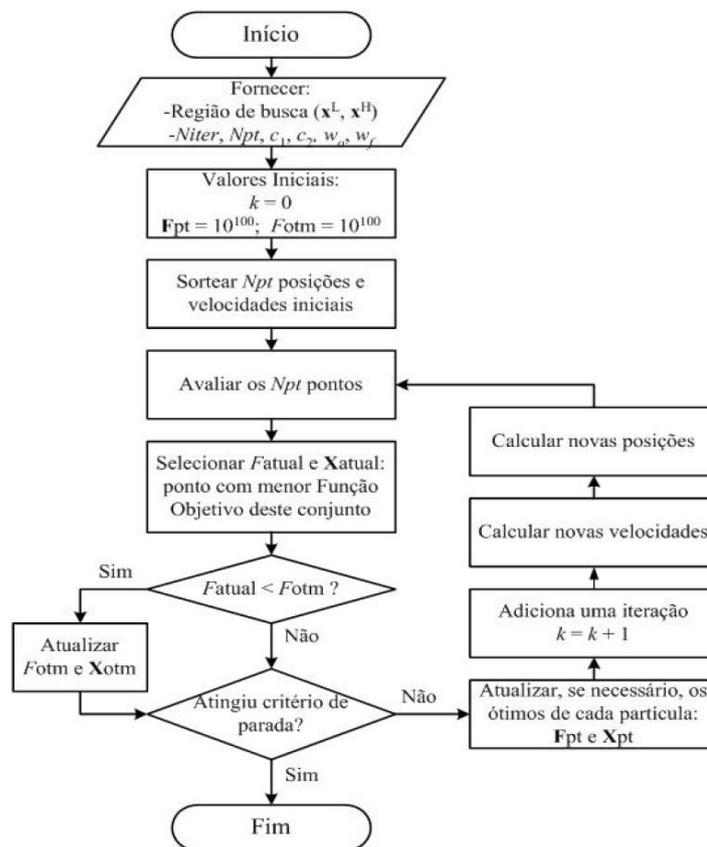


Figura 6 - Algoritmo do método do Enxame de Partículas (SCHWAAB, 2005)

Por se tratar de um método estocástico de otimização, foram realizadas pelo menos cinco minimizações para cada amostra, cada uma com 500 iterações e 50 partículas, de forma a maximizar a probabilidade de que o ótimo global do ajuste seja obtido.

A avaliação comparativa entre os modelos avaliados neste trabalho será feita através de duas formas distintas, ambas baseada em testes usando a distribuição F de Fisher. A primeira forma será baseada em um teste de comparação de modelos aninhados, já que um modelo com 2 espécies redutíveis incorpora o modelo com 1 espécie redutível; um modelo

com 3 espécies redutíveis incorpora o modelo com 2 espécies redutíveis, e assim por diante. Nesta comparação, sempre foram considerados modelos com estrutura idêntica, isto é, as ordens de reação em relação ao hidrogênio e à espécie redutível é a mesma para cada taxa de redução de cada espécie redutível. A avaliação é feita através da Equação 10, onde $M1$ identifica o modelo com menor número de espécies redutíveis e $M2$ o modelo com maior número de espécies redutíveis, NP é o número de parâmetros de cada modelo e NE é o número de medidas experimentais. Esta equação avalia a redução no valor da função objetivo devido a adição de mais termos em relação à função objetivo com maior número de termos, sempre ponderando pelos respectivos graus de liberdade. Esta razão tem distribuição F de Fisher com $NP_{M2}-NP_{M1}$ e $NE-NP_{M2}$ graus de liberdade, o qual pode ser comparado com um valor crítico da distribuição F de Fisher definido com um nível de confiança de 95%. Se o valor de F_{calc} é maior que este valor crítico, significa que a adição de mais termos resultou em uma queda significativa da função objetivo, validando estatisticamente o aumento de termos do modelo.

$$F_{calc} = \frac{\left(\frac{F_{obj,M1} - F_{obj,M2}}{NP_{M2} - NP_{M1}} \right)}{\left(\frac{F_{obj,M2}}{NE - NP_{M2}} \right)} \equiv F_{NP_{M2} - NP_{M1}, NE - NP_{M2}} \quad (10)$$

A segunda forma de comparação de modelos será usada quando modelos com um mesmo número de espécies redutíveis são comparados, isto é, quando são modificadas as ordens de reação em relação ao hidrogênio e às espécies redutíveis. Este teste baseia-se em uma comparação das variâncias, conforme a Equação 10, onde a razão entre as duas variâncias tem distribuição F de Fisher com $NE-NP_{M1}$ e $NE-NP_{M2}$ graus de liberdade. Sendo o modelo M2 aquele que tem a menor função objetivo, a razão das variâncias F_{calc} definida na Equação 10 é comparada com o valor crítico da distribuição F de Fisher definido com um nível de confiança de 95%. Se o valor de F_{calc} é maior que este valor crítico, significa que o modelo M2 é significativamente melhor que o modelo M1.

$$F_{calc} = \frac{\left(\frac{F_{obj,M1}}{NE - NP_{M1}} \right)}{\left(\frac{F_{obj,M2}}{NE - NP_{M2}} \right)} \equiv F_{NE - NP_{M1}, NE - NP_{M2}} \quad (11)$$

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos nesta dissertação foram divididos em duas partes. A parte inicial trata da modelagem dos dados de TPR de catalisadores de níquel suportados em sílica (Ni/SiO₂) disponíveis no trabalho de SILVA (1999). Os catalisadores foram sintetizados por impregnação. Neste trabalho estão disponíveis dados de experimentos de TPR realizados em diferentes condições com um mesmo catalisador, possibilitando a avaliação dos efeitos das condições de análise nos parâmetros cinéticos estimados, também é possível analisar o ajuste de forma empírica e fenomenológica.

A segunda parte dos resultados trata da síntese e caracterização por TPR de catalisadores de Cu/Zn/Al derivados de hidrotalcitas. Foram realizados experimentos em diferentes condições de análise de TPR, bem como variado a razão entre cobre e zinco, permitindo a avaliação do efeito da quantidade de material redutível nas análises de TPR.

Este trabalho inicial tem como objetivo mostrar as vantagens da modelagem fenomenológica e os problemas do ajuste empírico, justificando a modelagem fenomenológica usada nas análises de TPR deste trabalho.

4.1 Catalisadores de Ni/SiO₂

Neste trabalho foram escolhidos três experimentos de TPR, retirados do trabalho de SILVA (1999), e foram chamados de Ni_{11,4}, Ni_{16,9} e Ni_{36,8}. O catalisador de cada experimento contém diferentes concentrações de Níquel e foi submetido a diferentes condições de redução, diferentes taxas de aquecimento, vazões de gás redutor e também com diferente fração de hidrogênio, de forma a apresentar uma boa variação nos perfis de TPR. As condições dos experimentos escolhidos para realização dos ajustes são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de cada experimento de TPR

Experimento	% Ni	T ₀ (K)	T _f (K)	β (K/min)	v (cm ³ /min)	% H ₂ (V/V)
Ni _{11,4}	11,4	671,65	1003,65	5	20	1,64
Ni _{16,9}	16,9	873,15	1373,15	15	50	1,64
Ni _{36,8}	36,8	632,15	1049,65	10	35	5,06

Os perfis de TPR dos dados experimentais Ni_{11,4}, Ni_{16,9} e Ni_{36,8} estão ilustrados nas Figuras 7, 8 e 9. Nota-se dois picos de consumo de H₂ bem evidenciados. O primeiro pode ser atribuído ao níquel mais exposto ou acessível com menor interação com o suporte,

característico da fase NiO. O segundo pico em temperatura mais elevada é referente ao níquel com menor acessibilidade ao H₂ e possuindo uma maior interação com o suporte. Já o terceiro pico, de menor intensidade, pode ser atribuído a uma espécie de níquel com forte interação com o suporte, ou mesmo a uma espécie silicato de níquel (Ni₂SiO₄ ou NiSiO₃) (JÓZWIAK *et al.*, 2005; POMPEO *et al.*, 2005).

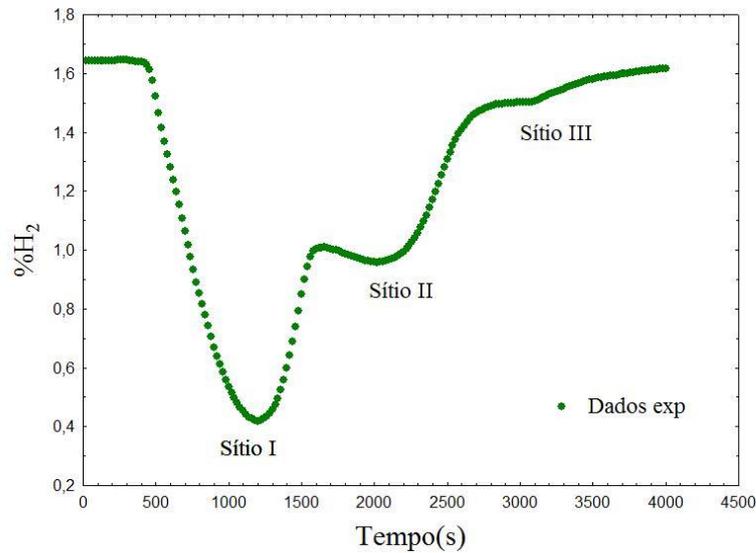


Figura 7 - Perfil de redução de Ni/SiO₂ nas condições do Experimento Ni_{11,4}

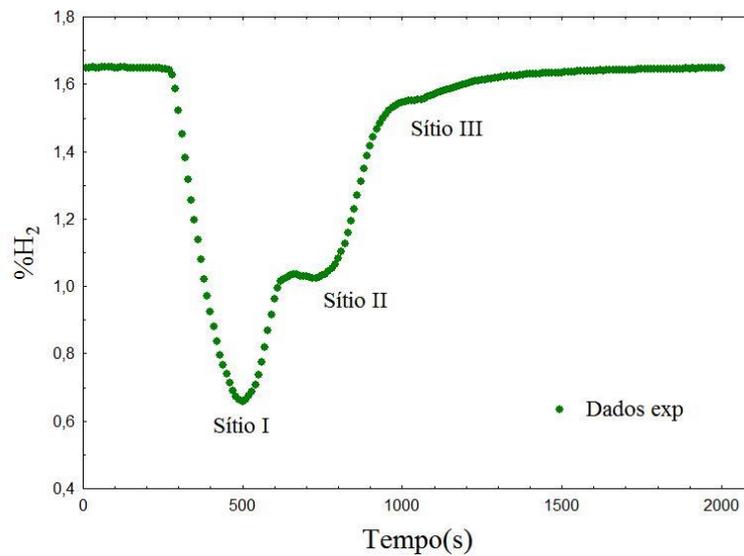


Figura 8 - Perfil de redução de Ni/SiO₂ nas condições do Experimento Ni_{16,9}

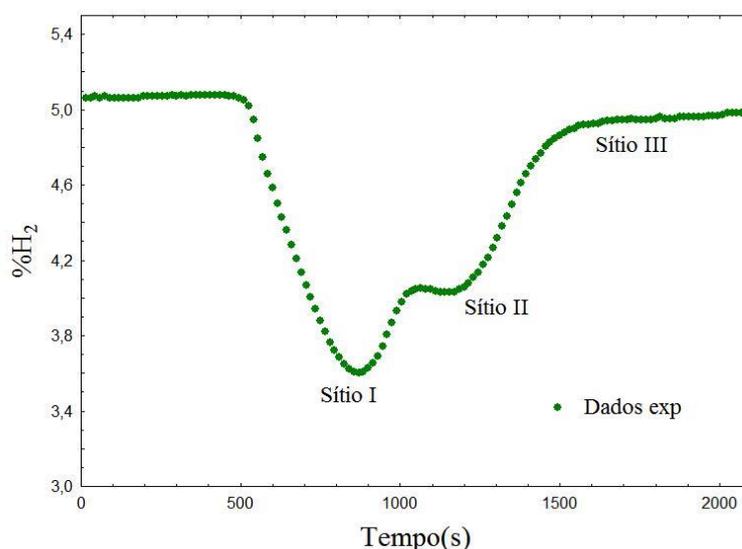


Figura 9 - Perfil de redução de Ni/SiO₂ nas condições do Experimento Ni_{36,8}

No experimento Ni_{36,8} não é possível perceber nitidamente o terceiro pico de redução, é o experimento com maior concentração de níquel e foi o submetido a maiores frações do agente redutor (H₂).

Através do ajuste de modelos cinéticos ao perfil de temperatura programada de redução (TPR) pode ser investigado a cinética de redução desses catalisadores metálicos de NiSiO₂ preparados por deposição-precipitação e confirmar se a presença de um terceiro sítio no catalisador é relevante para a modelagem cinética do TPR.

A modelagem cinética de redução à temperatura programada foi realizada fazendo o ajuste de modelos fenomenológicos, considerando a presença de duas ou três espécies redutíveis, foram variadas as ordens de reação em relação ao agente redutor, p e em relação às espécies redutíveis, q da Equação 5. Os parâmetros cinéticos dos modelos foram estimados, e mostram valores numa faixa que pode ser considerada usual para descrever uma reação química.

São apresentados os resultados com relação à qualidade do ajuste de cada condição submetida. Os valores apresentados são da função objetivo, dos parâmetros estimados juntamente com os respectivos valores dos desvios padrões, além das figuras com os ajustes dos modelos, onde pode-se observar a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais.

4.1.1 Resultados experimento Ni11,4 - Ajustes do modelo fenomenológico

Na Tabela 4 são apresentados os resultados do ajuste do modelo fenomenológico com dois e três sítios redutíveis, variando-se as ordens p e q , respectivamente, em relação à pressão parcial de hidrogênio e à concentração de cada tipo de sítio. Os parâmetros estimados foram as concentrações de cada sítio, C_i e os valores de A_i e B_i que correspondem, de acordo com a Equação 5, ao logaritmo natural da constante cinética da espécie na temperatura de referência, $A_i = \ln(k_{i,Tref})$ e à energia de ativação adimensionada da reação de redução da espécie i , $B_i = E_i/(R.T_{ref})$, sendo a temperatura de referência utilizada igual a 850 K. Entre parênteses são apresentados os desvios padrões dos parâmetros estimados.

Tabela 4 - Resultados da estimação de parâmetros com modelos de diferentes ordens de reação do Experimento Ni_{11,4}, considerando 2 e 3 espécies redutíveis.

Ordem (p,q)	1:1		1:2		2:1		2:2	
	sítio 2	sítio 3						
F_{obj}	1,014	0,523	0,414	0,253	1,110	0,537	0,372	0,197
C₁	0,100 (0,004)	0,107 (0,003)	0,130 (0,002)	0,138 (0,002)	0,104 (0,004)	0,108 (0,003)	0,125 (0,002)	0,132 (0,001)
C₂	0,123 (0,005)	0,100 (0,009)	0,097 (0,003)	0,084 (0,003)	0,117 (0,004)	0,098 (0,007)	0,102 (0,002)	0,089 (0,002)
C₃	-	0,027 (0,008)	-	0,011 (0,002)	-	0,027 (0,007)	-	0,012 (0,001)
A₁	2,757 (0,147)	2,637 (0,095)	13,203 (0,136)	12,892 (0,099)	7,794 (0,161)	7,702 (0,104)	18,624 (0,139)	18,308 (0,093)
A₂	-1,690 (0,036)	-1,386 (0,073)	8,137 (0,049)	8,506 (0,074)	2,682 (0,038)	2,984 (0,068)	12,474 (0,047)	12,857 (0,065)
A₃	-	-3,535 (0,454)	-	5,101 (0,689)	-	0,721 (0,403)	-	9,377 (0,579)
B₁	35,519 (1,092)	34,578 (0,685)	44,573 (0,769)	43,217 (0,562)	40,124 (1,232)	39,340 (0,776)	50,902 (0,827)	49,419 (0,551)
B₂	18,171 (0,972)	21,998 (1,326)	33,589 (1,123)	41,455 (1,496)	18,741 (1,038)	22,276 (1,303)	31,817 (1,044)	39,558 (1,258)
B₃	-	18,148 (5,999)	-	53,383 (9,252)	-	17,461 (5,534)	-	51,983 (7,882)

Observando os valores apresentados na tabela 4, independente do par de ordens considerado, os valores da função objetivo para o modelo com 3 espécies redutíveis, conforme tabela 4, são menores que aqueles obtidos para o modelo com 2 espécies redutíveis. Inicialmente deve-se deixar claro que esta melhora é esperada, já que o modelo com 3 espécies redutíveis incorpora o modelo de 2 espécies redutíveis (para um mesmo par de ordens de reação). Quando a incorporação de uma espécie redutível não melhorar em nada a qualidade do ajuste, o modelo com 3 espécies redutíveis é reduzido ao modelo de 2 espécies redutíveis. Assim, para julgar o aumento na qualidade do ajuste deve-se realizar um teste estatístico que comprove uma queda significativa da função objetivo.

Pode-se verificar também que o valor da função objetivo quando o modelo tem ordens 1:1 e 2:1 são razoavelmente maiores que as funções objetivos quando o modelo tem ordens 1:2 e 2:2, indicando que o aumento de 1 para 2 na ordem da reação das espécies redutíveis tem um impacto muito maior do que a mudança na ordem de reação em relação à pressão parcial do hidrogênio. O modelo com par de ordens igual a 2:2 alcançou a função objetivo com o valor menor, o que apesar de ser melhor do ponto de vista numérico, ainda precisa ser avaliado com relação à significância estatística desta diferença.

Na Figura 10 é apresentado uma comparação entre o ajuste dos modelos aos dados experimentais para os 4 pares de ordens de reação com relação aos sítios. Nota-se que não há uma boa aderência do modelo aos dados experimentais no início da reação para ambas condições consideradas de 2 e 3 sítios. A má qualidade do ajuste pode ser atribuída a falta de capacidade do modelo cinético em descrever o mecanismo da etapa inicial de redução, quando todo o material está oxidado. Deve ser observado que uma vez que parte do níquel está reduzida, este pode atuar como catalisador da reação facilitando a adsorção do hidrogênio da fase gasosa. Já na parte final do ajuste, é possível identificar que para o modelo de 3 sítios, os dados experimentais se aderem ao modelo, indicando claramente que a adição de uma terceira espécie redutível provoca uma melhora na capacidade preditiva do modelo.

