



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-15252-PUD/198

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS

Janiciara Botelho Silva
José Augusto Jorge Rodrigues
Maria do Carmo de Andrade Nono

Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-15252-PUD/198

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS

Janiciara Botelho Silva
José Augusto Jorge Rodrigues
Maria do Carmo de Andrade Nono

Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	06
1.1 Breve Histórico	06
2. FUNDAMENTOS DE CATALISADOR E CATÁLISE	07
2.1. Catálise Homogênea	10
2.2. Catálise Heterogênea	11
2.2.1. Importantes considerações sobre catálise heterogênea	13
2.3. Classificação dos Catalisadores	14
2.4. Propriedades	15
3. CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS	17
3.1. Caracterização Física	20
3.1.1. Resistência mecânica	20
3.1.2. Dimensões dos materiais moldados	25
3.1.3. Densidade	27
3.1.4. Distribuição granulométrica	29
3.2. Caracterização Textural	30
3.1.1. Área específica	30
3.1.2. Tamanho e distribuição de poros	35
3.3. Caracterização da Superfície Ativa	43
3.3.1. Caracterização térmica	43
3.3.2. Caracterização por quimissorção	50
3.4. Caracterização da Estrutura Cristalina e do Tamanho das Partículas de Catalisadores e de seus Suportes	53
3.5. Caracterização de Catalisadores Ácidos	59
3.6. Teste de Avaliação Catalítica	61
4. CONCLUSÃO	63
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

LISTA DE FIGURAS

1 - A diminuição da energia de ativação pelo catalisador.....	08
2 - Esquema demonstrativo do mecanismo em catálise heterogênea	12
3 - Esquema geral da caracterização de catalisadores.....	18
4 - Aparelhagem para determinar resistência ao atrito de materiais moldados.....	22
5 - Esquema de fluidização	23
6 - Representação da compressão radial e axial	25
7 - Curvas calculadas a partir da equação de BET para: (a) $C = 1$; (b) $C = 11$; (c) $C = 100$; (d) $C = 10.000$, onde n/n_m é equivalente a V/V_m	34
8 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI	36
9 - Tipos mais freqüentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.....	38
10 - Esquema representando a realização do vácuo na amostra	40
11 - Esquema representativo do porosímetro de mercúrio.....	41
12 - Curva TGA do Sulfato de cobre, material considerado padrão para averiguar o desempenho de uma termobalança.....	43
13 - Análise termogravimétrica do $Zr_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95}$ (pó amorfo) calcinado previamente à 350°C por 3 horas.....	45
14 - Diagrama representativo de um cromatógrafo a gás	46
15 - Perfis de TPR do suporte (Nb_2O_5) e dos catalisadores monometálicos e bimetálicos	47
16 - Perfis de TPD de H_2 após a redução (a) 300°C e (b) 500°C para catalisadores monometálicos e bimetálicos	49
17 - Gráfico de adsorção de H_2 sobre um catalisador.....	52
18 - Difratoograma de raio X: (a) alumina (b) nióbio	54

19 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do processo de síntese e moldagem do suporte do catalisador LCP 33. a) cristalinidade da gibsita, b) mistura da gibsita e bohemita, c) moldagem da alumina e d) após o processo de fluidização para atingir a forma esférica	57
20 - Imagens de microscopia de transmissão (MET) e a distribuição dos tamanhos dos cristalitos metálicos para os sistemas 0,5% Pd/SiO ₂ -C e 0,3% Pd/SiO ₂ -C	58
21 - Esquema das possíveis configurações das hidroxilas.....	59
22 - Linha para teste catalítico	62

LISTA DE TABELAS

1 - Propriedades físico-químicas e alguns métodos utilizados.....	20
2 - Dados de dimensão e resistência mecânica de extrudados de óxido de nióbio.....	26
3 - Resultados de análise, utilizando a picnometria a hélio.....	28
4 - Frações Obtidas por peneiramento a seco, após vibração durante uma hora, em agitador mecânico	30
5 - Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química	31
6 - Valores de área específica em função da variação granulométrica dos extrudados de óxido de nióbio.....	35
7 - Resultados obtidos com auxílio da porosimetria de mercúrio	42
8 - Resultados obtidos por redução à temperatura programada (TPR) da adsorção de amônia em função da temperatura de calcinação do óxido de nióbio	61

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Breve Histórico

Na idade média a catálise tinha um sentido metafísico e filosófico, como por exemplo, a alquimia, envolvendo a “pedra filosofal”, cujo poder era transformar materiais comuns em ouro. Mesmo a simples preparação de alguns medicamentos, que ajudavam no restabelecimento de enfermos, era considerada alquimia.