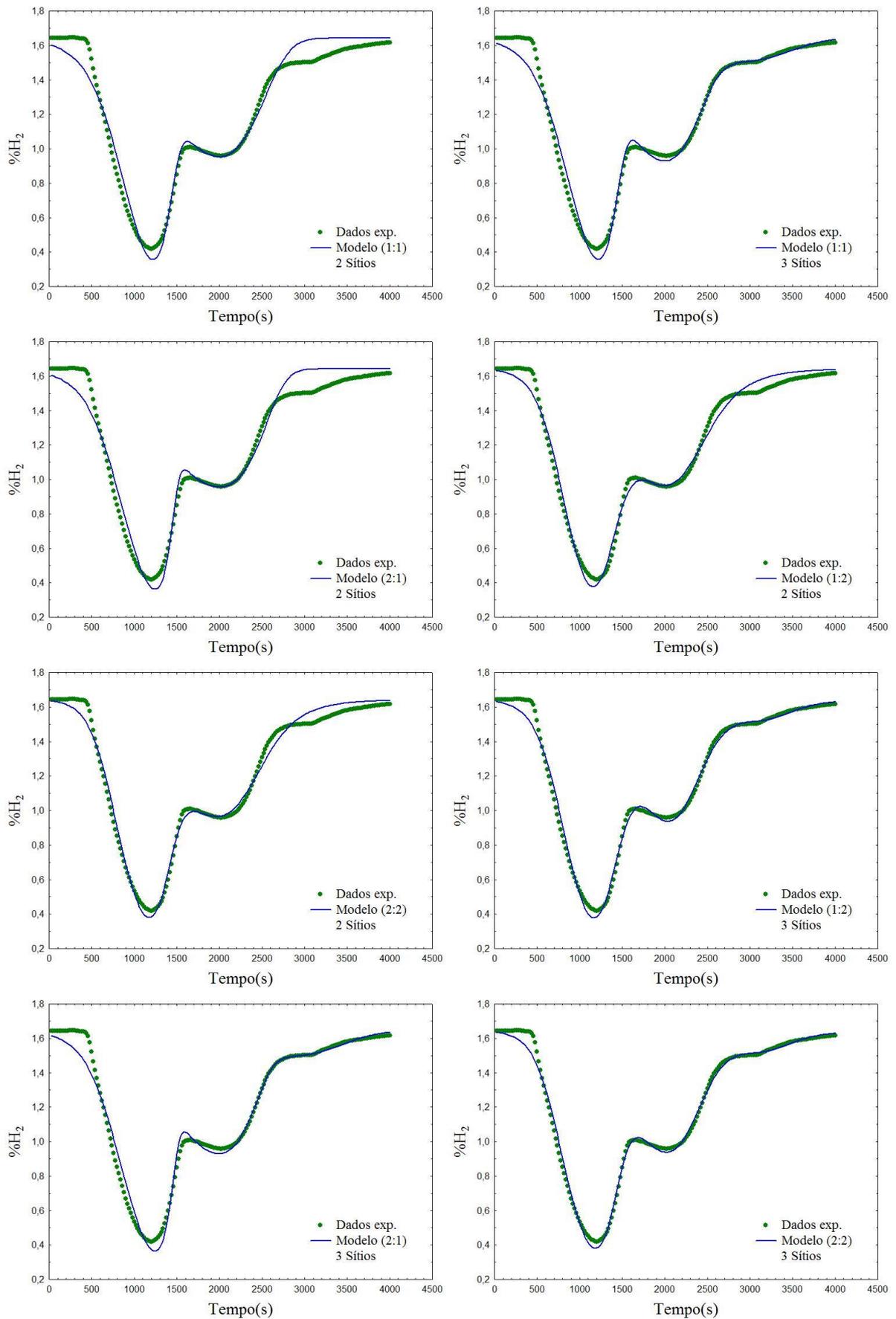


Figura 10 - Perfil de TPR Experimento Ni_{11,4} (2 e 3 sítios)

4.1.2 Resultados experimento Ni11,4 - Ajuste do modelo empírico

O modelo empírico de deconvolução considerou uma soma de três curvas gaussianas, conforme apresentado na Equação (5). O parâmetro y_0 é o deslocamento da linha de base e foi ajustado igual à fração de hidrogênio em tempo igual a zero. De forma que existem 9 parâmetros a serem encontrados através da minimização da função objetiva dos mínimos quadrados, apresentada na Equação (9). Uma vez que a minimização foi realizada, o modelo ajustado aos dados experimentais pode ser avaliado a partir da Figura 11, que mostra o modelo empírico ajustado aos dados experimentais e três curvas gaussianas para cada pico de redução observado. O modelo empírico adequado aos dados experimentais pode ser considerado adequado com um valor de função objetivo mínimo igual a 0,2224 e um coeficiente de determinação, R^2 , igual a 0,9924.

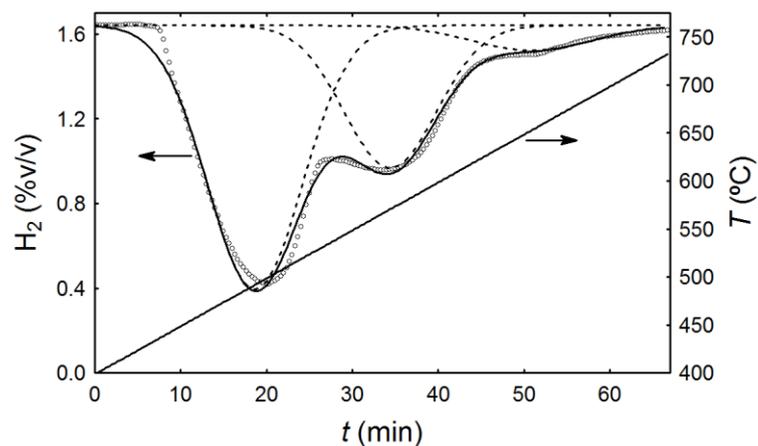


Figura 11 - Modelo empírico ajustado aos dados experimentais

Tabela 5 apresenta valores de parâmetros estimados e valores de desvio padrão para cada parâmetro (entre parênteses) para o modelo empírico usado na deconvolução do perfil de redução. As frações de cada espécie redutível em níquel, $F_{Ni, i}$, também são apresentadas e foram calculadas como frações de cada área de pico.

Tabela 5 - Valores estimados do parâmetro (e desvio padrão) de três curvas gaussianas usadas na deconvolução do perfil de redução de Ni/SiO₂.

Pico	A_i	$x_{0,i}$ (min)	σ_i (min)	$F_{Ni,i}$
1	17,2 (0,249)	19,0 (0,087)	5,50 (0,075)	0,607
2	9,08 (0,472)	34,7 (0,168)	5,38 (0,228)	0,320
3	2,07 (0,351)	51,2 (1,303)	7,00 (1,115)	0,073

Embora modelo empírico baseado na soma de três curvas gaussianas apresentasse uma boa representação de dados experimentais, os valores de parâmetros estimados apenas fornecem informações sobre a posição central de cada pico e sua área, utilizada para o cálculo da fração de cada espécie redutível. O conteúdo da informação desses resultados é muito baixo, como esperado quando se trata de modelos sem qualquer base fenomenológica.

4.1.3 Resultados experimento Ni_{16,9} - Ajustes do modelo fenomenológico

Na Tabela 6 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos com diferentes ordens de reação, mas sempre com 2 espécies redutíveis.

Os resultados apresentados na tabela 6 estão de acordo com os apresentados para os ajustes do modelo aos dados do Experimento Ni_{16,9}: o aumento da ordem de reação em relação à pressão parcial de hidrogênio aparentemente não interfere na qualidade do ajuste; já o aumento da ordem de reação em relação às espécies redutíveis de 1 para 2 provoca uma queda razoável no valor da função objetivo.

Pode ser observado que em termos do valor da função objetivo com os dados do Experimento Ni_{16,9}, a queda no seu valor quando o número de espécies redutíveis é aumentado de 2 para 3 não é tão grande como foi o observado com os dados do Experimento Ni_{11,4}. Este resultado é devido ao pequeno efeito da terceira espécie no perfil de redução. Assim, um teste estatístico será realizado para verificar se realmente existe a necessidade de se adicionar uma terceira espécie redutível ao modelo.

Tabela 6 - Resultados da estimação de parâmetros com modelos de diferentes ordens de reação do Experimento Ni_{16,9}, considerando 2 e 3 espécies redutíveis.

Ordem	1:1		1:2		2:1		2:2		
	Sítio	2	3	2	3	2	3	2	3
F_{obj}		0,460	0,279	0,165	0,116	0,498	0,289	0,155	0,0993
C₁		0,057 (0,004)	0,060 (0,003)	0,077 (0,002)	0,082 (0,002)	0,059 (0,003)	0,108 (0,003)	0,075 (0,002)	0,078 (0,001)
C₂		0,084 (0,003)	0,072 (0,007)	0,067 (0,002)	0,059 (0,002)	0,081 (0,003)	0,098 (0,007)	0,068 (0,002)	0,062 (0,002)
C₃		-	0,016 (0,006)	-	0,007 (0,001)	-	0,027 (0,007)	-	0,007 (0,001)
A₁		-9,483 (0,338)	-9,325 (0,231)	-1,921 (0,361)	-1,729 (0,135)	-6,069 (0,360)	7,702 (0,104)	1,457 (0,187)	1,509 (0,144)
A₂		-7,390 (0,320)	-8,058 (0,447)	-2,293 (0,174)	-4,045 (0,486)	-3,250 (0,355)	2,984 (0,068)	2,157 (0,358)	0,739 (0,446)
A₃		-	-8,113 (2,674)	-	-5,243 (3,585)	-	0,721 (0,403)	-	-0,321 (0,579)
B₁		65,259 (1,769)	64,158 (1,767)	82,026 (1,938)	79,464 (1,261)	72,277 (2,671)	39,340 (0,776)	90,000 (1,686)	88,980 (3,110)
B₂		34,361 (2,416)	38,729 (2,48)	59,703 (1,614)	69,572 (2,733)	35,339 (1,852)	22,276 (1,303)	59,186 (1,917)	67,362 (2,521)
B₃		-	28,457 (10,812)	-	62,483 (14,275)	-	17,461 (5,534)	-	59,478 (12,468)

Na Figura 12 são apresentados os ajustes dos modelos aos dados experimentais do experimento Ni_{16,9}. Aqui é interessante observar que o aumento da ordem de reação de 1 para 2 e relação às espécies redutíveis além de melhorar a qualidade do ajuste na faixa de sobreposição dos picos relativos a primeira e segunda espécie redutível, também provoca uma melhora no ajuste da parte final, já que nestas condições de TPR a presença da terceira espécie redutível não é tão significativa como observado nas condições do Experimento Ni_{11,4}.

Entretanto, mais uma vez a arte inicial da reação de redução não teve uma boa aderência, indicando que nestas condições o modelo cinético proposto (baseado no ajuste das ordens de reação) não é capaz de prever o real comportamento fenomenológico do sistema.

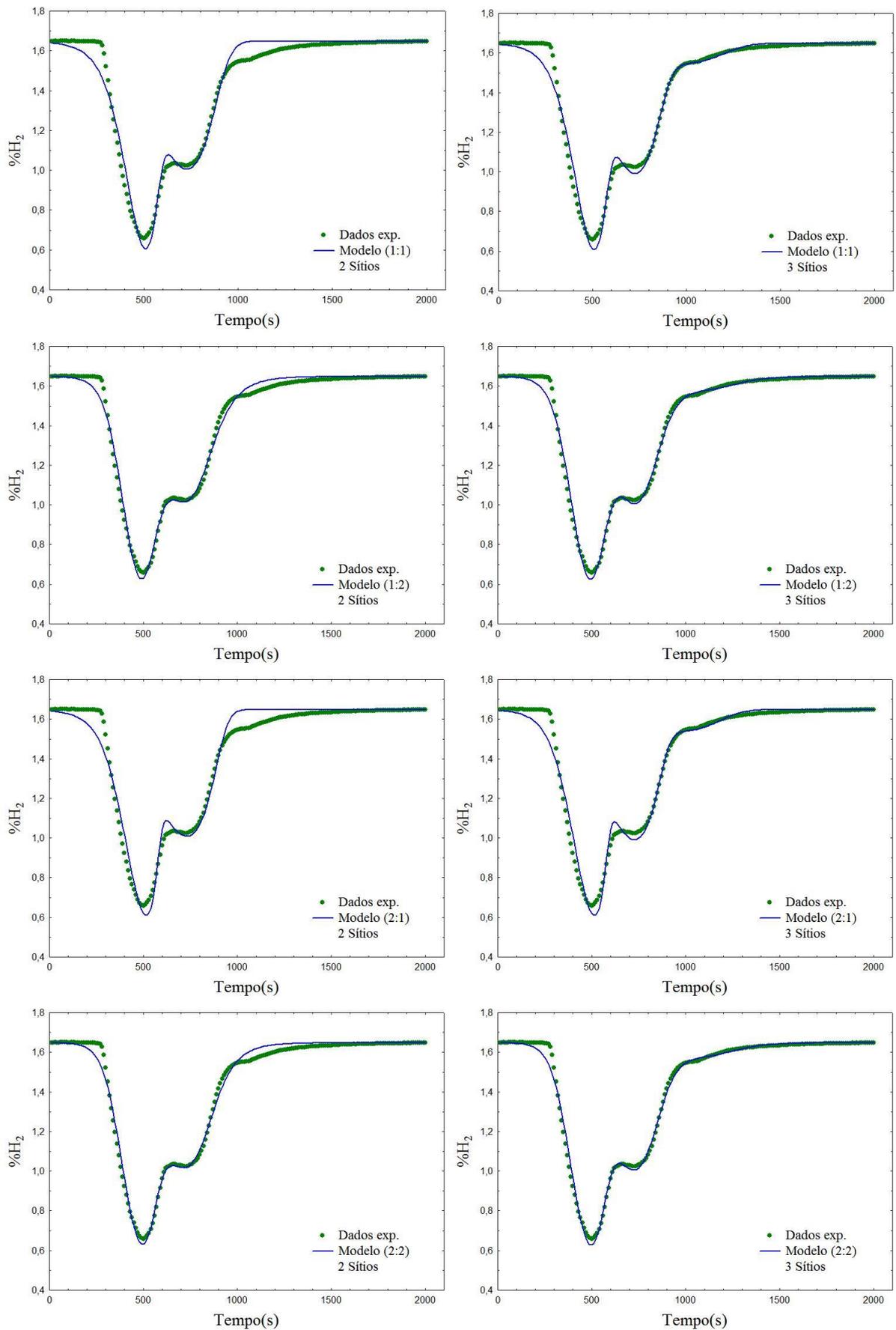


Figura 12 - Perfil de TPR experimento Ni16,9 (2 e 3 sítios)

4.1.4 Resultados experimento Ni_{36,8}- Ajustes do modelo fenomenológico

A seguir são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos com duas e três espécies redutíveis aos dados do Experimento Ni_{36,8}, variando-se as ordens de reação de redução, conforme dados apresentados na Tabela 7 e os ajustes na Figura 13.

Tabela 7 - Resultados da estimação de parâmetros com modelos de diferentes ordens de reação para os dados de TPR do Experimento Ni_{36,8}, considerando 2 e 3 espécies redutíveis.

Ordem	1:1		1:2		2:1		2:2		
	Sítio	2	3	2	3	2	3	2	3
F_{obj}		0,989	0,441	0,482	0,218	1,024	0,445	0,466	0,196
C₁		0,077 (0,007)	0,081 (0,005)	0,116 (0,005)	0,131 (0,003)	0,078 (0,007)	0,082 (0,005)	0,112 (0,005)	0,127 (0,003)
C₂		0,137 (0,008)	0,119 (0,008)	0,102 (0,006)	0,082 (0,004)	0,134 (0,008)	0,117 (0,008)	0,105 (0,005)	0,085 (0,003)
C₃		-	0,030 (0,006)	-	0,017 (0,002)	-	0,031 (0,005)	-	0,017 (0,002)
A₁		2,118 (0,243)	2,041 (0,151)	12,402 (0,256)	11,872 (0,145)	5,438 (0,250)	5,378 (0,156)	15,911 (0,265)	15,377 (0,142)
A₂		-1,646 (0,053)	-1,422 (0,067)	8,397 (0,082)	8,898 (0,101)	1,458 (0,053)	1,686 (0,067)	11,471 (0,080)	11,968 (0,095)
A₃		-	-4,047 (0,267)	-	5,344 (0,404)	-	-0,994 (0,252)	-	8,425 (0,370)
B₁		37,214 (1,892)	36,493 (1,133)	45,350 (1,351)	43,223 (0,781)	39,142 (1,979)	38,524 (1,195)	48,045 (1,425)	45,833 (0,780)
B₂		21,631 (1,328)	24,273 (1,44)	38,106 (1,696)	47,702 (1,883)	21,934 (1,351)	24,521 (1,406)	37,347 (1,617)	46,802 (1,765)
B₃		-	14,719 (3,672)	-	34,791 (5,496)	-	14,392 (3,555)	-	33,828 (5,118)