Em meados do século XVIII, Roebuck começou a desenvolver o processo da câmara de chumbo para a fabricação de ácido sulfúrico, a partir da oxidação do dióxido de enxofre, na presença de pequenas quantidades de óxido de nitrogênio. Depois, foi Parmentier quem desenvolveu o processo de sacarificação do amido, por ácidos. Esses processos só foram esclarecidos mais tarde, em 1806, por Clement e Desormes, e Doebereiner respectivamente (1).

Até as descobertas de Lavoisier, relacionadas à natureza da combustão e composição da água, e do aparecimento da teoria atômica de Dalton, não havia nenhuma base científica para ajudar a interpretar fenômenos químicos ou catalíticos. Entretanto, foi durante o século XIX que o fenômeno catalítico atraiu mais atenção, e, em 1834, foi publicada a primeira patente de catalisadores, a qual empregava platina na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre. Mas, foi Berzelius quem ressaltou a importância do catalisador, e da catálise em si, nas reações químicas em 1836. Ele observou que certas substâncias poderiam induzir atividades químicas por sua simples presença no meio reacional, e este fenômeno ele denominou “catálise” (1, 2).

Kuhlmann mostrou, em 1839, que a amônia poderia ser oxidada a ácido nítrico, utilizando platina como catalisador. Paralelamente a isso, outros trabalhos corroboraram os estudos catalíticos, como a descoberta de Pasteur, em 1860, da importância de microorganismos no processo de fermentação. O desenvolvimento da físico-química e a utilização de catalisadores na indústria aumentaram o interesse e a importância da catálise, e, em 1901, Ostwalt definiu um catalisador como: uma substância que altera a velocidade da reação e não aparece como produto final (1, 2).

A partir disso, começaram as pesquisas pioneiras em catálise. Sabatier descobriu a hidrogenação dos hidrocarbonetos, empregando como catalisador o níquel, e isto foi um dos grandes avanços para a área catalítica, pois, até então, acreditava-se que somente metais nobres poderiam ser utilizados como catalisadores. Ipatieff também contribuiu, significativamente, quando introduziu a pressão nas reações para hidrogenação de óleos vegetais (2).

A partir da descoberta da síntese do amoníaco, por Haber e colaboradores, os processos catalíticos só aumentaram; nessa época foi cogitado que processos de adsorção interferiam de alguma forma nas reações. E, em 1938, um método baseado em isoterma de adsorção de nitrogênio, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (método BET), representou mais um grande avanço (2).

A ciência da catálise evoluiu, consideravelmente, a partir de 1970 com o desenvolvimento de técnicas analíticas como: cromatografia gasosa, técnica que separa e identifica os diferentes componentes durante uma reação; espectroscopia de emissão e absorção atômica, que quantifica os metais; microscopia eletrônica de transmissão (MET), que analisa através das imagens e determina a estrutura e morfologia dos componentes metálicos; difração de raios X (DRX), que identifica as dimensões das partículas, espectroscopia de absorção de raios X, que determina o local de coordenação, etc. Essas técnicas contribuíram consideravelmente para elucidar um grande número de mecanismos reacionais (3).

A catálise provocou uma revolução na indústria, que começou em 1930 com substituição do carvão pelo petróleo, e atualmente é responsável por cerca de 85% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias. A nível nacional, cada vez mais, vem mostrando sua importância, não só na área petroquímica, como também na indústria do refino de petróleo e álcool (2, 4).

2 – FUNDAMENTOS DE CATALISADOR E CATÁLISE

Catalisador é uma substância que, sem ser consumida durante a reação, aumenta a sua velocidade. Isso acontece porque o catalisador é utilizado numa etapa inicial, do mecanismo da reação química, e é regenerado na etapa seguinte. Ele atua,

simplesmente, mostrando um mecanismo alternativo para a reação, sendo que, neste a energia de ativação é menor que o mecanismo convencional ou não-catalisado. Na Figura 1, pode-se comparar a mesma reação com e sem a presença de catalisador, onde cada máximo de energia potencial apresentado corresponde à formação de um complexo ativado (5).

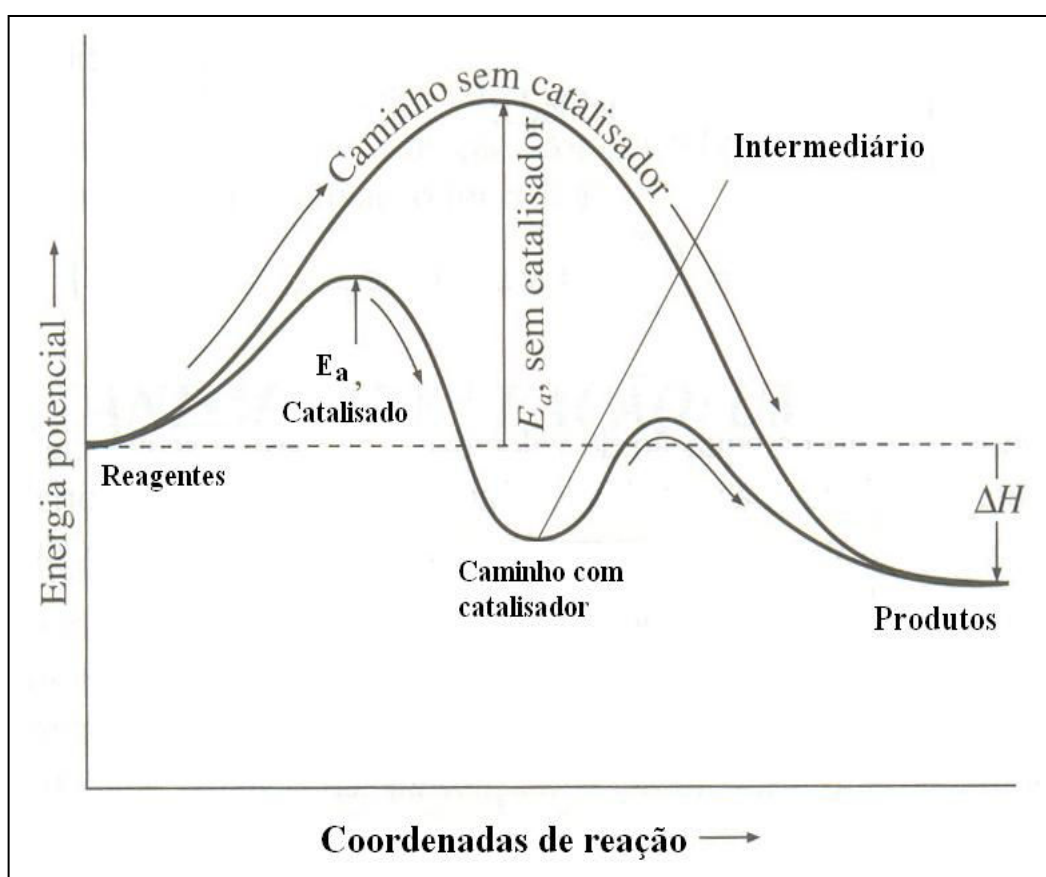


Figura 1 – Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação (5).

Ainda, analisando a Figura 1, pode-se verificar que o ΔH da reação só depende da identidade dos reagentes e produtos, ou seja, independe do caminho do mecanismo. No entanto, como pode ser observado, a energia de ativação da reação utilizando catalisador é menor (5).

Inicialmente, como já foi dito, o preparo de catalisadores era visto como uma alquimia, mas, atualmente essa ciência resulta da junção de conhecimentos em diversas áreas, principalmente física, matemática, materiais e química (analítica, orgânica, inorgânica e físico-química). Sendo, hoje, uma área de extrema importância, e, principalmente, em expansão, logo, poder-se-ia ampliar o termo catalisador para material catalítico, uma vez que seu uso agora não se restringe somente à catálise, mas, em outras áreas como: sensores de gases, equipamentos eletrônicos, adsorventes, meio ambiente e outras.

Qualquer composto químico pode ter ação catalítica sobre uma ou outra circunstância. Uma discussão sobre catalisadores requer definição e limitação, e, na teoria catalítica, é considerado catalisador somente os materiais que influenciam na velocidade da reação, portanto, calor, luz, eletricidade (ou energia) são excluídos (1, 2).