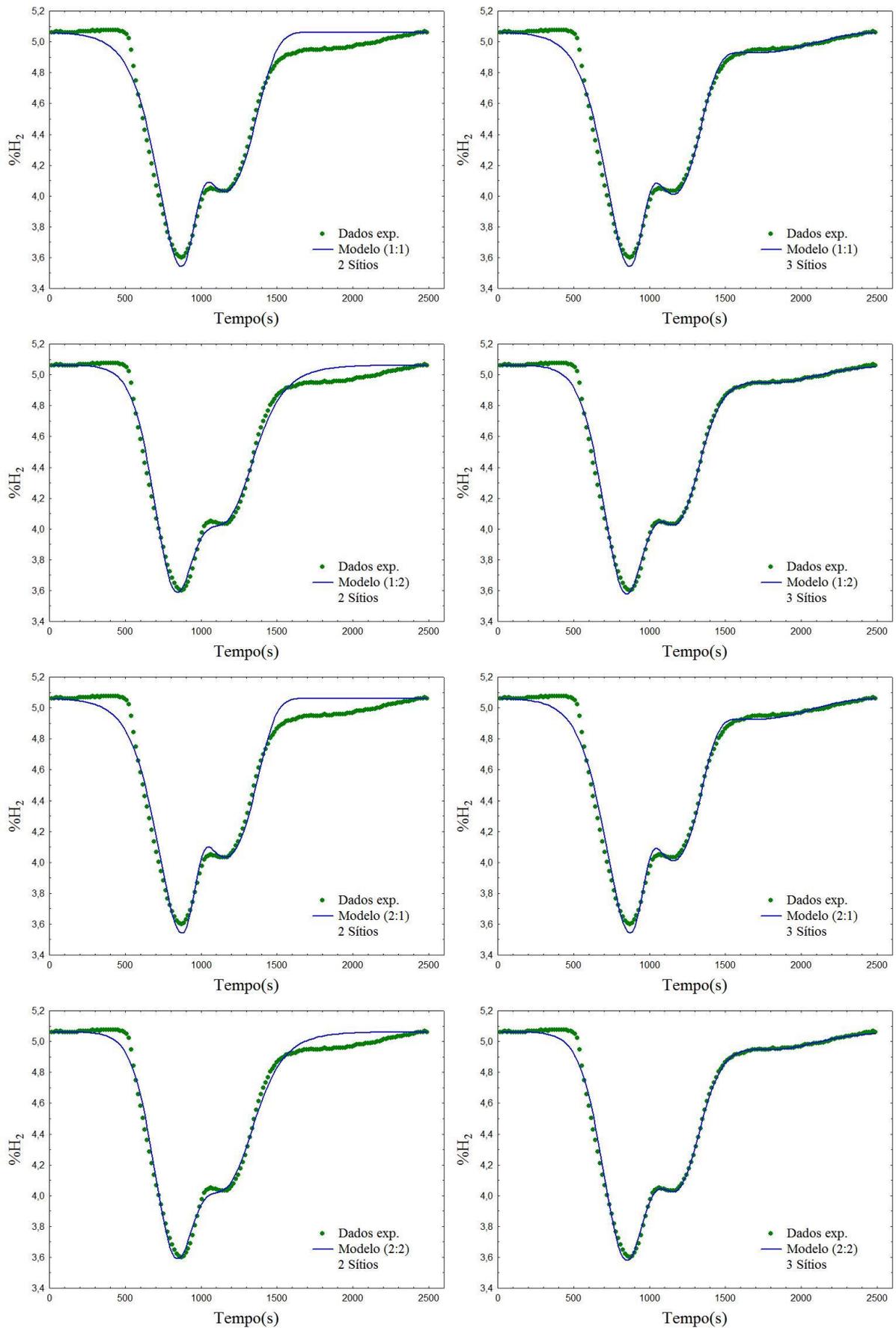


Figura 13 - Perfil de TPR Experimento $Ni_{36,8}$ (2 e 3 sítios)

Mais uma vez existe uma forte semelhança entre os resultados encontrados com os dados deste experimento e os resultados encontrados nos experimentos anteriores. O efeito da ordem de reação em relação à pressão parcial do hidrogênio não interfere significativamente na qualidade do ajuste; já o aumento da ordem de 1 para 2 em relação à concentração das espécies redutíveis melhora bem a qualidade do ajuste.

Um ponto interessante é que a presença da terceira espécie redutível aparece na forma de um pico bem achatado, que vai sendo reduzido lentamente. Pode ser observado na Figura 13 que não é alcançada a sua total redução já que a fração de hidrogênio não retorna ao valor inicial, antes do início da reação de redução.

Pode ser observado que a adição de uma terceira espécie redutível leva a uma diminuição razoável do valor da função objetivo e consequente melhora na qualidade do modelo. Quando comparamos as imagens de 2 e 3 espécies redutíveis podemos prever com qualidade a presença da terceira espécie redutível, mesmo sem esta ter sido completamente reduzida.

A dificuldade na redução desta terceira espécie se deve provavelmente ao fato deste catalisador apresentar a maior fração de níquel, levando a formação de uma maior quantidade de silicato de níquel, uma espécie química de difícil redução, ou mesmo a formação de grandes partículas de níquel o que dificulta a redução dos átomos com menor contato com o agente redutor, isto é, com o hidrogênio.

4.1.5 Avaliação estatística da qualidade dos modelos

Como esperado, para um determinado par de ordens de reação, o modelo com 3 sítios foi sempre superior em todos os experimentos escolhidos, apresentando o valor menor da função objetivo em comparação com o modelo com 2 sítios.

Nas figuras de todos os experimentos fica claro que a melhora no ajuste do modelo com 3 sítios em relação ao modelo com 2 sítios ocorre na parte final do experimento, onde o modelo com 2 sítios tende ao valor inicial de fração de hidrogênio, enquanto o modelo com 3 sítios identifica um sítio nesta região. Entretanto, ambos os modelos não são capazes de prever com qualidade a fase inicial de redução. Mesmo os modelos com diferentes ordens testadas não foram capazes de representar com qualidade esta região. Este resultado indica que o modelo cinético usado, lei de potências, não tem capacidade de predição nesta região e

um modelo cinético baseado em um mecanismo cinético capaz de prever as reações gás-sólido que ocorrem nesta etapa precisaria ser desenvolvido.

Para identificar se essa melhor performance é estatisticamente significativa, foi realizada uma comparação através de um teste de variâncias, utilizando a distribuição F. Esta comparação entre variâncias admite que as medidas experimentais tenham erros que seguem a distribuição normal (SCHWAAB *et al.*, 2007). A aplicação do teste F foi realizada com nível de confiança de 95% e os graus de liberdade das variâncias de cada modelo foram obtidos pela diferença entre o número de dados experimentais, NE, e o número de parâmetros do modelo, NP.

Para a análise do efeito do aumento do número de espécies redutíveis, devido ao fato do modelo com 3 espécies redutíveis englobar o modelo com 2 espécies redutíveis (do inglês “nested models”), deve-se usar um teste F onde é avaliado se a queda no valor da função objetivo é significativo em relação ao valor da melhor função objetivo, conforme a Equação (10). Na Tabela 8 são apresentados os resultados desta análise estatística.

A realização do teste estatístico que comparou os modelos com 2 e 3 sítios, conclui que o modelo com 3 sítios tem um ajuste significativamente melhor, visto que o valor de F calculado é maior que valor de $F_{crítico}$ e que as variâncias também apresentaram valores menores quando aumentado o número de espécies redutíveis. Após, foi feita uma avaliação para determinar qual par de ordens p e q leva a um melhor ajuste através da Equação (11). Como neste caso são modelos idênticos em sua estrutura, a avaliação do valor de F_{calc} é realizada através da razão entre as variâncias dos modelos.

Esta razão de variâncias tem como limite de 95 % de confiança da distribuição F. O valor de $F_{crítico}$ foi 1,27 para os ajustes dos experimentos de $Ni_{11,4}$ e $Ni_{16,9}$ (ambos com 191 graus de liberdade para o modelo com 3 espécies redutíveis) e $F_{crítico}$ igual a 1,30 para os ajustes do experimento $Ni_{36,9}$ (com 157 graus de liberdade para o modelo com 3 espécies redutíveis). Assim, tomando o cuidado de fazer sempre a razão do modelo com a maior variância em relação ao modelo com a menor variância, sempre que esta razão for maior que o valor crítico pode-se concluir que os modelos têm variâncias diferentes e, consequentemente, o modelo com a menor variância é estatisticamente melhor, na Tabela 9, são apresentados os valores das razões das variâncias de cada Experimento analisado no trabalho.

Tabela 8 - Tabela de análise da significância estatística do Experimento Ni_{11,4}

FCrit: 2,65	Experimento Ni _{11,4}	Nº de espécies reduzíveis	F _{obj}	Variância do modelo	F _{calc} Eq (10)
Ordem	11	2	1,014	0,005226	59,8
		3	0,523	0,002737	
	12	2	0,414	0,0021	40,5
		3	0,253	0,0013	
	21	2	1,110	0,005721	67,9
		3	0,537	0,002811	
	22	2	0,372	0,00192	56,8
		3	0,197	0,00103	
FCrit: 2,65	Experimento Ni _{16,9}	Nº de espécies reduzíveis	F _{obj}	Variância do modelo	F _{calc} Eq (10)
Ordem	11	2	0,460	0,00237	41,2
		3	0,279	0,00146	
	12	2	0,165	0,00085	26,4
		3	0,116	0,00061	
	21	2	0,498	0,00257	46,1
		3	0,289	0,00151	
	22	2	0,155	0,00080	35,5
		3	0,0993	0,00052	
FCrit: 2,66	Experimento Ni _{36,8}	Nº de espécies reduzíveis	F _{obj}	Variância do modelo	F _{calc} Eq (10)
Ordem	11	2	0,989	0,00618	65,13
		3	0,441	0,00281	
	12	2	0,482	0,0030	63,6
		3	0,218	0,0014	
	21	2	1,024	0,00640	68,13
		3	0,445	0,00283	
	22	2	0,466	0,00291	72,46
		3	0,196	0,00125	

Tabela 9 - razões das variâncias do experimento de Ni

Ordem	1:1/1:2	1:1/2:1	1:1/2:2	1:2/2:1	1:2/2:2	2:1/2:2	F crítico
Ni _{11,4}	2,062	1,027	2,657	2,118	1,288	2,729	1,27
Ni _{16,9}	2,397	1,036	2,812	2,482	1,173	2,913	1,27
Ni _{36,8}	2,022	1,010	2,253	2,042	1,114	2,276	1,30

Através das razões das variâncias observamos que os valores apresentados em itálico, representam que os modelos são iguais, pois o $F_{\text{calculado}}$ é menor que $F_{\text{crítico}}$, os outros modelos apresentam valores superiores ao $F_{\text{crítico}}$, então pode-se dizer que são modelos de variâncias diferentes e podem ser considerados para ajustar aos dados experimentais.

4.2 Catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃

Os catalisadores de CuO/ZnO/Al₂O₃ foram sintetizados a partir de materiais do tipo hidrotalcitas, de acordo com o trabalho de Ribeiro (2013). Foram sintetizada amostras com teores percentuais nominais de CuO/ZnO/Al₂O₃ iguais a 30/60/10, 45/45/10 e 60/30/10. A seguir são apresentados os resultados da caracterização físico-química destes catalisadores, bem como os resultados da análise de TPR e os ajustes realizados.

4.2.1 Fluorescência de Raios-X

As frações mássicas nominais do catalisador de Cu/Zn/Al e os valores destas frações mássicas reais por Fluorescência de Raios-X são apresentadas na Tabela 10. Pode ser observado que há uma boa proximidade entre os valores de composição nominais e os valores reais, o que demonstra que as condições e síntese foram adequadas para a precipitação de todos os metais nas razões planejadas.

Tabela 10 - Composição dos catalisadores

Frações mássicas nominais (%)			Frações mássicas reais (%)		
CuO	ZnO	Al ₂ O ₃	CuO	ZnO	Al ₂ O ₃
30	60	10	30,3	59,5	10,2
45	45	10	45,3	47,8	6,8
60	30	10	59,7	29,5	10,8

As quantidades de sódio presente nas amostras também foram mensuradas, já que este elemento está presente na síntese das hidrotalcitas e é de fundamental importância avaliar se a etapa de lavagem da hidrotalcita foi realizada com sucesso de forma a eliminar este elemento, pois o sódio, mesmo em baixas concentrações, é considerado um veneno para o catalisador.

A análise demonstrou que os índices de sódio foram sempre menores que 0,08 %. Este valor de tolerância para a fração mássica de sódio nas amostras foi escolhida a partir de resultados que verificaram que para catalisadores de Cu/Zn/Al uma concentração de sódio

superior a 0,08% em massa afeta a atividade catalítica na reação de WGS (LIMA *et al.*, 1998). Em outros estudos realizados sabe-se que amostras envelhecidas apresentaram maiores concentrações de sódio, quando comparadas às amostras que não foram submetidas à etapa de envelhecimento (RIBEIRO, 2013).

4.2.2 Análise textural

Área específica e volume de poros foram obtidos a partir de análise da adsorção estática de N₂ a 77 K. Os resultados são apresentados na Tabela 11. Pode ser observado que dois catalisadores apresentaram uma área específica muito baixa. A etapa de calcinação favorece o aumento de área na medida que moléculas de água e ânions de compensação são removidos, e lembrando que hidrotalcitas calcinadas tem efeito de memória, isto é, quando expostas ao ar ambiente podem recuperar a estrutura lamelar. Assim, estas áreas específicas baixas podem ser atribuídas à reconstrução da estrutura de hidrotalcita. Amostras não calcinadas podem apresentar áreas específicas inferiores a 40 m²/g (FUENTES *et al.*, 2011).

Tabela 11 - Análise de BET amostras calcinadas

Amostras (CuO/ZnO/Al ₂ O ₃)	30/60/10	45/45/10	60/30/10
Área específica (m ² /g)	53,3	9,95	9,65
Vol. poros x 10 ³ (cm ³ /g)	0,1625	0,03	0,033

4.2.3 Difração de Raio-X

A identificação da morfologia destes precursores e dos óxidos mistos de Cu/Zn/Al foram realizadas através da Difração de Raios-X, conforme mostram as Figuras 14 e 15. Na figura 14 observa-se que há a predominância da fase hidrotalcita em todas as amostras sintetizadas. As reflexões intensas e simétricas em valores de 2θ iguais a 11,9°, 23,7°, 60,1° e 61,7° e mais largas e assimétricas em 34,8°, 39,1° e 46,9° são características dos materiais do tipo hidrotalcita (CAVANI *et al.*, 1991; BUSETTO *et al.*, 1984; SOUZA *et al.*, 2005; FUENTES *et al.*, 2011). Sendo assim, pode-se afirmar que os materiais sintetizados são isomórficos à hidrotalcita mineral, com os cátions Cu²⁺ e Zn²⁺ distribuídos nas lamelas da mesma forma e estrutura dos íons Mg²⁺ na camada brucita. Além disso, a etapa de lavagem a quente do precipitado, para a remoção do sódio residual, pode ocasionar a formação da estrutura malaquita a partir do HDL (BUSETTO *et al.*, 1984).

Durante a calcinação ocorrem diferentes fenômenos, iniciando pela desidratação da fase hidrotalcita a partir de 120 °C, e, com o aumento da temperatura entre de 150 e 350 °C, há a desestabilização da estrutura, levando à sua decomposição para formação e liberação de CO₂, e como consequência, há o aumento da quantidade das fases óxidos (ZHANG et al., 2010). A decomposição completa da fase hidrotalcita ocorre a partir de temperaturas em torno de 350 °C.

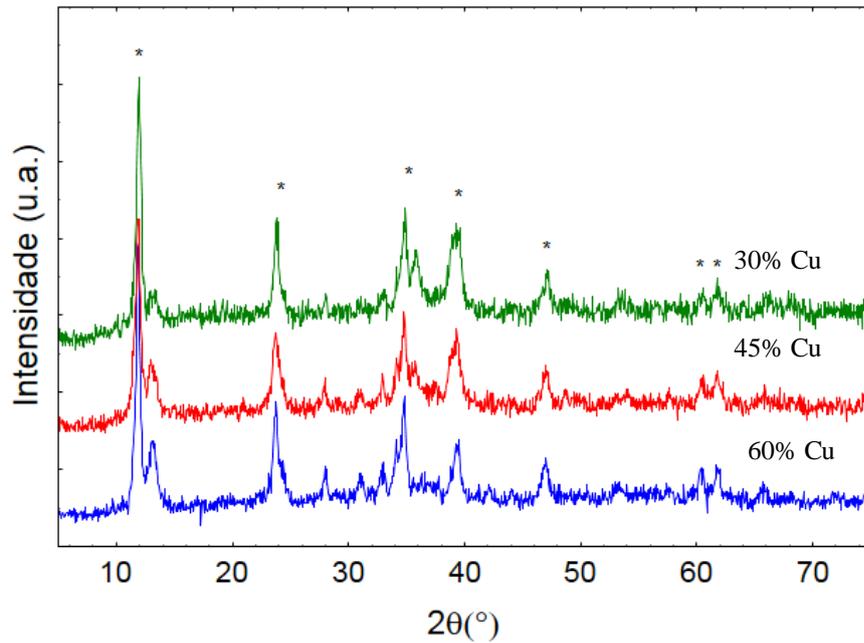


Figura 14 - DRX com os picos característicos de hidrotalcita identificados (*)

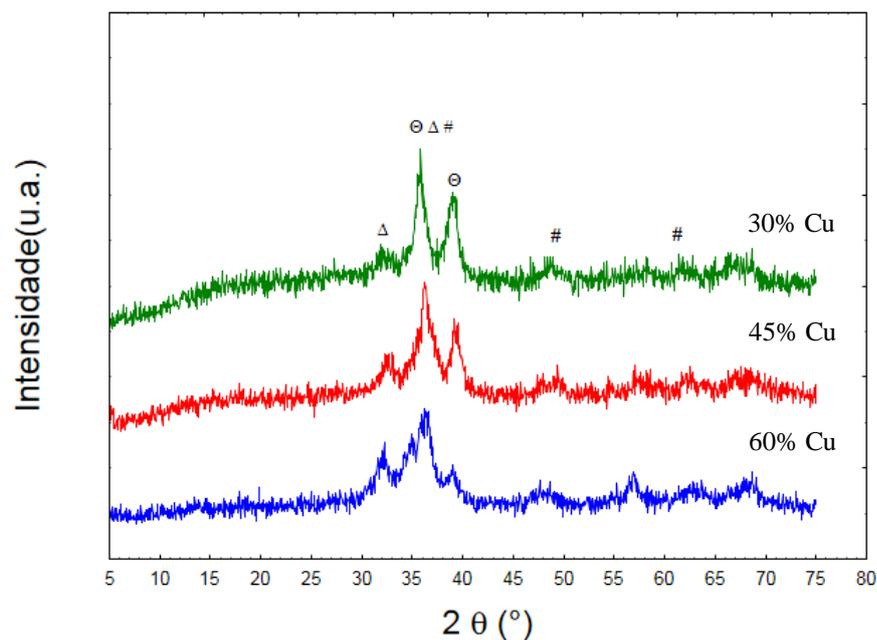


Figura 15 - DRX dos óxidos mistos: (Θ)CuO; (Δ)ZnO; (#)ZnAlO₄

Na Figura 15, os difratogramas das amostras calcinadas a 400 °C mostram que a estrutura característica das hidrotalcitas foi completamente destruída, levando a formação de um óxido misto. Neste difratogramas ainda foram identificadas as fases de CuO e ZnO, mesmo a temperatura de calcinação não tendo sido elevada, não se pode descartar a formação de pequena quantidade de aluminato de zinco, $ZnAl_2O_4$ (36,8°, 47,4° e 62,9°).