Os catalisadores podem ser, primeiramente, classificados em função de sua superfície em: catalisadores com e sem superfícies definidas. Catalisadores sem superfície definida são constituídos de um gás ou um líquido (geralmente viscoso); catalisadores com superfície definida são sólidos, onde a natureza e o valor da área de superfície são propriedades importantes, são características fundamentais da sua atividade, como por exemplo, níquel, alumina, sílica-alumina etc (2).

Os catalisadores são utilizados nos mais diversos setores industriais (em algumas reações sua presença é crucial), como por exemplo: na química básica para as sínteses do ácido nítrico e sulfúrico; na indústria petroquímica, na síntese de intermediários químicos e poliméricos; na indústria do refino em reações de hidrotreatamento e craqueamento catalítico e no combate à poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes (NO_x, CO e hidrocarbonetos) gerados pela indústria petrolífera e pelos motores à combustão.

A ação de materiais na velocidade das reações pode ser tanto positiva como negativa, sendo no segundo de inibidores, uma vez que diminuem a velocidade da reação quando adicionados ao meio. Considera-se também uma inibição, quando uma substância adicionada se combina com o catalisador e o impede de funcionar, tornando-o inativo. Por exemplo, pode ocorrer, quando moléculas estranhas ao processo reacional interagem com os sítios ativos, bloqueando-os do contato com o substrato. Uma

inibição desse tipo é muitas vezes chamada de envenenamento e o inibidor de veneno (5).

Existem diferentes reações químicas dos mais diversos processos industriais. Mas, de modo geral, os catalisadores podem ser classificados em dois tipos: os homogêneos e os heterogêneos, dependendo das fases envolvidas no processo.

2.1 – Catálise Homogênea

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase. Um exemplo desse processo é a oxidação do dióxido de enxofre (SO_2) a trióxido de enxofre (SO_3) pelo oxigênio, utilizando como catalisador o óxido de nitrogênio (NO) (5).

A equação global é:



Essa mesma reação, quando não catalisada, é muito lenta, por ser um mecanismo pouco viável, já que é uma reação trimolecular, ou por uma das etapas da reação apresentar uma energia de ativação muito alta. Uma vez colocado o NO, a velocidade da reação aumenta consideravelmente, seguindo um mecanismo alternativo, como:



A soma destas etapas resulta na equação global original, e a reação ocorre mais rápida do que a sem catalisador. Como vantagens da catálise homogênea têm-se: quase todas as moléculas de catalisador durante a ação catalítica são utilizadas, possui uma alta seletividade em algumas reações, e o controle dos parâmetros reacionais temperatura e pressão são mais fáceis.

Mas a catálise homogênea também apresenta desvantagens dentre as quais podemos citar: custos elevados nos procedimentos de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão em algumas reações que utilizam solventes ácidos como catalisadores e a possibilidade de contaminação do produto pelo catalisador ou pelos resíduos formados durante o processo (5).

2.2 – Catálise Heterogênea

Nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Normalmente, ela é o resultado da transformação de moléculas na interface sólido (o catalisador) - fase gasosa ou líquida. Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção.

A diferença entre os dois tipos de adsorção pode ser medida, pois, já foi observado que durante a quimissorção a quantidade de calor liberado é maior que na adsorção física. A adsorção química é muito comum na catálise heterogênea, e, ela, normalmente, ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador (5). Como exemplo de uma reação catalítica heterogênea, a Figura 2 apresenta de forma esquemática a hidrogenação do eteno (C_2H_4) com hidrogênio, sendo catalisada na superfície do níquel metálico (6):