4.2.4 Redução com H₂ à temperatura programada

Na sequência, Figura 16, são apresentados os perfis de redução característicos do sistema CuO/ZnO/Al₂ com diferentes composições (razão atômica de Cu, 30 %, 45% e 60%) e submetidos a diferentes condições experimentais, com vazões volumétricas de 30 e 60 ml/min e taxas de aquecimento, β , iguais a 5 e 10 °C/min, são identificados cada figura pelas letras a,b,c e d.

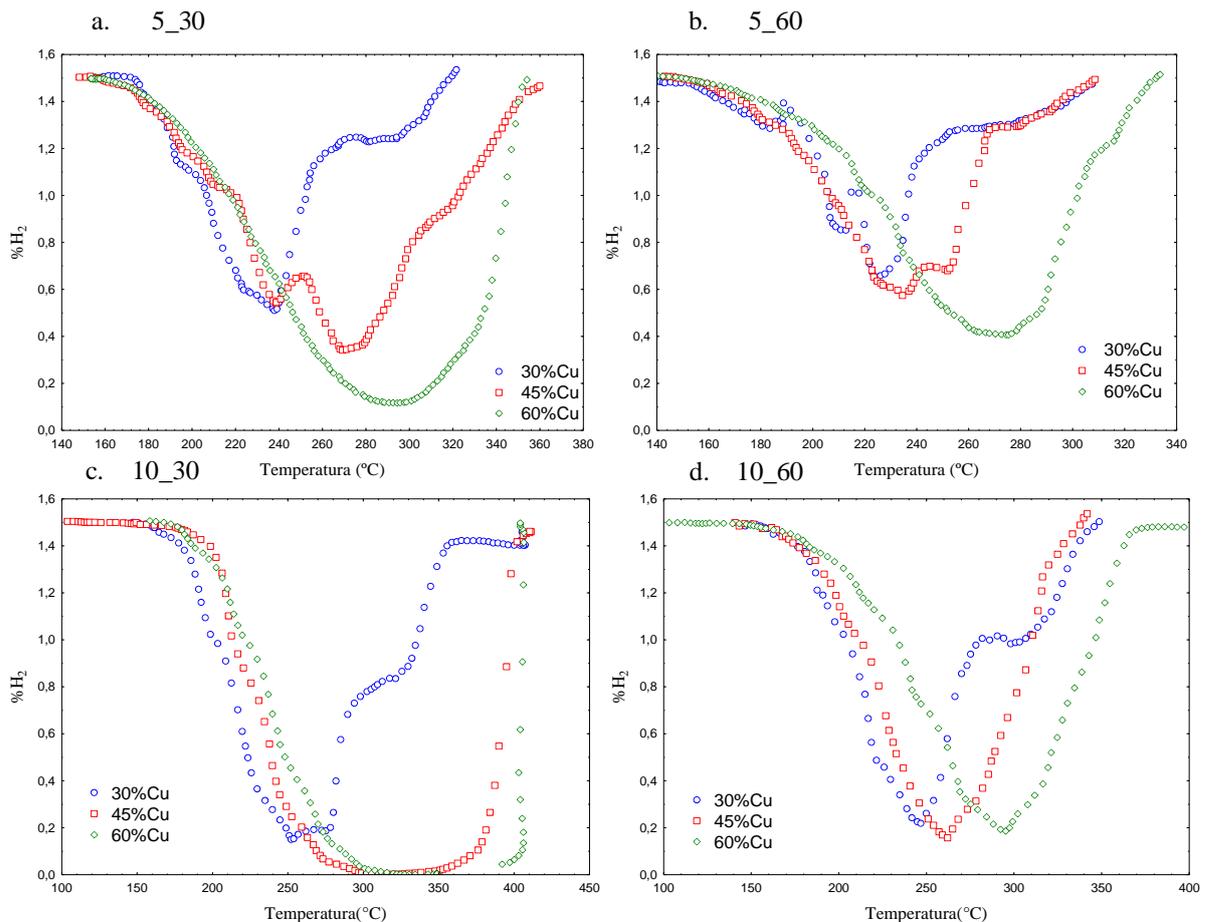


Figura 16 - Dados experimentais de cada catalisador em diferentes condições de TPR

Primeiramente pode-se observar que para todas as condições apresentadas o catalisador de 60 % cobre iniciou a sua redução com uma temperatura maior em comparação com os outros catalisadores, pode ser atribuído a uma maior dificuldade de redução de aglomerados de cobre com maior tamanho. Tanto o catalisador de 30%, como o de 45 % de cobre, iniciaram sua redução em temperaturas na faixa de 130 a 150 °C. Este consumo é atribuído à decomposição de espécies superficiais de óxido de cobre finamente dispersas.

O catalisador de 30% de cobre em todas as imagens apresentou pelo menos 2 picos de redução bem definidos o qual podemos atribuir duas espécies redutíveis diferentes. No entanto, através do trabalho descrito por FIGUEIREDO *et al.* (2010) foi identificado 3 picos de redução, os quais afirmam que o primeiro passo de redução pode ser atribuído à redução do Cu^{+2} para o Cu^{+1} ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$), a uma taxa baixa. Eles consideram que este passo representa uma reação de superfície e postula-se que há uma difusão das vacâncias aniônicas longe da superfície para o interior do sólido, e esta fase pode determinar a taxa nesta etapa. O segundo pico é caracterizado por um aumento rápido da taxa de redução, enquanto que o processo de redução principal é aparentemente atribuível à redução de Cu^{+2} e/ou Cu^{+1} para Cu^0 ($\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ e/ou $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$). No terceiro passo, uma última etapa de redução acontece e os autores não distinguem qual o tipo de espécie de Cu estaria reduzindo; provavelmente o alumínio estaria estabilizando partículas remanescentes de Cu, fazendo com que a temperatura de redução seja maior em relação às outras etapas. Com a análise dos perfis de redução obtidos neste trabalho, não se pode afirmar a presença de uma terceira espécie redutível. Eventualmente através dos resultados dos ajustes poderia justificar o uso de uma terceira espécie, indicando a sua existência. O Mesmo ocorre para o catalisador de 45% de cobre, considera-se que 45% de cobre ainda seja uma baixa concentração de cobre no catalisador e portanto baixa concentração de espécies leva a uma redução em duas etapas, além da redução a alta temperatura referente ao contato Cu- Al_2O_3 (BORGES, 2014).

É observado que a redução no catalisador de 60 % de cobre acontece em uma única etapa. Inicialmente os picos de redução de dois sítios distintos de cobre são quase que totalmente sobrepostos ou que com maiores quantidades de cobre, apenas um tipo de sítio de cobre está presente. Estudos anteriores mostram que catalisadores co-precipitados de Cu-Zn à base de Al geralmente mostram redução completa sob dada as condições de redução (HIRANO *et al.*, 2001) e que tanto o zinco quanto o alumínio aceleraram a redução do CuO livre (NELE *et al.*, 2007). A unificação dos picos sugere homogeneização e estabilização entre as fases do sistema CuZnAl quando o cobre está em excesso.

À medida que a taxa de aquecimento aumenta, o perfil de redução é deslocado para temperaturas mais altas, a resolução diminui e a sensibilidade aumenta. Deste modo, a escolha adequada do valor da taxa de aquecimento para o experimento deve ser um compromisso entre a sensibilidade e a resolução do perfil. Adicionalmente, deve-se levar em conta o intervalo de temperatura no qual a linearidade da programação de temperatura não é comprometida pela potência do forno necessária para atingir altas temperaturas.

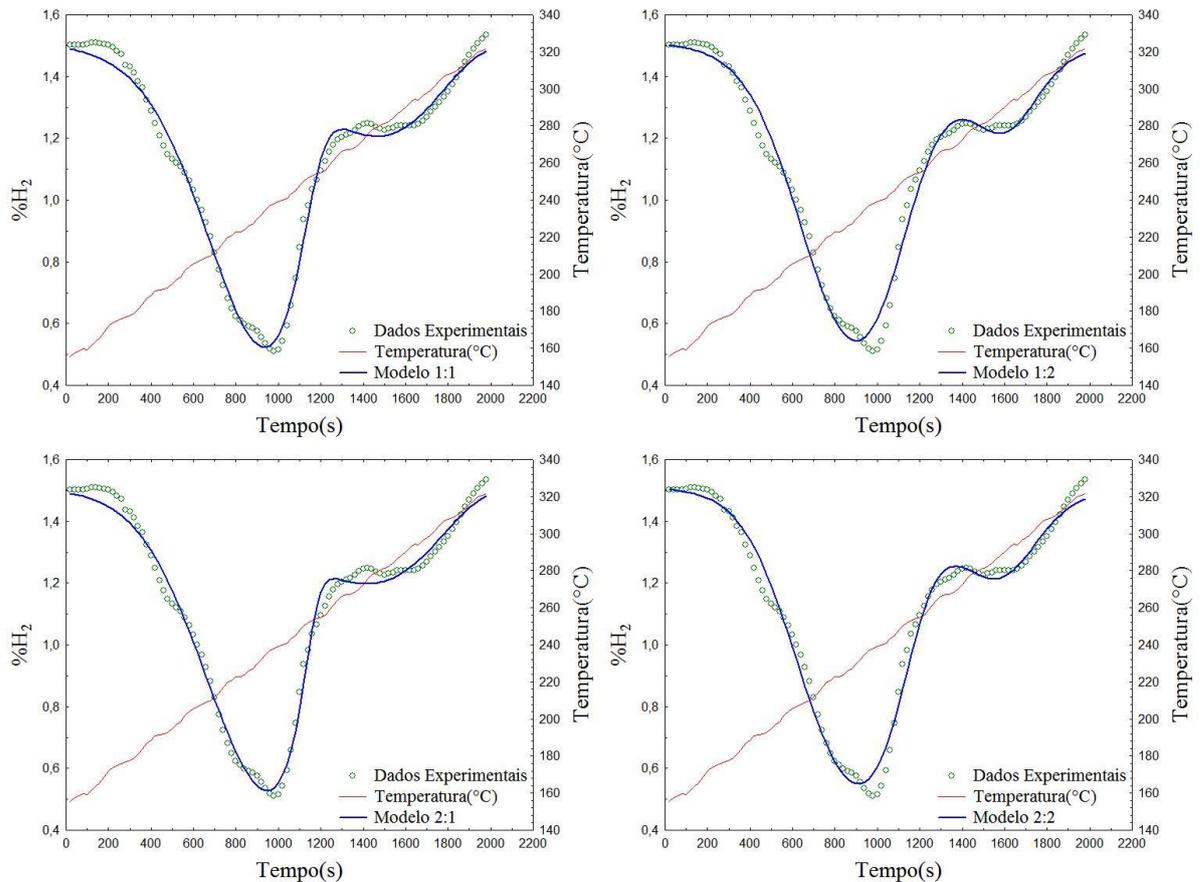
4.2.5 Modelagem do catalisador de Cu/Zn/Al

A investigação da redução de catalisadores foi realizada de forma quantitativa referente às influências das variáveis operacionais na análise de redução termoprogramada (TPR), bem como a determinação da energia de ativação e do número de sítios ativos dos catalisadores. Os dados experimentais foram ajustados em um modelo fenomenológico onde foram realizados diversos ajustes, considerando a presença de uma e duas espécies redutíveis, além de variar as ordens de reação em relação ao agente redutor, p , e em relação às espécies redutíveis, q .

Os dados experimentais e a qualidade do ajuste do modelo podem ser observados nas figuras a seguir. Tabelas com os valores das funções objetivos, valores dos parâmetros juntamente com o desvio padrão de cada um são apresentadas, dessa forma é realizada a análise e conclusão de qual é o melhor modelo que se encaixa aos dados experimentais.

Primeiramente foram analisados os dados experimentais do catalisador de 30% de cobre que foram submetidos nas condições de vazão de 30ml/min, 60ml/min e a uma taxa de 5°C/min e 10°C/min, o primeiro ajuste é representado pela Figura 17. Cada figura mostra um perfil de ajuste diferente, devido à variação na ordem da reação com relação à pressão parcial de H_2 (p) e com relação a espécies redutíveis (q).

A observação é que existem dois sítios ativos no catalisador reduzido. O modelo aparentemente se ajusta aos dados experimentais e a diferença nas ordens de reação não provocou mudanças significativas. Porém é através dos valores dos parâmetros e principalmente da função objetivo que se consegue identificar o melhor modelo que será capaz de descrever os dados experimentais dessa amostra nessas condições que foi submetida.



**Figura 17 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 30%;
Vazão: 30ml/min; Taxa: 5°C/min**

Na Tabela 12 os valores dos parâmetros os desvios padrões de cada parâmetro com as variações das ordens do modelo.

Os valores da função objetivo, apresentados tem uma pequena variação para as diferentes ordens. O par de ordem que melhor se ajusta aos dados experimentais é conforme o menor valor da função objetivo, e foi 1:1. Pode-se observar que quando o valor, em relação às espécies redutíveis (q), foi aumentado para 2, a função objetivo obteve o seu maior valor, porém quando houve a mudança somente com relação á pressão parcial de H₂ (p), a função objetivo apresentou o segundo menor valor, o que nos leva acreditar que a mudança na ordem com relação a espécies redutíveis piora o ajuste do modelo.

Na Figura 18 mostra o perfil do catalisador quando submetido a uma taxa de aquecimento maior, 10°C/min.

Tabela 12 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões. Catalisador 30% Cu; Vazão: 30ml/min; Taxa: 5°C/min.

Ordem (p:q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,102	0,153	0,110	0,134
C ₁	0,104	0,128	0,101	0,124
	(0,003)	(0,002)	(0,003)	(0,002)
C ₂	0,047	0,022	0,050	0,027
	(0,003)	(0,002)	(0,003)	(0,002)
A ₁	2,985	13,255	8,069	18,497
	(0,082)	(0,121)	(0,101)	(15,722)
A ₂	-0,600	11,706	3,629	0,125
	(0,093)	(0,259)	(0,094)	(0,225)
B ₁	26,738	33,323	30,146	37,021
	(0,438)	(0,587)	(0,572)	(0,613)
B ₂	19,553	59,702	17,269	51,876
	(1,565)	(5,138)	(1,480)	(3,981)

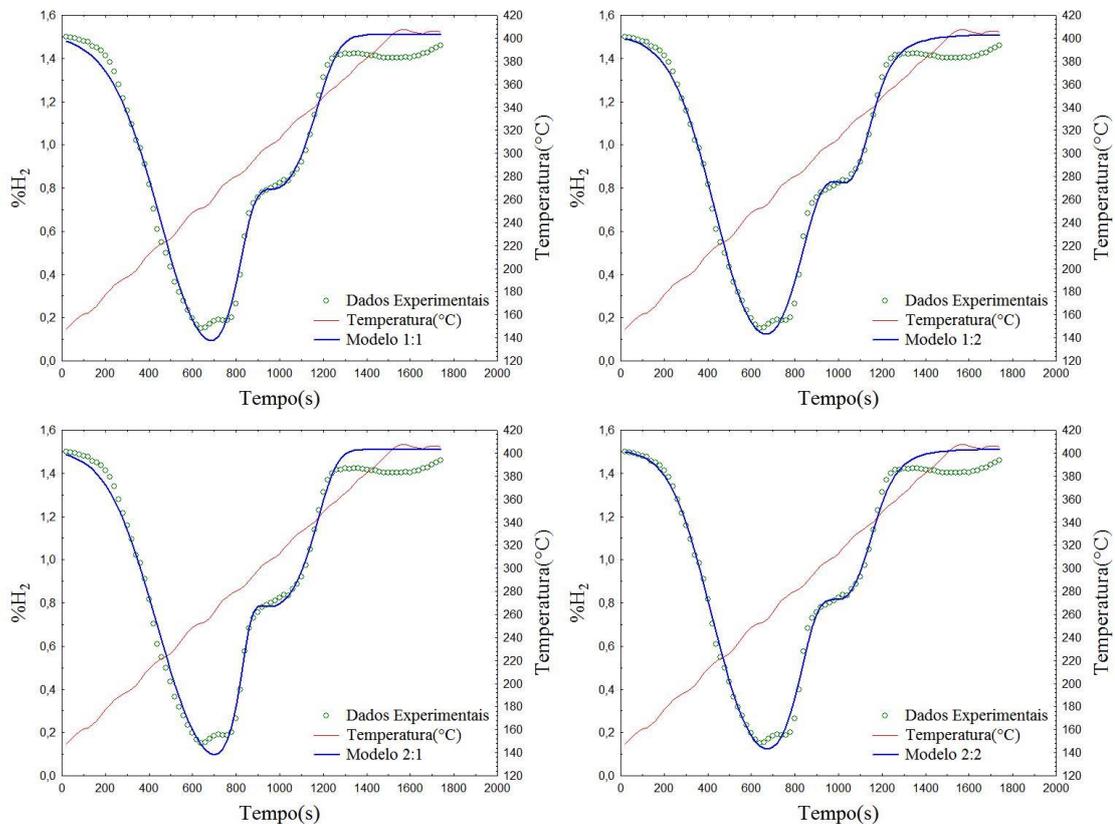


Figura 18 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 30%; vazão: 30ml/min; taxa: 10°C/min

Observando os valores apresentados na Tabela 13, pode-se verificar que o valor da função objetivo quando o modelo tem ordens 1:2 e 2:2 são razoavelmente menores que as funções objetivos quando o modelo tem ordens 1:1 e 2:1, indicando que o aumento de 1 para 2 na ordem da reação das espécies redutíveis tem um impacto muito maior do que a mudança na ordem de reação em relação à pressão parcial do hidrogênio. O modelo com par de ordens igual a 2:2 alcançou a função objetivo com o valor menor, o que apesar de ser melhor do ponto de vista numérico, ainda precisa ser avaliado com relação à significância estatística.