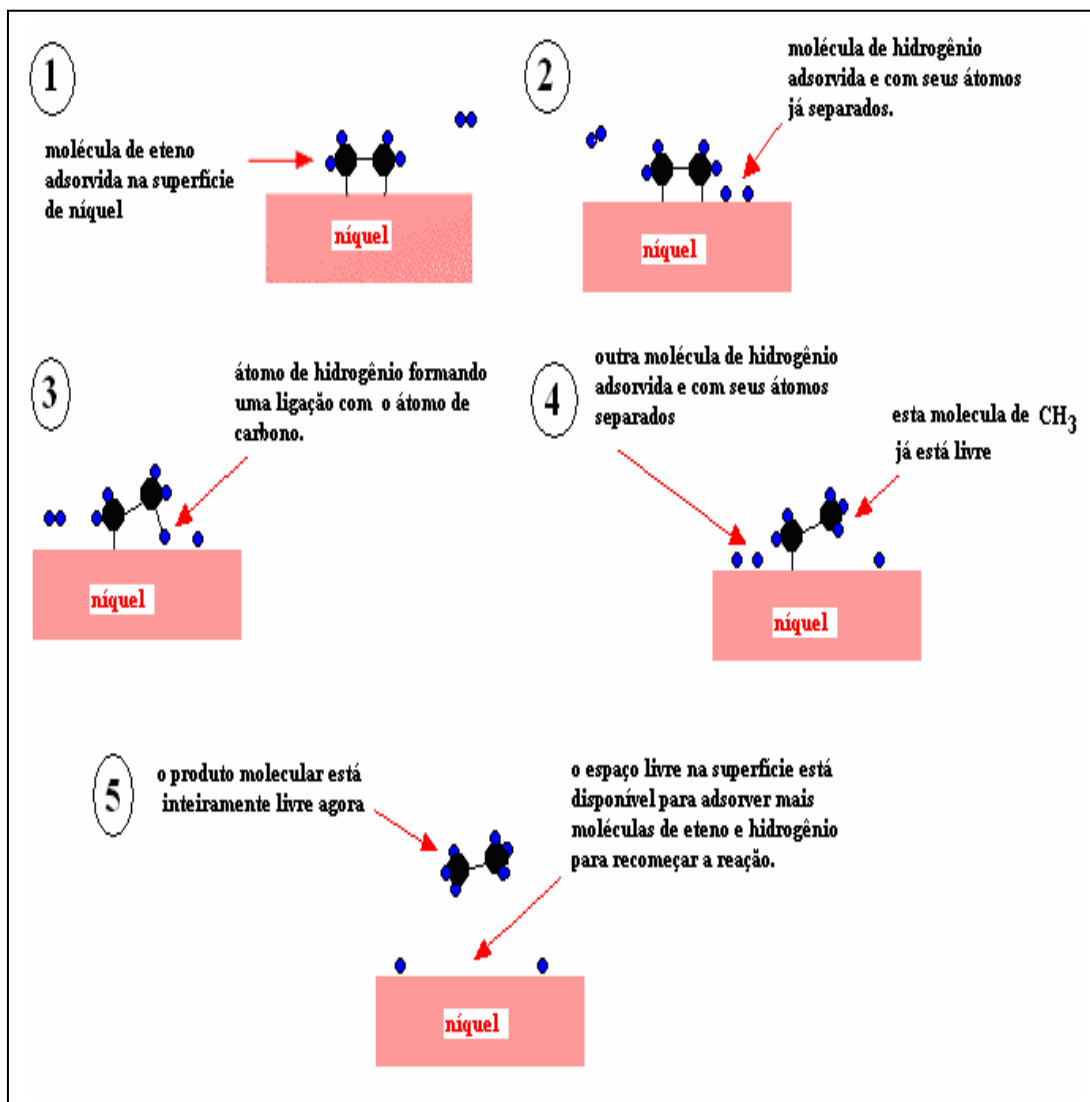


Figura 2 - Representação esquemática de um mecanismo catalítico heterogêneo (6).

Na prática esta é uma reação com pouco interesse industrial, pois ela envolve a conversão, está sendo convertido um produto extremamente usual (eteno) em um produto não muito importante (etano). Entretanto, a maioria das reações heterogêneas é de extrema importância na indústria, como por exemplo, a hidrogenação de óleos vegetais para fabricação de margarinas, que é uma reação catalítica heterogênea e utiliza também o níquel como catalisador (6). A catálise heterogênea é também conhecida por fenômeno de contato, onde a reação se concretiza entre as espécies adsorvidas na

superfície do catalisador em cinco etapas consecutivas, que podem afetar mais ou menos significativamente a velocidade global da reação. As etapas envolvidas são: difusão dos reagentes, adsorção nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, reação química, dessorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos. As etapas de difusão são processos físicos de transferência das moléculas, ocorrendo dos poros para a superfície e, posteriormente, da superfície para os poros. As demais etapas são fenômenos químicos (7).