Tabela 13 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões. Catalisador 30% Cu; Vazão: 30ml/min; Taxa: 10°C/min.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,304	0,218	0,293	0,208
C ₁	0,111	0,151	0,110	0,140
	(0,006)	(0,003)	(0,005)	(0,002)
C ₂	0,063	0,024	0,063	0,034
	(0,006)	(0,002)	(0,006)	(0,002)
A ₁	1,538	10,835	6,646	16,374
	(0,098)	(0,107)	(0,105)	(0,122)
A ₂	-0,939	9,128	3,572	13,625
	(0,052)	(0,116)	(0,050)	(0,084)
B ₁	19,413	22,779	22,905	27,493
	(0,532)	(0,498)	(0,665)	(0,586)
B ₂	17,999	57,177	16,650	44,972
	(2,096)	(5,419)	(2,001)	(3,634)

Fazendo uma comparação relacionada ao aumento na taxa de aquecimento para o mesmo catalisador, observa-se que os dados experimentais se ajustaram melhor quando a taxa foi menor, 5°C/min, do que para 10 °C/min, observando valores de função objetivo e parâmetros do modelo. Como já se sabe com menores percentuais de cobre no catalisador menor é a temperatura requerida para a redução. Neste caso o catalisador fica submetido ao aquecimento de forma mais gradual e lenta podendo as espécies reduzirem.

A Figura 19 apresentam os perfis do catalisador quando submetido a uma maior vazão, 60ml/min, na sequência a tabela 14 apresenta os valores de função objetivo.

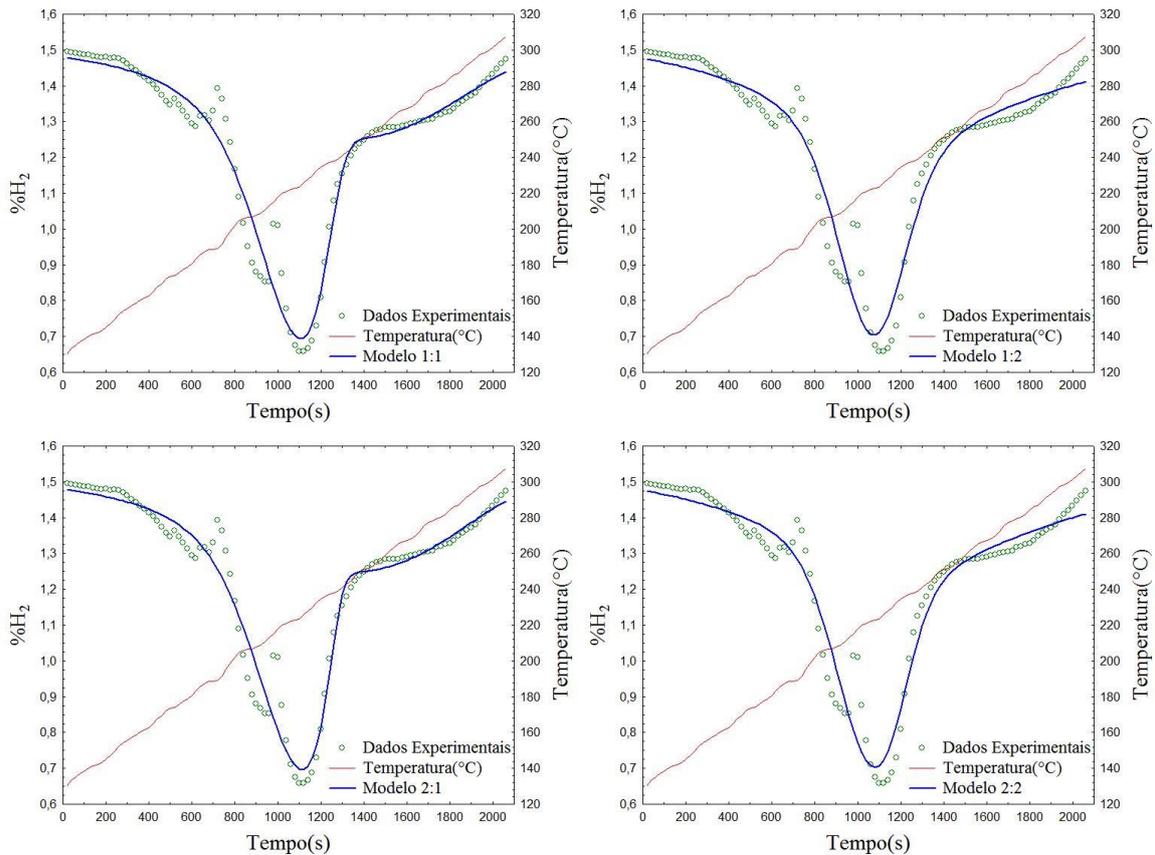


Figura 19 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 30%; vazão: 60ml/min; taxa: 5°C/min

Tabela 14 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões. Catalisador 30% Cu; Vazão: 60ml/min; Taxa: 5°C/min.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
F _{obj}	0,242	0,338	0,237	0,313
C ₁	0,128 (0,007)	0,146 (0,010)	0,122 (0,007)	0,140 (0,009)
C ₂	0,102 (0,005)	0,105 (0,012)	0,107 (0,005)	0,110 (0,009)
A ₁	-0,915 (0,133)	8,404 (0,546)	3,415 (0,127)	12,700 (0,470)
A ₂	5,448 (0,311)	17,645 (0,879)	10,405 (0,308)	22,720 (0,751)
B ₁	9,686 (0,621)	10,820 (1,777)	9,848 (0,617)	10,804 (1,467)
B ₂	36,190 (1,672)	50,798 (4,022)	38,896 (1,666)	54,136 (3,526)

Os valores das funções objetivos para ordem 1:1 e 2:1 foram muito próximos, o que a priori podemos dizer que é mais significativo o aumento da ordem de 1 para 2 em relação a pressão parcial do hidrogênio.

Na Figura 20 os perfis observados são referentes a condição de aumento de taxa com aumento da vazão do gás do reductor.

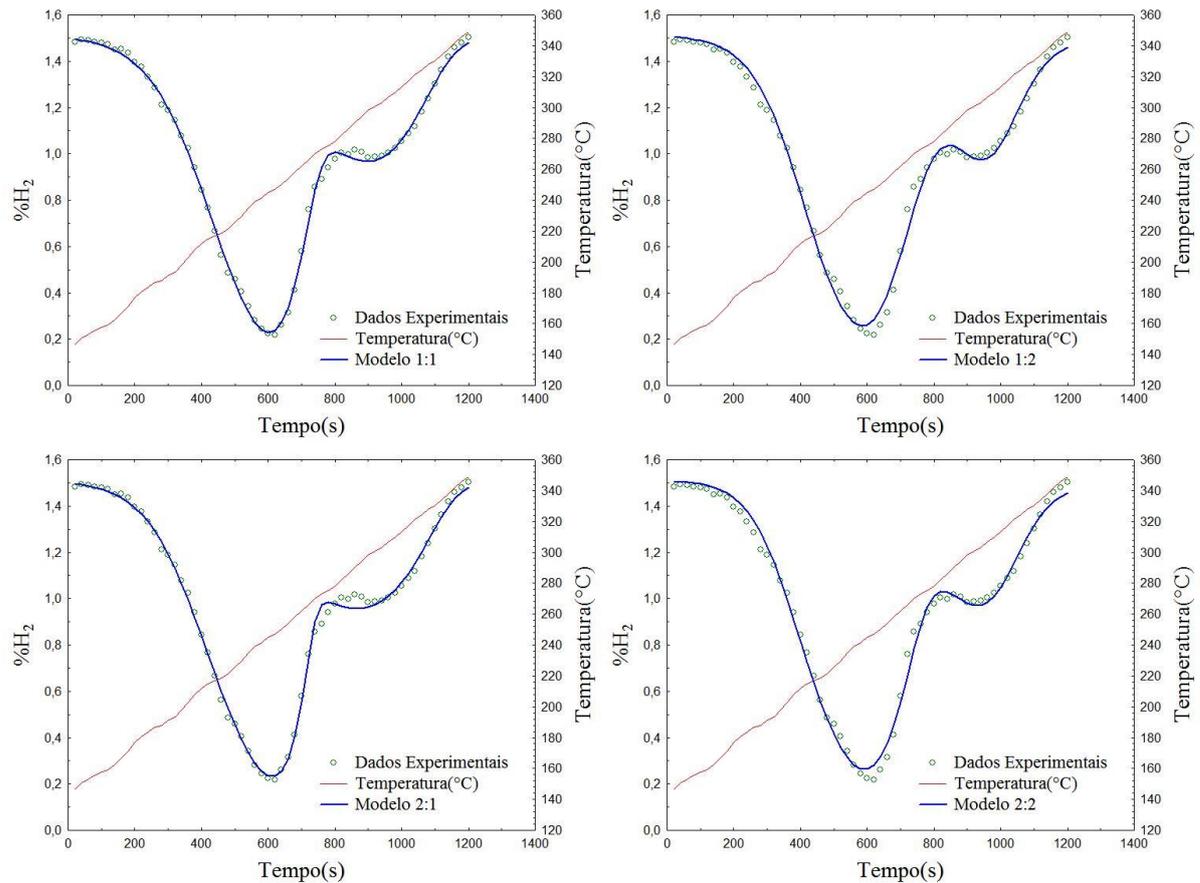


Figura 20 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 30%; vazão: 60ml/min; taxa: 10°C/min

Os dados experimentais tem uma boa representação ao modelo em todos casos. O ajuste previu 2 sítios e calculou de 6 parâmetros. Através da Tabela 15 que é possível analisar os valores e verificar os desvios padrões para essa condição.

Tabela 15 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões. Catalisador 30% Cu; Vazão: 60ml/min; Taxa: 10°C/min.

Ordem (p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,027	0,076	0,035	0,069
C ₁	0,159	0,203	0,152	0,192
	(0,003)	0,003	0,003	0,002
C ₂	0,093	0,048	0,100	0,058
	(0,003)	0,002	0,003	0,002
A ₁	2,753	12,202	8,024	17,678
	(0,047)	0,104	0,068	0,111
A ₂	-0,517	9,945	3,854	14,265
	(0,026)	0,097	0,030	0,088
B ₁	24,036	29,251	28,370	33,861
	(0,269)	0,515	0,425	0,563
B ₂	18,557	51,795	15,951	45,585
	(0,760)	(3,218)	(0,785)	(2,571)

Comparando o catalisador para a diferente condição submetida de vazão de gás redutor, o aumento na vazão de 30 para 60 ajudou no ajuste como pode-se avaliar pelos valores da função objetivo.

Nesta condição que o catalisador de 30% de cobre foi submetido ele apresentou o menor valor de função objetivo, igual a 0,027 e a melhor ordem foi 1:1, então não foi significativo o aumento das ordens nem em relação as espécies redutíveis e nem a pressão parcial de hidrogênio.

A seguir, inicia os resultados obtidos para o catalisador de 45% de cobre. As figuras mostram o modelo se ajustando aos dados experimentais em todas as condições de vazão e taxa de aquecimento, que foi exposto esse catalisador. Na sequência, Figura 21 até a 24 e os valores de função objetivo e os desvios padrões da Tabela 16 até à 19.

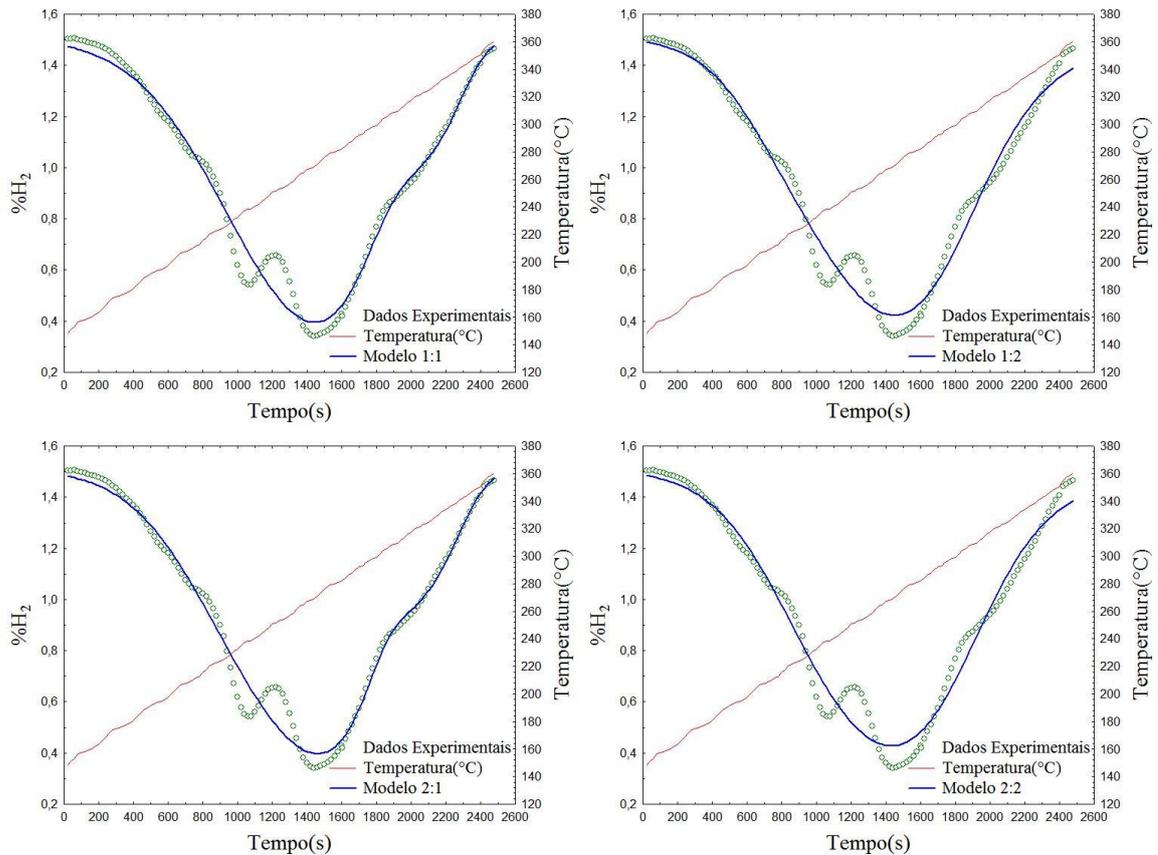
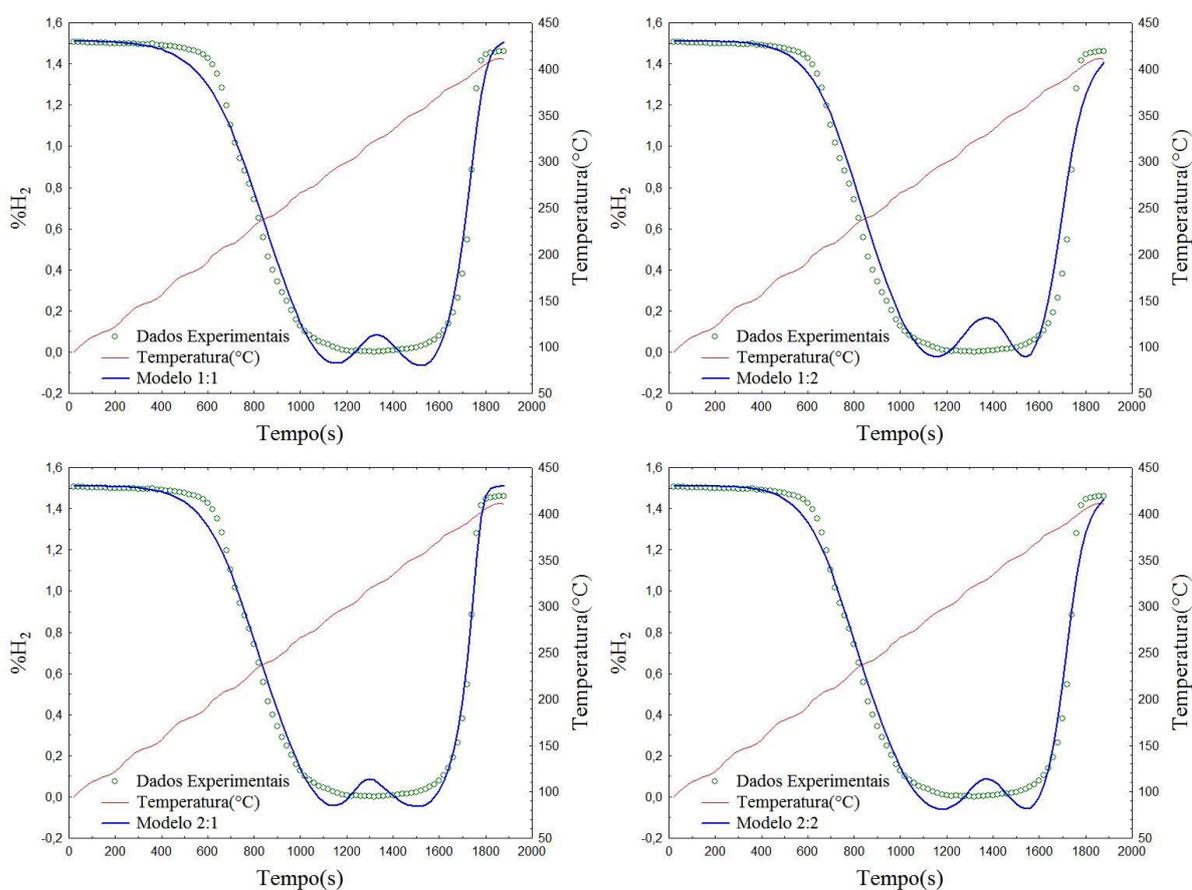


Figura 21 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 45%; vazão: 30ml/min; taxa: 5°C/min

Tabela 16 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 30ml/min e taxa de 5°C/min 45% Cu.