Com relação aos aspectos morfológicos, os catalisadores heterogêneos podem ser de diferentes formas, tais como: pellets cilíndricos ou não, pastilhas, esferas, partículas irregulares etc.

A catálise heterogênea possui algumas vantagens, dentre elas, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Porém, também possui algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador. Mas, mesmo com algumas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química (8).

2.2.1 – Importantes considerações sobre catálise heterogênea

A catálise heterogênea envolve transformações de moléculas na interface entre um sólido (o catalisador) e uma fase gasosa ou líquida que carrega estas moléculas. Essas transformações envolvem uma série de fenômenos que necessitam de estudos específicos, como, por exemplo:

- Qual é a constituição do catalisador, interna e superficial, e quais as transformações que ocorrem durante o processo catalítico (reações químicas, mudanças de fase, sinterização superficial da fase ativa etc).
- Qual é a modificação da fase gasosa ou líquida (composição, cinética, etc).
- Qual é a natureza da interface (espécies adsorvidas, tipo de ligação estabelecida pelas espécies com a superfície do catalisador) (8).

Conforme se pode observar, são assuntos completamente interligados e só podem ser esclarecidos com estudos simultâneos. Por exemplo, algumas propriedades de uma superfície sólida de um catalisador são melhores determinadas por estudos associados às possíveis ligações moleculares existentes na superfície.

Portanto, é inviável um único mecanismo representar uma reação catalítica. O que se pode fazer são algumas considerações gerais, tais como (8):

- Existência de forças residuais de superfície (forças de van der Waals) que contribuem na adsorção física;

- Forças moleculares (dos líquidos);

- Ligações metálicas (forças de ligações insaturadas; elétrons);

- Forças homopolar (em um único sentido) em ligações atômicas;

- Forças eletrostáticas em ligações iônicas;

Conseqüentemente, os mecanismos reacionais e as velocidades de reação que ocorrem na superfície de contato, dependerão essencialmente de alguns parâmetros, tais como (1):

- Natureza das forças insaturadas na superfície do catalisador;

- Natureza das forças reativas dos reagentes e do solvente (se usado);

- Adsorção, arranjo espacial, deformação, e, em alguns casos, transformação (isomerização, craqueamento etc) dos reagentes na superfície de contato.

- Diminuição da energia livre e o calor de formação da reação química.

- Tempo de contato dos produtos de reação;

- Temperatura e pressão (em processos gasosos);

- Reações paralelas, ou laterais, ocorrendo.

2.3 – Classificação dos Catalisadores

Normalmente, os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, tais como: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetos e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição.

Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido. O desenvolvimento desse catalisador envolve muitos processos, desde a escolha da fase ativa até o método de formação das partículas precursoras do suporte (9).

2.4 – Propriedades

Um catalisador já é desenvolvido visando sua aplicação em uma reação específica, e um bom catalisador tem que reunir algumas propriedades fundamentais e outras consideradas secundárias.

Como fundamentais podem ser citadas (7):

1) Atividade – uma grande atividade implica diretamente em obter uma velocidade de reação elevada, ou seja, mols de produto formado por volume de catalisador por hora; também pode ser expresso como frequência de rotação (moléculas do reagente transformadas por sitio ativo, na unidade de tempo). Normalmente um bom catalisador deve combinar elevadas atividade e produtividade.

2) Seletividade – uma boa seletividade permite obter um bom rendimento do produto desejado e impedir a formação dos indesejáveis. Ser seletivo é direcionar a reação para o mecanismo de interesse e conseguir obter maior quantidade do produto formado, podendo ser expressa em mols de produto desejado por mol de reagente convertido. A alta seletividade reduz o custo de separação, purificação e tratamento dos rejeitos.

3) Estabilidade – uma boa estabilidade do catalisador está relacionada com a quantidade de produto químico processado durante sua vida útil. Atualmente, sabe-se que o catalisador permanece inalterado apenas teoricamente, pois, na realidade durante a sua utilização industrial ocorrem diminuições da atividade e seletividade, ocasionadas pelos seguintes fenômenos:

- deposição de coque nos sítios ativos dos catalisadores, pela presença de reações indesejáveis, tais como hidrogenação e polimerização.
- ataques aos sítios ativos pelos agentes ácidos (solubilização).