Ordem (p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,336	0,426	0,300	0,439
C ₁	0,211 (0,013)	0,031 (0,046)	0,189 (0,017)	0,095 (0,139)
C ₂	0,066 (0,013)	0,253 (0,047)	0,088 (0,017)	0,190 (0,141)
A ₁	-0,122 (0,094)	13,279 (4,428)	4,805 (0,091)	12,986 (0,304)
A ₂	-1,836 (0,151)	8,353 (0,103)	2,794 (0,096)	13,990 (1,443)
B ₁	16,485 (0,345)	24,099 (9,268)	19,145 (0,489)	15,618 (4,610)
B ₂	24,417 (4,303)	20,346 (1,307)	18,018 (3,302)	23,508 (4,066)

Com relação a esse catalisador com 45% de cobre o modelo que se ajustou aos dados foi o que tem ordem de reação 2:1, conforme o menor valor da função objetivo. Porém quando comparam-se os valores das funções objetivos da Tabela 15, catalisador 30% de Cobre, com a da Tabela 16, os valores são maiores, inclusive os desvios padrões dos parâmetros também são maiores. As próprias figuras mostram que o modelo não ajusta aos dados experimentais.



**Figura 22 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 45%;
vazão: 30ml/min; taxa: 10°C/min**

Nas figuras acima é possível observar que os dados experimentais quando plotados apresentaram um único pico, bastante largo. O aumento na taxa de aquecimento não foi favorável para o catalisador de 45% de cobre. O modelo propõem que houve redução de 2 espécies de cobre. Os dados experimentais de TPR para essa condição não foram bem descritos, pois houve pontos negativos, falha na aquisição dos dados, mas mesmo assim o modelo plotou dois picos de redução, identificando dois sítios redutíveis.

Tabela 17 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 30ml/min e taxa de 10°C/min 45% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,446	0,730	0,266	0,432
C ₁	0,123	0,084	0,101	0,172
	(0,008)	(0,009)	(0,008)	(0,006)
C ₂	0,166	0,209	0,186	0,043
	(0,008)	(0,010)	(0,008)	(0,006)
A ₁	0,697	5,979	6,075	19,399
	(0,105)	(0,227)	(0,126)	(0,371)
A ₂	-1,791	9,097	3,234	16,102
	(0,078)	(0,213)	(0,061)	(0,788)
B ₁	18,692	48,250	24,266	39,019
	(0,589)	(3,955)	(0,868)	(1,612)
B ₂	20,215	20,881	18,501	44,162
	1,040	0,898	0,821	8,956

Conforme os valores da tabela os desvio padrões são baixos para todos os parâmetros, e a função objetivo tem menor valor para a ordem 2:1, neste caso também é explicado que o aumento de 1 para 2 em relação as espécies redutíveis não significou melhora no ajuste do modelo, porém o aumento em relação a pressão parcial do H₂ sim teve melhora significativa.

Nota-se que para esse catalisador quando aumentou-se a taxa de aquecimento, diferente do que aconteceu para o catalisador de 30 % de cobre, as funções objetivos não apresentaram valores melhores, indicando que essa condição não é favorável para redução desse catalisador com essa concentração de cobre.

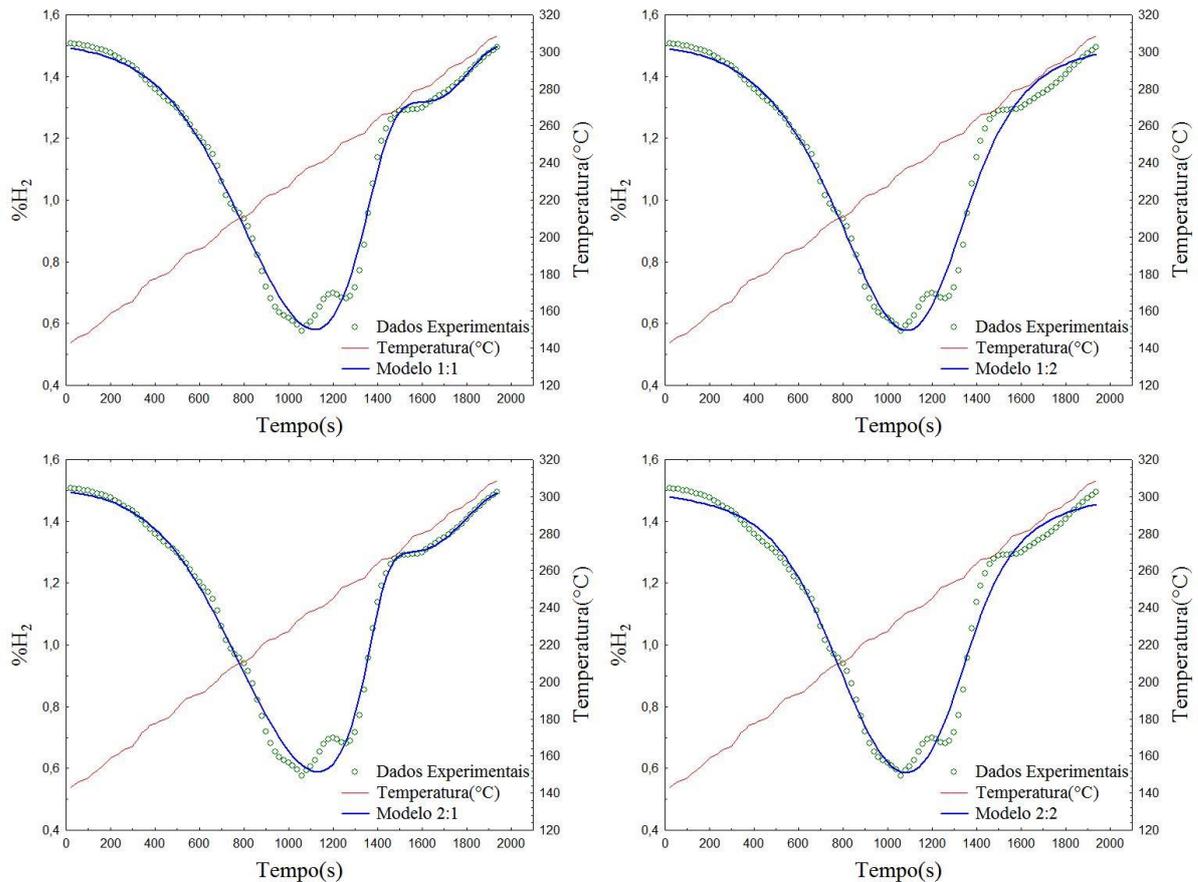


Figura 23 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 45%; vazão: 60ml/min; taxa: 5°C/min

Os perfis da Figura 23, apresentam os dados experimentais com dois picos (ombros), representando as duas espécies redutíveis de cobre, porém o modelo ajusta os dados somente com um único pico. Pelas figuras o ajuste mostre-se inferior, porém é através dos valores da Tabela 18 que conclui-se que o modelo é favorável para essas condições que o catalisador foi submetido.

Comparando-se os valores da função objetivo quando aumenta a vazão do gás de redução, é possível concluir que quanto maior a vazão para esse catalisador de 45% de cobre melhor o modelo se ajusta aos dados. Também é possível notar que para esse mesmo catalisador como para o de 30 % cobre os menores valores das funções objetivos são para ordem 1:1 e 2:1, sendo que quando aumentamos a ordem para 2 em relação as espécies redutíveis o valor da função objetivo aumenta significativamente, então podemos concluir que a ordem de 1 para 2, com relação a pressão parcial do hidrogênio é que melhor funciona para esse modelo.

Tabela 18 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 60ml/min e taxa de 5°C/min 45% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,089	0,165	0,082	0,158
C ₁	0,257	0,158	0,249	0,069
C ₂	0,004	0,081	0,005	0,023
A ₁	0,035	0,137	0,044	0,232
A ₂	0,004	0,081	0,005	0,028
B ₁	0,805	9,872	5,578	13,197
B ₂	0,050	0,319	0,049	0,779
	-1,220	11,586	3,138	15,534
	0,075	1,231	0,067	0,384
	23,968	23,324	26,480	13,155
	0,329	3,649	0,349	5,445
	36,946	40,999	28,471	38,339
	5,666	7,183	4,616	2,274

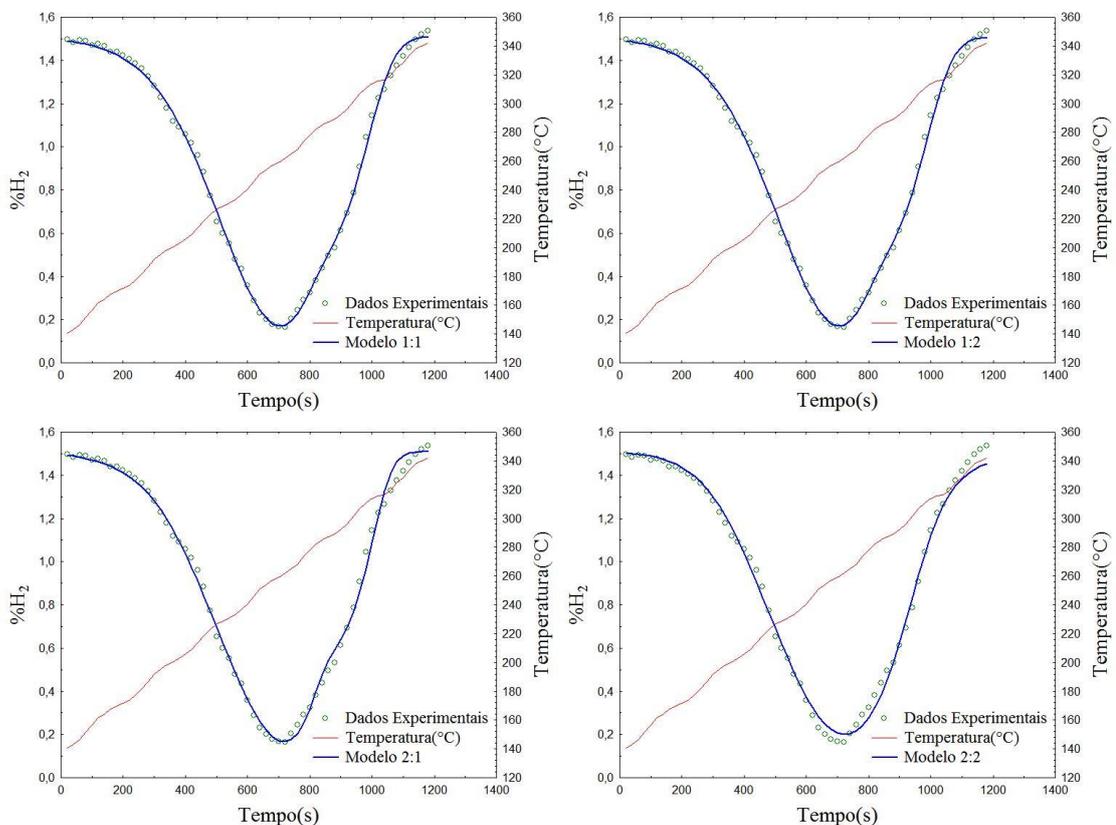


Figura 24- Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 45%; vazão: 60ml/min; taxa: 10°C/min

Nota-se que o modelo ajustou-se muito bem aos dados experimentais conforme as figuras, porém é através dos valores da função objetivo e dos parâmetros e seus respectivos desvios padrões, Tabela 19, que podemos confirmar essa hipótese.

Tabela 19: Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 60ml/min e taxa de 10°C/min 45% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,031	0,029	0,065	0,071
C ₁	0,085	0,085	0,119	0,024
	0,010	0,010	0,010	0,059
C ₂	0,187	0,187	0,152	0,252
	0,010	0,010	0,011	0,058
A ₁	2,503	2,503	7,375	20,000
	0,177	0,178	0,173	6,647
A ₂	0,284	0,283	4,825	14,970
	0,024	0,024	0,039	0,080
B ₁	25,620	25,622	28,662	43,839
	1,314	1,315	1,355	31,900
B ₂	16,429	16,418	17,033	25,259
	0,425	0,425	0,607	1,784

Através da tabela verifica-se que os valores das funções objetivos foram baixos comparados aos outros valores de funções objetivos para o mesmo catalisador de 45% de cobre quando submetidos a outras condições de redução. O uso deste modelo fenomenológico é favorável para descrever os dados experimentais para maiores vazões e taxas, no caso 60ml/min e 10°C/min. Observando também que a melhor ordem para esse modelo é 1:2 onde o valor é de 0,029.

A última análise é do catalisador de 60% de cobre, e está representada pelas Figuras 25, 26, 27 e 28, e ao valores nas Tabelas 20, 21, 22 e 23.

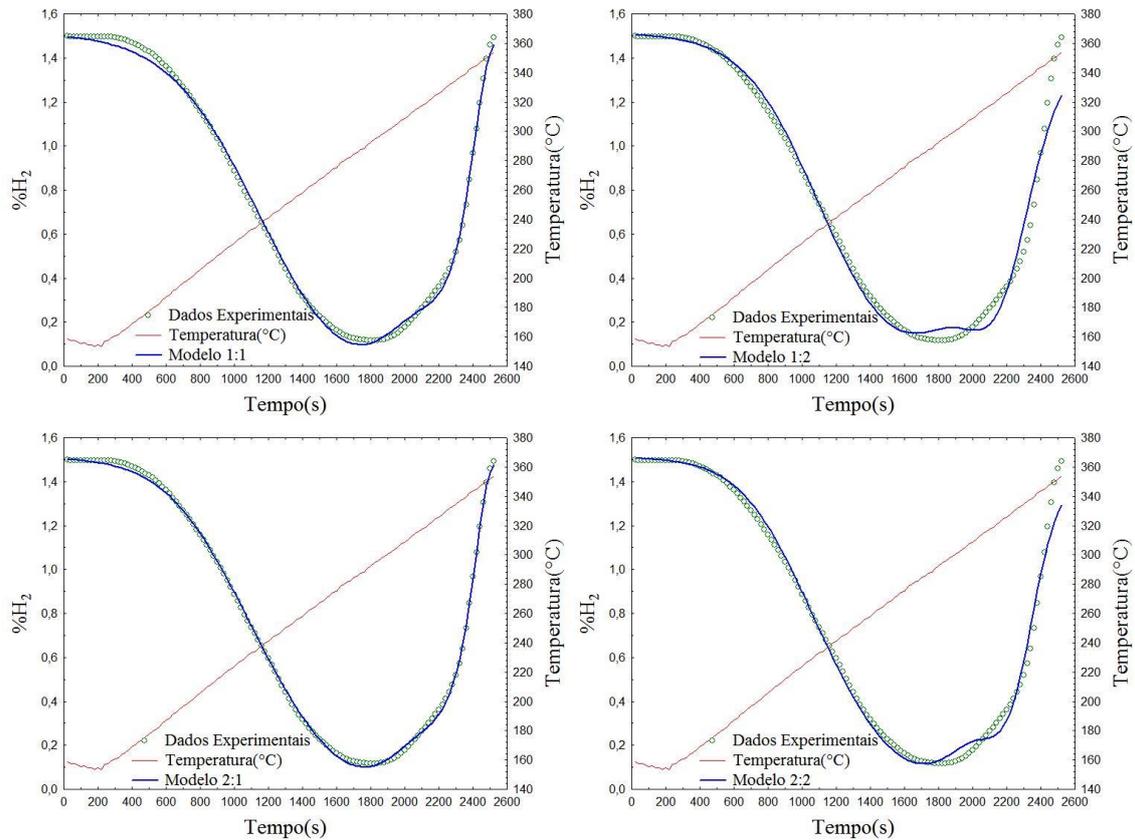


Figura 25 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 60%; vazão: 30ml/min; taxa: 5°C/min

Tabela 20 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 30ml/min e taxa de 5°C/min 60% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,064	0,444	0,022	0,730
C ₁	0,111	0,313	0,216	0,209
	(0,007)	(0,019)	(0,006)	(0,010)
C ₂	0,262	0,070	0,155	0,084
	(0,007)	(0,017)	(0,006)	(0,009)
A ₁	-0,898	7,596	4,115	9,096
	(0,045)	(0,218)	(0,028)	(0,213)
A ₂	-3,160	6,045	2,245	5,978
	(0,122)	(0,205)	(0,060)	(0,227)
B ₁	19,503	24,222	23,277	20,877
	(0,192)	(0,854)	(0,127)	(0,898)
B ₂	37,532	59,240	27,661	48,271
	(1,580)	(7,907)	(0,822)	(3,959)

Analisando o catalisador de 60% de cobre, esse apresentou, inclusive através das figuras, um bom ajuste dos dados experimentais. Com o menor valor da função objetivo entre os três catalisadores para essas condições que foram submetidos. A melhor ordem do modelo é 2:1, onde o valor da função objetivo é de 0,022 e também apresentou os menores desvios padrões nos parâmetros estimados.

Na Figura 26 os perfis apresentados são dos dados experimentais submetidos à vazão de 30ml/min com taxa de 10°C/min.

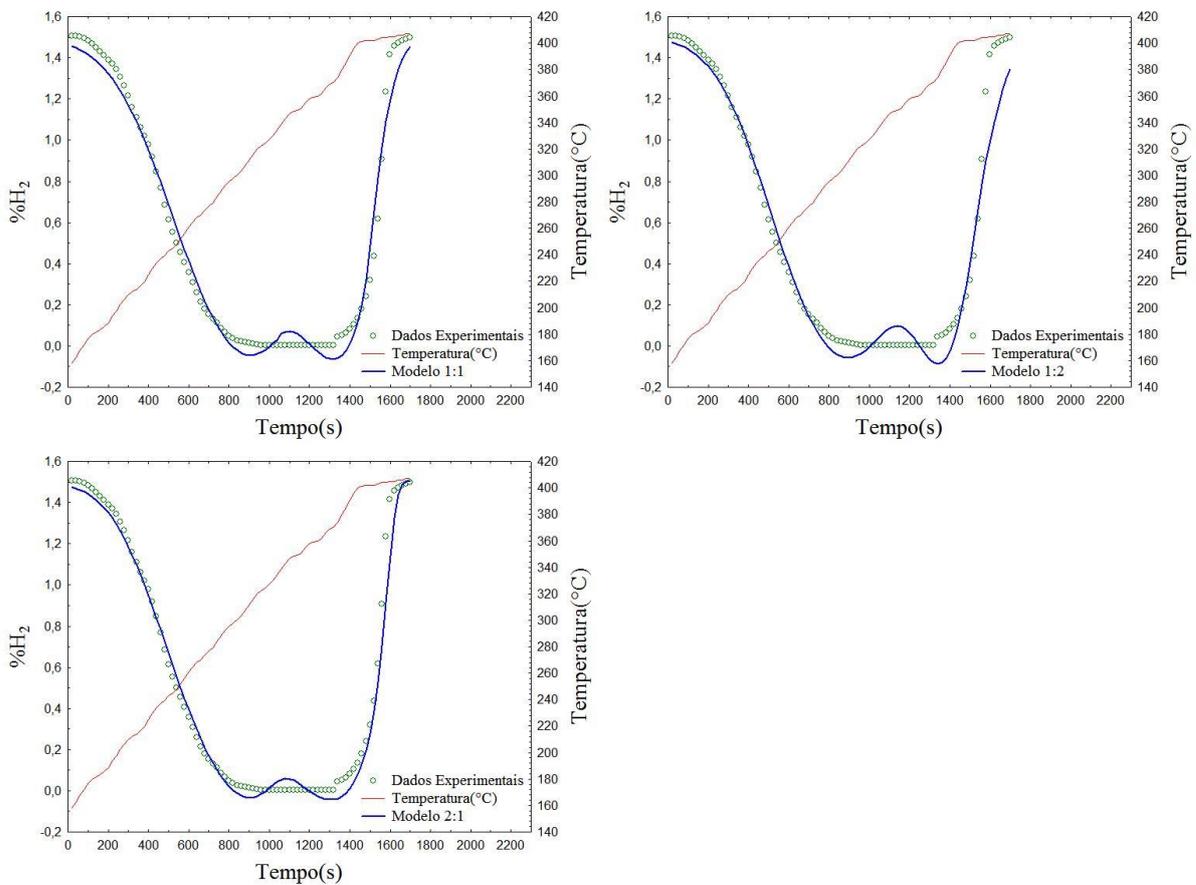


Figura 26 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 60%; vazão: 30ml/min; taxa: 10°C/min

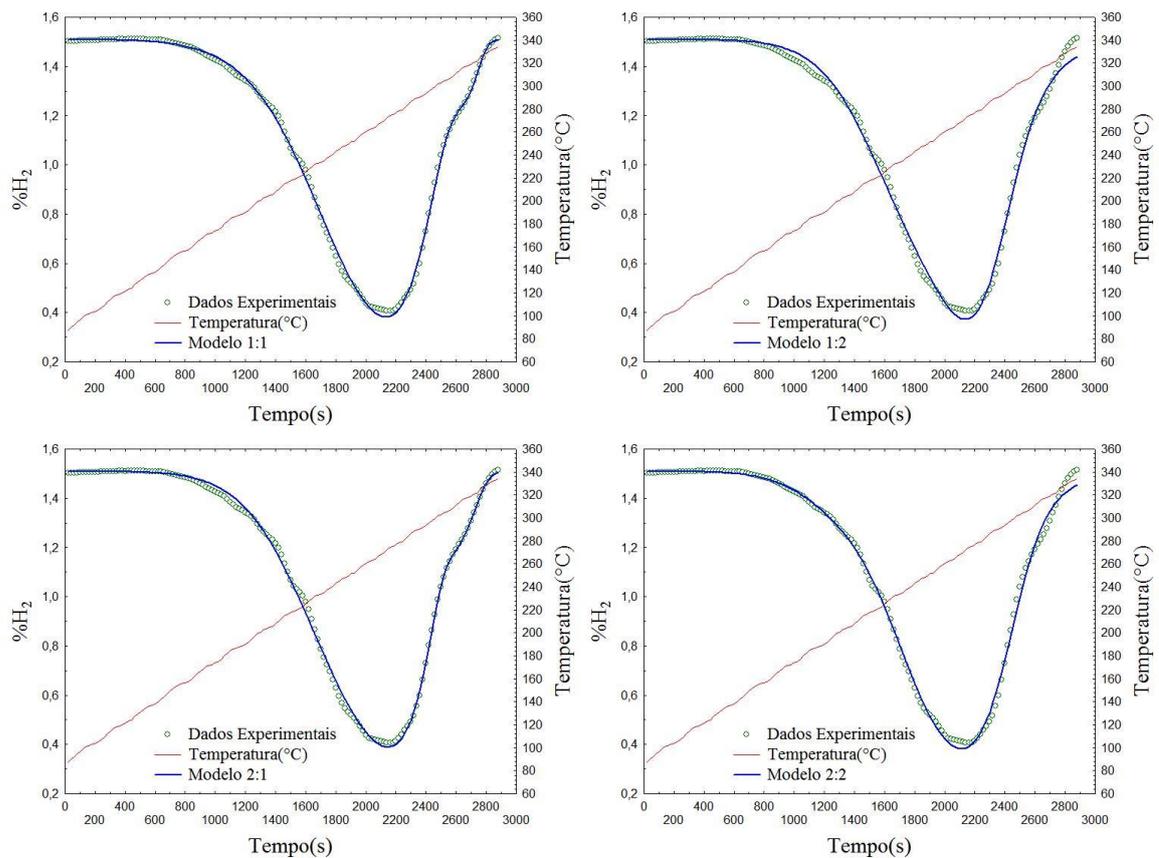
A Figura 26 apresentou somente três modelos, pois os dados experimentais do modelo com variação 2:2 não pode ser ajustado. Neste caso novamente apresentou os dados experimentais com erros de aquisição. Na tabela seguinte, Tabela 21 mostra os valores da função objetivo para três variações do modelo e valores dos parâmetros.

Tabela 21: Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 30ml/min e taxa de 10°C/min 60% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1
Fobj	0,456	0,743	0,146
C ₁	0,161 (0,010)	0,253 (0,013)	0,208 (0,007)
C ₂	0,181 (0,010)	0,094 (0,011)	0,131 (0,007)
A ₁	-0,379 (0,092)	7,827 (0,186)	2,256 (0,080)
A ₂	-2,977 (0,159)	3,654 (0,420)	4,753 (0,066)
B ₁	15,809 (0,484)	18,219 (0,795)	17,881 (0,641)
B ₂	20,474 (1,285)	46,219 (4,193)	20,148 (0,454)

O menor valor de função objetivo é para ordem 2:1. O aumento de 1 para 2 na ordem da reação em relação à pressão parcial do hidrogênio tem impacto muito maior do que a mudança na ordem de reação em relação as espécies redutíveis.

Os perfis nas condições de 60 ml/min de vazão do gás e taxa de 5°C/min estão apresentados na Figura 27. Para essa condição que foi submetido o catalisador, o modelo praticamente se ajusta aos dados experimentais, como pode-se observar através das figuras a seguir. Os valores da função objetivo, parâmetros e desvios padrões são apresentados na Tabela 22 na sequência.



**Figura 27 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 60%;
vazão: 60ml/min; taxa: 5°C/min**

**Tabela 22 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra
submetida à vazão de 60ml/min e taxa de 5°C/min 60% Cu.**

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,030	0,099	0,035	0,061
C ₁	0,413 (0,002)	0,256 (0,064)	0,389 (0,004)	0,045 (0,012)
C ₂	0,022 (0,002)	0,184 (0,063)	0,045 (0,004)	0,397 (0,012)
A ₁	0,140 (0,017)	9,904 (0,633)	5,113 (0,026)	17,674 (1,346)
A ₂	-1,285 (0,068)	10,309 (0,590)	3,491 (0,037)	14,054 (0,049)
B ₁	18,773 (0,103)	23,303 (0,734)	21,723 (0,131)	21,958 (2,949)
B ₂	67,303 (4,870)	37,772 (4,092)	40,040 (3,655)	30,141 (0,405)

O valor da função objetivo para ordem 1:1 é de 0,030, fica expresso que mesmo aumentando de 1 para 2 as ordens em relação as espécies redutíveis ou a pressão parcial de hidrogênio a função objetivo não apresenta melhora em seus valores.

Por fim os catalisadores foram submetidos a vazão de 60 ml/min e taxa: 10°C/min.

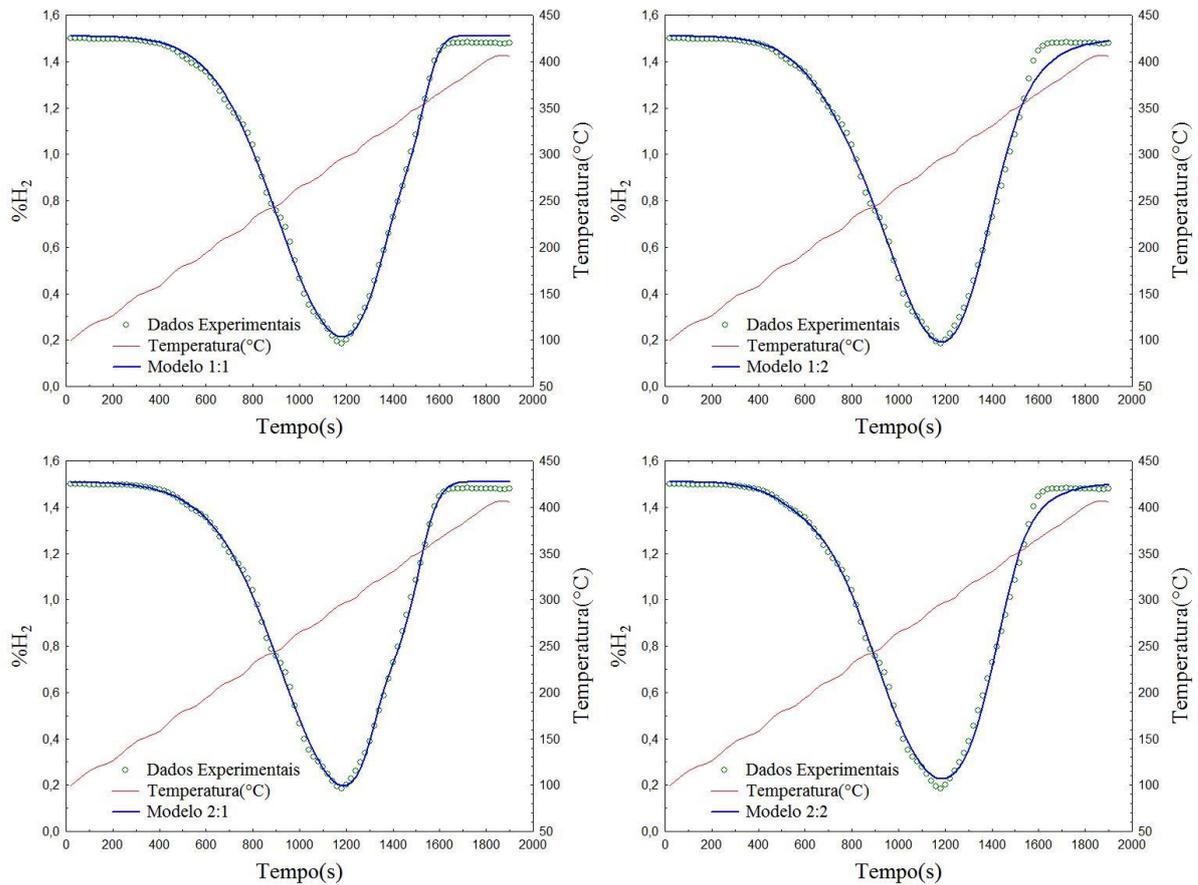


Figura 28 - Perfil de redução em temperatura programada do catalisador Cu 60%; vazão: 60ml/min; taxa: 10°C/min

Pelas figuras nota-se que tanto os dados experimentais quanto o modelo previu somente uma espécie redutível nesse catalisador já que apresenta somente um pico. O efeito da ordem de reação em relação à pressão parcial do hidrogênio interfere significativamente na qualidade do ajuste; já o aumento da ordem de 1 para 2 em relação à concentração das espécies redutíveis não melhora a qualidade do ajuste.

Tabela 23 - Valores da Função Objetivo, parâmetros e desvios padrões da amostra submetida à vazão de 60ml/min e taxa de 10°C/min 60% Cu.

Ordem(p,q)	1:1	1:2	2:1	2:2
Fobj	0,034	0,094	0,030	0,068
C ₁	0,258	0,073	0,181	0,017
	0,011	0,053	0,006	0,006
C ₂	0,060	0,254	0,139	0,307
	0,011	0,052	0,005	0,006
A ₁	-0,119	10,867	3,550	18,793
	0,057	2,011	0,020	2,161
A ₂	-2,004	8,436	5,094	13,096
	0,260	0,179	0,039	0,024
B ₁	18,048	18,727	14,522	20,806
	0,193	2,878	0,190	5,452
B ₂	30,369	26,237	25,879	25,690
	3,746	1,528	0,579	0,363

A ordem da equação utilizada que tem a menor função objetivo é 2:1 com o valor de 0,030.

Para o catalisador de 60 % de cobre, o modelo não foi favorável para descrever os dados quando houve o aumento da taxa de aquecimento do gás redutor de 5 para 10, pois não se conseguiu ajustar aos dados para ordem 2:2. Já para as outras condições que eles foi submetido de vazão e taxa de aquecimento o modelo pode descrever de forma significativa os dados, ficando evidente nos valores próximos das funções objetivos de cada condição.

Para garantir a qualidade do ajuste obtido é necessário a realização do teste estatístico. A aplicação do teste F foi realizada com nível de confiança de 95% e os graus de liberdade das variâncias de cada modelo foram obtidos pela diferença entre o número de dados experimentais, NE, e o número de parâmetros do modelo, NP. Como já realizado anteriormente para o catalisador de NiSiO₂.

São apresentados os valores das variâncias do catalisador de 30% Cu, Tabela 24, em seguida na Tabela 25 tem as razões das variâncias e a partir desses valores podemos analisar estatisticamente qual o melhor modelo se ajusta aos dados experimentais para cada condição que o catalisador foi submetido.

Tabela 24 - Valores da variância do modelo para catalisador de 30% Cu

Amostra	Ordem	Taxa (°C/min)	5		10	
		Vazão (mL/min)	30	60	30	60
30% Cu	1:1		0,0011	0,0025	0,0038	0,0005
	1:2	Variância do modelo	0,0016	0,0035	0,0027	0,0014
	2:1		0,0012	0,0024	0,0036	0,0006
	2:2		0,0014	0,0032	0,0026	0,0013
Graus de liberdade (NE-NP)			93	97	81	54

Avaliando-se os dados apresentados na Tabela 24, pode-se observar que de uma forma geral o modelo com ordens 1:1 foi capaz de apresentar resultados bons em todas as condições. Apesar disso, o resultado obtido com os demais modelos não foi pior. Conforme mostrado na Tabela 25, na maioria dos casos as razões entre as variâncias dos modelos foi estatisticamente idêntica, indicando que a mudança da ordem de reação para este catalisador não altera a qualidade do ajuste aos dados experimentais.

Tabela 25 - valores das razões de variâncias para catalisador de 30% Cu e $F_{\text{crítico}}$

Ordem	Taxa (°C/min)	5		10	
	Vazão (mL/min)	30	60	30	60
1:1/1:2		1,5082	1,3956	1,3936	2,8457
1:1/2:1		1,0839	1,0211	1,0370	1,3085
1:1/2:2	Razão das variâncias	1,3244	1,2919	1,4612	2,6080
1:2/2:1		1,3914	1,4250	1,3439	2,1748
1:2/2:2		1,1388	1,0803	1,0486	1,0911
2:1/2:2		1,2218	1,3192	1,4091	1,9932
	$F_{\text{crít}}$	1,4030	1,3933	1,4370	1,5573

Assim, baseado nos resultados das Tabelas 24 e 25, concluí que o modelo com ordem 1:1 é o que mais se adequa de uma forma geral aos dados experimentais do catalisador de 30 % de cobre nessas condições submetidas. A análise realizada é a mesma feita para o catalisador de níquel, onde o teste estatístico mostra que quando $F_{\text{calculado}}$ é maior que $F_{\text{crítico}}$ os modelos são considerados diferentes e são os modelos favoráveis para utilizar para descrever a redução do catalisador.

Seguindo as análises estatísticas das qualidades dos ajustes, as tabelas 26, 27, 28 e 29 apresentam as razões de variâncias para os outros catalisadores de 45 e 60% de cobre.

Tabela 26 - valores da variância do modelo para catalisador de 45% Cu

Amostra	Ordem	Taxa (°C/min)	5		10	
		Vazão (mL/min)	30	60	30	60
45% Cu	1:1	Variância do modelo	0,0028	0,00078	0,0051	0,00060
	1:2		0,0036	0,00145	0,0083	0,00058
	2:1		0,0025	0,00072	0,0030	0,00127
	2:2		0,0037	0,00139	0,0049	0,00138
Graus de liberdade (NE-NP)			118	114	88	51

Avaliando os dados da Tabela 26, de uma forma geral o modelo com ordens 2:1 foi capaz de apresentar resultados bons em 3 condições no qual o catalisador foi submetido, ficando pior quando aumentou a taxa e vazão. De certa forma pode-se escolher a ordem 1:1 para o modelo neste caso, pois apresenta valores baixos de variâncias para todas condições.

Tabela 27 - valores das razões de variâncias para catalisador de 45% Cu e Ferítico

Ordem	Taxa (°C/min)	5		10	
	Vazão (mL/min)	30	60	30	60
1:1/1:2	Razão das variâncias	1,2691	1,8536	1,6377	1,0342
1:1/2:1		1,1197	1,0933	1,6748	2,1176
1:1/2:2		1,3092	1,7729	1,0327	2,3145
1:2/2:1		1,4210	2,0265	2,7428	2,1900
1:2/2:2		1,0316	1,0455	1,6913	2,3937
2:1/2:2		1,4659	1,9383	1,6217	1,0930
$F_{\text{crít}}$		1,3512	1,3582	1,4162	1,5772

Para o catalisador de 45% de cobre, vazão 30 l/min e taxa 5 °C/min a ordem de reação através do teste estatístico é 2:1 e é a mesma obtida pela minimização da função objetivo e foi assim para todas as outras condições de vazão e taxa que o catalisador foi submetido apresentou as mesmas ordens de reação.

Tabela 28 - Valores da variância do modelo para catalisador de 60% Cu

Amostra	Ordem	Taxa (°C/min)	5°C/min		10°C/min	
		Vazão (mL/min)	30ml	60ml	30ml	60ml
60% Cu	1:1		0,00053	0,00569	0,00022	0,000379
	1:2	Variância do modelo	0,00370	0,00929	0,00072	0,001053
	2:1		0,00018	0,00183	0,00025	0,000332
	2:2		0,00609		0,00044	0,000764
Graus de liberdade (NE-NP)			120	80	138	89

Tabela 29 - Valores das razões de variâncias para catalisador de 60% Cu e F_{crítico}

Ordem	Taxa (°C/min)	5		10	
	Vazão (mL/min)	30	60	30	60
1:1/1:2		6,9686	3,2461	1,6305	2,7787
1:1/2:1		2,9360	1,1496	3,1168	1,1411
1:1/2:2	Razão das variâncias	11,4593	2,0145		2,0172
1:2/2:1		20,4596	2,8237	5,0819	3,1708
1:2/2:2		1,6444	1,6114		1,3775
2:1/2:2		33,6444	1,7523		2,3019
	F _{crít}	1,3478	1,3212	1,4402	1,4135

De uma forma geral, para os catalisadores de cobre as ordens de reação não parecem ter um efeito sistemático na qualidade do ajuste, o que pode indicar que a cinética de redução é pouco dependente das concentrações de agente redutor e das espécies redutíveis (já que as ordens de reações são as potências destas concentrações na taxa de redução) ou que o modelo cinético é muito complexo e para cada condição experimental os parâmetros (incluindo as ordens de reação) que otimizam o ajuste são modificados de forma a se aproximar deste modelo cinético complexo.

5. CONCLUSÕES

O TPR forneceu um meio para a caracterização quantitativa do comportamento de redução de catalisadores de cobre suportado em alumina e níquel suportado em sílica, que são um dos mais utilizados dentro da indústria em diversos processos para acelerar as reações e assim formarem os produtos. A análise cinética dos dados de TPR foi valiosa porque os modelos cinéticos forneceram informações fundamentais sobre interações gás-sólidas, facilitando comparações de dados experimentais realizadas em diferentes condições, e permitiram a escolha adequada da ordem de reação para cada modelo de cada catalisador. Além disso, a distância existente entre os dados experimentais e os dados previstos pelo modelo foi medida através do cálculo da função objetivo, já que a estimativa de parâmetros foi baseada no encaixe do modelo.

Para catalisadores de níquel suportados em sílica o teste estatístico foi importante e comprovou a queda significativa no valor da função objetivo, ficando claro que o ajuste com 3 sítios para os 3 experimentos apresentaram melhores resultados, e que a ordem de reação com relação as espécies redutíveis e agente redutor quando aumentada também foi significativa para melhorar os valores inclusive dos parâmetros. Porém o modelo cinético escolhido não apresentou uma boa capacidade de predição no início da redução, ficando estabelecido que um novo modelo cinético capaz de prever reações gás-sólido nesta etapa precisaria ser desenvolvido e analisado. Um modelo que considera a adsorção do hidrogênio em átomos de níquel já reduzidos pode ser capaz de melhorar a qualidade do modelo, já que a hipótese de uma reação catalisada pelo níquel metálico poderia explicar melhor a alta taxa de redução nos instantes iniciais.

Os resultados relativos à síntese de óxidos mistos de Cu/Zn/Al derivados de hidrotalcitas indicaram que as amostras sintetizadas tiveram estrutura do tipo hidrotalcita e após a calcinação levaram à formação de óxido mistos. Relativo ao experimento de redução à temperatura programada destes catalisadores foi observado dois picos para dois catalisadores com menor quantidade de cobre e apenas um pico para o catalisador com maior quantidade de cobre, indicando que os picos estão sobrepostos, devido a grande quantidade de cobre ou que houve a formação de uma única espécie redutível. Ainda sobre análise de TPR conclui-se que quanto mais cobre presente no catalisador, mais tempo e maiores serão as temperaturas necessárias para a redução do catalisador, inclusive para o catalisador que contém maior percentual de cobre foi o que apresentou somente um pico de redução e que através do ajuste de modelos foi possível identificar quantas espécies redutíveis teria esse catalisador.

O ajuste dos dados ao modelo representou muito bem, ficando visível o ajuste, através desse método pode-se encontrar a melhor condição de taxa e vazão do gás redutor para submeter os catalisadores desse tipo.

Por fim, conclui-se que o uso de modelos fenomenológicos para descrever os perfis de redução é completamente viável, tendo em vista as ferramentas computacionais disponíveis para a solução das equações diferenciais do modelo e para a minimização da função objetivo. Por outro lado, sempre existe a dificuldade associada à determinação do modelo cinético apropriado para representar as reações sólido-gás.

Uma das dificuldades encontradas neste trabalho está relacionada à definição do modelo cinético apropriado para esses catalisadores, visto que mesmo com valores muito baixos de erros relativos na estimação dos parâmetros, há uma possibilidade de se desenhar um novo modelo cinético que possa de maneira mais clara definir essa reação. Uma das sugestões para futuros trabalhos seria melhorar a convergência dos estimadores, procurando um novo modelo. Uma outra sugestão, esta relacionada com a funcionalidade das rotinas para desenvolver o modelo cinético, capaz de facilitar o usuário do laboratório.

6. REFERÊNCIAS

AMENOMIYA, Y; CVETANOVIĆ, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. I. Ethylene-Alumina system. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 67, p. 144–147, 1962.

ANNESINI, M. C. et al. Reduction kinetics of CuO-ZnO. **Solid State Ionics**, v. 65, p. 281–288, 1993.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1113, 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. III Granulation, phase change, and microstructures. **J. Chem. Phys.**, v. 9, p. 177–184, 1941.

BAHMANI, M.; VASHEGHANI FARAHANI, B.; SAHEBDELFAR, S. Preparation of high performance nano-sized Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 178–187, 2016.

BASTIANI, R.; ZONNO, I.V.; SANTOS I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21(2), p. 193, 2004.

BELOHLAV, Z., ZAMOSTNY, P. A rate-controlling step in Langmuir-Hinshelwood kinetic models. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 78, p. 513–521, 2000.

BHATIA, S.; BELTRAMINI, J.; DO, D. D. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. **Catalysis Today**, v. 7, n. 3, p. 309–438, 1990a.

BHATIA, S.; BELTRAMINI, J.; DO, D. D. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. **Catalysis Today**, v. 7, n. 3, p. 309–438, abr. 1990b.

BOND, W. D. No Title. **J. Phys. Chem**, v. 66, p. 1573, 1962.

BORGES, L. R. **CATALISADORES À BASE DE Cu, Zn, Al E Ce APLICADOS À REAÇÃO DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA**. São Carlos SP: Universidade Federal de São Carlos Centro, 2014.

BUSETTO, C. Catalysts for low-temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al Mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 1, p. 260–266, 1984.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, 1991.

CHORKENDORFF, J. W. N. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. WILEY-VCH ed. Weinheim: [s.n.].

CIOLA, R. **Fundamentos da Catalise**, 1923.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. [s.l: s.n.]. v. 21

DAWSON, E. A., BARNES, P. A. A new approach to the statistical optimisation of catalyst preparation. **Applied Catalysis A: General**, v. 90, p. 217–231, 1992.

DELMON, B. **Introduction a la Cinétique Hétérogène**. 1^o ed. Paris: Technip, 1969.

DOYLE, C. D. Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 77, 1961.

EHRHARD, K., RICHTER, M., ROOST, ÖHLMANN, G. Temperature-programmed reduction of chromium impregnation catalysts: mathematical treatment of complex reduction profiles. **Appl. Catal.**, v. 17, n. 9, p. 23–25, 1985.

ERICKSON, K. L.; BOSTROM, T. E.; FROST, R. L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. **Materials Letters**, v. 59, p. 226–229, 2005.

FADONI, M.; LUCARELLI, L. **Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 1999. v. 120

FALCONER, J. L., SCHWARZ, J. A. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 25, n. 2, p. 141–227, 1983.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Gulbenkian, F. C., 1989.

FIGUEIREDO, R. T.; ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, n. 1–2, p. 15–20, 1 mar. 2010.

FINCH, J. N. Reduction studies on supported chromic anhydride catalysts. **j. Catal**, v. 43, p. 111–121, 1976.

FUENTES, E. M. et al. A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 290–296, 2011.

GAO, F.; ZHANG, L.; YANG, Y.; HUANG, S. Quality of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes: Is methane as carbon source better than ethanol. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 11, p. 3357–3360, 2010.

GENTRY, S. J., HURST, N. W., JONES, A. Temperature Programmed Reduction of Copper Ions in Zeolites. **Journal Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 75, p. 1688–1695, 1979.

GHERARDI, P. ET AL. Preparation of Cu-Zn-Al mixed hydroxycarbonates precursors of catalysts for the synthesis of methanol at low pressure. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 16, p. 723–733, 1983.

GUISNET, M.; GNEP, N. S. Mechanism of short-chain alkane transformation over protonic zeolites. Alkylation, disproportionation and aromatization. **Applied Catalysis A: General**, v. 146, n. 1, p. 33–64, 1996.

HABER, J. Kinetics and mechanisms of the reduction of vib transition metal oxides and their oxysalts. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 54, p. 243–261, 1977.

HEIDEBRECHT, P.; GALVITA, V.; SUNDMACHER, K. An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 19, p. 4776–4788, 2008.

HEIDEBRECHT, P.; SUNDMACHER, K.; BIEGLER, L. T. Optimal design of non-linear Temperature Programmed Reduction (TPR) experiments. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 26, p. 609–613, 2009.

HIRANO, M.; MIWA, T.; INAGAKI, M. Low-Temperature Direct Synthesis of Nanoparticles of Fluorite-Type Ceria–Zirconia Solid Solutions by —Forced Cohydrolysis at 100°C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 158, n. 1, p. 112–117, 2001.

HOANG, D. L. et al. TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite γ and SAPO-5. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 8, p. 1915–1923, 2011.

JONES, A.; MCNICOL, B. D. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**. [s.l.] M. Dekker, 1986.

JÓZWIAK, W. K.; NOWOSIELSKA, M.; RYNKOWSKI, J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal. I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. v.280, p. 233, 2005.

KANERVO, J. M.; REINIKAINEN, K. M.; KRAUSE, A. O. I. Kinetic analysis of temperature-programmed desorption. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 135–144, 2004.

KANERVO, J. Characterisation of Supported Chromium Oxide Catalysts by Kinetic Analysis of H₂-TPR Data. **Journal of Catalysis**, v. 207, n. 1, p. 57–65, 2002.

KANERVO, J. M. et al. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H₂-TPR data. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4 SPEC., p. 171–180, 2003.

KANERVO, J. M. **KINETIC ANALYSIS OF TEMPERATURE-PROGRAMMED REACTIONS.** [s.l: s.n.].

KANERVO, J. M. et al. Temperature-programmed desorption as a tool to extract quantitative kinetic or energetic information for porous catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 382–393, 2006.

KNÖTZINGER, H. Temperature-programmed reduction. In: ERTL, G., KNÖTZINGER, H., WEITKAMP, J. (Ed.). . **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. vol 2 ed. Weinheim: [s.n.]. p. 676.

KNÖTZINGER, H.; KOCHLOEFL, K. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 1, p. 2–110, 2009.

KUZNETSOVA, L. I.; YURIEVA, T. M.; MINYUKOVA, T. P.; KETCHIK S. V.; PLYASOVA, L. M.; BORESKOV, G. K. No Title. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 19, p. 355, 1982.

LEMAITRE, J. L. Temperature-programmed methods,. In: DELANNAY, F., M. D. (Ed.). . **Characterization of Heterogeneous Catalysts**. New York: [s.n.]. p. 29–70.

LI, C.; CHEN, Y. W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. **Thermochimica Acta**, v. 256, n. 2, p. 457–465, 1995.

LIMA, A. A. . et al. Composition effects on the activity of Cu–ZnO–Al₂O₃ based catalysts for the water gas shift reaction: A statistical approach. **Applied Catalysis A: General**, v. 171, n. 1, p. 31–43, 1998.

LYCOURGHIOTIS, A., DEFOSSE, C., DELANNAY, F., LE-MAITRE, J., AND D. B. 6. . **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, v. 76, p. 1677, 1980.

M., A. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **J. Chem. Phys**, v. 8, p. 212–224, 1940.

M.M.V.M. SOUZA, K.A. FERREIRA, O.R.D.M. NETO, N.F.P. RIBEIRO, M. S. Copper-based catalysts prepared from hydrotalcite precursors for shift reaction at low temperatures. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 750–754, abr. 2008.

MALET, P., CABALLERO, A. No Title. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 84, p. 2369–2375, 1988.

MATAR, S.; MIRBACH, M. J.; TAYIM, H. A. Catalysis in Petrochemical Process. In: **Catalysis in Petrochemical Process**. [s.l: s.n.]. p. 20.

MILE, B., STIRLING, D., WEBB, M., ET AL. The Location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of “NiO” and Assignment of Temperature-Programmed Reduction Profiles. **Journal of Catalysis**, v. 114, p. 217–229, 1988.

MILENA, L. M. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROTALCITA (Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O) PARA APLICAÇÕES EM CERÂMICAS POROSAS.** [s.l.] Universidade Federal do ABC, 2011.

MIYATA, S. , 23 (1975) 369. **Clays and Clay Minerals**, v. 23, p. 369, 1975.

MONTI, D. A. M.; BAIKER, A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. **Journal of Catalysis**, v. 83, n. 2, p. 323–335, 1983.

MOTA, C. J. A. Química e Tecnologia para o Desenvolvimento. Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina. In: **Química Nova**. 2. ed. [s.l: s.n.]. p. 202–209.

MÜLLER, E., HOFMANN, H. Dynamic modelling of heterogeneous catalytic reactions – I. Theoretical considerations. **Chem. Eng. Sci.**, v. 42, p. 1695–1704, 1987.

NAIDU, S. R. Technology. **Technology**, v. 9, p. 123, 1972.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Cinética de redução do catalisador CuO/ZnO/Al₂O₃. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1813–1819, 2007.

NELE, M.; MORENO, E. L.; CARVALHO ANDRADE, H. M. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 641–645, 2006.

O.J. WIMMERS, E. A. AND J. A. M. , . 90 (1986) 1331. **J. Phys. Chem**, v. 90, p. 1331, 1986.

PEDROTTI, W. **HIDROTALCITAS DE Ni-Mg-Al COMO PRECURSORES DE CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DE BIOGÁS.** [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2010.

PEKAR, M., KOUBEK, J. Rate-limiting step. Does it exist in the non-steady state? **Chem. Eng. Sci.**, v. 52, p. 2291–2297, 1997.

PEKAR, M., KOUBEK, J. On general principles of transient behaviour of heterogeneous catalytic reactions. **Appl. Catal.**, v. 199, p. 221–226, 2000.

PHUNG, T. K.; GARBARINO, G. On the use of infrared spectrometer as detector for Temperature Programmed (TP) techniques in catalysts characterization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 47, p. 288–296, 2017.

PILAR GONZÁLEZ-MARCOS, M. et al. Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content. **Applied Catalysis A: General**, v. 162, n. 1–2, p. 269–280, nov. 1997.

PITHA, J.; JONES, R. N. a Comparison of Optimization Methods for Fitting Curves To Infrared Band Envelopes. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 3031–3050,

1966.

PLEWA, J.; SKRZYPEK, J. Kinetics of the reduction of copper oxide with carbon monoxide. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 12, p. 2817–2824, 1989.

POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; GONZÁLEZ, M. G.; MONTES, M. Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. v.107-108, p. 856, 2005.

RAO, K. K. et al. Activation of Mg–Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 115–121, 1998.

REICHLE, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, p. 135–141, 1986.

RIBEIRO, G. R. **AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES PARA REAÇÃO DE DESLOCAMENTO ÁGUA-GÁS**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA, 2013.

RICHARDSON, J. T. **Principles of Catalyst Development**. Press, Ple ed. New York: Press, Plenum, 1989.

ROBERTSON, S. D., MCNICOL, B. D., DE BAAS, J. H., KLOET S. C., JENKINS, J. W. Determination of reducibility and identification of alloying in copper–nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction. **J. Catal.**, v. 37, p. 424–431, 1975.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

ROS, S. DA. **Produção de eteno a partir de etanol utilizando aluminas**. [s.l.] UFSM, 2012.

SALIM, V. M. M. et al. Preparation of highly loaded nickel/silica catalysts by a deposition-precipitation method. Effect of the aging time on the reducibility of nickel and on the textural properties of the catalyst. In: [s.l: s.n.]. p. 1017–1026.

SANCHES, R. C. **ESTUDOS NÃO-ISOTÉRMICOS DA CINÉTICA DE NUCLEAÇÃO E RISTALIZAÇÃO DE VIDROS 20Li₂O80TeO₂**. [s.l: s.n.].

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: [s.n.].

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. E-Papers ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M. **Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de**

estimação de parâmetros e planejamento sequencial de experimentos. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2007.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L. P.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 11, p. 1542–1552, jun. 2008.

ŠESTÁK, J., ŠASTAVA, V., WENDTLAND, W. W. The study of heterogeneous processes by thermal analysis. . **Thermochemica Acta**, v. 7, p. 333–556, 1973.

SILVA, D. L. B. DA. Summary for Policymakers. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). . **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999a. p. 1–30.

SILVA, D. L. B. DA. **PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni/SiO₂ – ESTUDO SIMULTÂNEO DAS ETAPAS DE PRECIPITAÇÃO E REDUÇÃO.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1999b.

TRIMM, D. L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 153–160, 2001.

VAN DER LINDE, S. C. et al. Mathematical treatment of transient kinetic data: Combination of parameter estimation with solving the related partial differential equations. **Applied Catalysis A: General**, v. 151, n. 1, p. 27–57, 1997.

VELU, S. ET AL. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2163–2172, 1999.

VOGUE, H. H. Uniformity of supported CuO from rate of reduction with hydrogen. **J. Catal**, v. 1, p. 171, 1962.

ZAMOSTNY, P., BELOHLAV, Z. Identification of kinetic models of heterogeneously catalysed reactions. **Appl. Catal.**, v. 225, p. 291–299, 2002.