- ataques aos sítios ativos por agentes voláteis, como o cloro presente em uma reação de reforma.

- recobrimento dos sítios metálicos, ocasionado pela mudança da estrutura cristalina do suporte.

- adsorções progressivas de venenos presentes nas impurezas dos reagentes ou produtos formados.

Como características secundárias podem-se citar (7):

1) Morfologia – as características morfológicas externas do catalisador, que são sua forma e sua granulometria, devem atender as necessidades do processo catalítico a que se destina o catalisador preparado. Por exemplo: são recomendados catalisadores esféricos para serem utilizados em um leito turbulento, limitando, assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão.

2) Resistência mecânica – uma boa resistência mecânica engloba elevadas resistências ao atrito, a friabilidade e ao esmagamento, propriedades que permitem ao catalisador resistir, quando no leito catalítico, às diversas ações mecânicas existentes.

3) Estabilidade térmica – em algumas reações endotérmicas ou exotérmicas, uma boa condutividade térmica da massa catalítica permite diminuir o gradiente de temperatura tanto no interior do grão como no leito catalítico, favorecendo as transferências de calor.

4) Regenerabilidade – conforme foi colocado na estabilidade, sabe-se que só teoricamente um catalisador é retirado do reator completamente intacto após o seu tempo de campanha. O processo de regeneração ocorre quando o catalisador torna-se ineficiente, ou seja, perde sua atividade ou sua seletividade. Neste caso, ele precisa ser regenerado, sendo para isto submetido a condições que permitem sua recuperação parcial ou total.

5) Reprodutibilidade – é uma propriedade que, embora, esteja relacionada com a etapa de preparação do catalisador, somente pode ser avaliada após as etapas de caracterização e avaliação catalítica. Uma vez que o preparo de um catalisador envolve várias etapas e inúmeros parâmetros, a reprodutibilidade é de difícil maximização.

6) Preço – mesmo que um catalisador possua todas as características citadas nos itens anteriores, ainda assim, ele precisa ter um custo de produção atrativo industrialmente.

O desenvolvimento de catalisadores mais ativos contribui com a redução dos gastos operacionais. Na maioria dos casos, uma redução operacional ocasionada pela diminuição de poucos graus em um processo catalítico, representa uma grande economia para a empresa. Conseqüentemente, todo o investimento feito em pesquisa por empresas da área, seja de caráter tecnológico ou acadêmico, representa uma grande visão de futuro, uma vez que o conhecimento dos detalhes das características dos catalisadores é tão importante para a ciência quanto para a operação eficiente dos processos industriais.

3 – CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS CATALÍTICOS

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Resumidamente, as características consideradas essenciais e que devem ser estudadas ou controladas são (8):

- suporte – área total, estrutura porosa, estabilidade térmica, estabilidade química, estabilidade mecânica, acidez superficial e etc;
- dispersão e localização do metal (fase ativa) no suporte – avalia a área metálica, distribuição dos tamanhos dos cristalitos, tamanho e a localização dos cristalitos, dispersão etc.
- componente ativo – analisa a interação metal-suporte, estados de oxidação, homogeneidade da superfície.

As técnicas empregadas nessa caracterização são inúmeras, e mesmo em número reduzido não há como abordar todas. Por essa razão, neste trabalho serão mencionadas as mais utilizadas nos laboratórios de catálise.

A Figura 3 é uma tentativa de resumir as várias características investigadas em um material catalítico e sugere alguns procedimentos para estudar os sólidos catalíticos (8). Conhecendo a composição total do sólido (quadro 1), o primeiro passo é descobrir a

natureza da fase (quadro 2), que pode ser determinada juntamente com os estudos do tamanho e forma das partículas de cada fase (quadro 3), e a distribuição das fases dentro do sólido (quadro 4).

O caminho A, referente à natureza das fases (quadro 2), investiga a composição interna do sólido, ou seja, como estão agrupados os átomos e como são as fases (amorfa ou cristalina). Essa etapa pode ser caracterizada macroscopicamente pelas estruturas cristalinas ou pela reatividade e ser realizada juntamente com as descrições microscópicas (coordenação octaédrica, tetraédrica etc) e estado químico (valência, nível eletrônico de energia) dos átomos individuais (quadro 5).

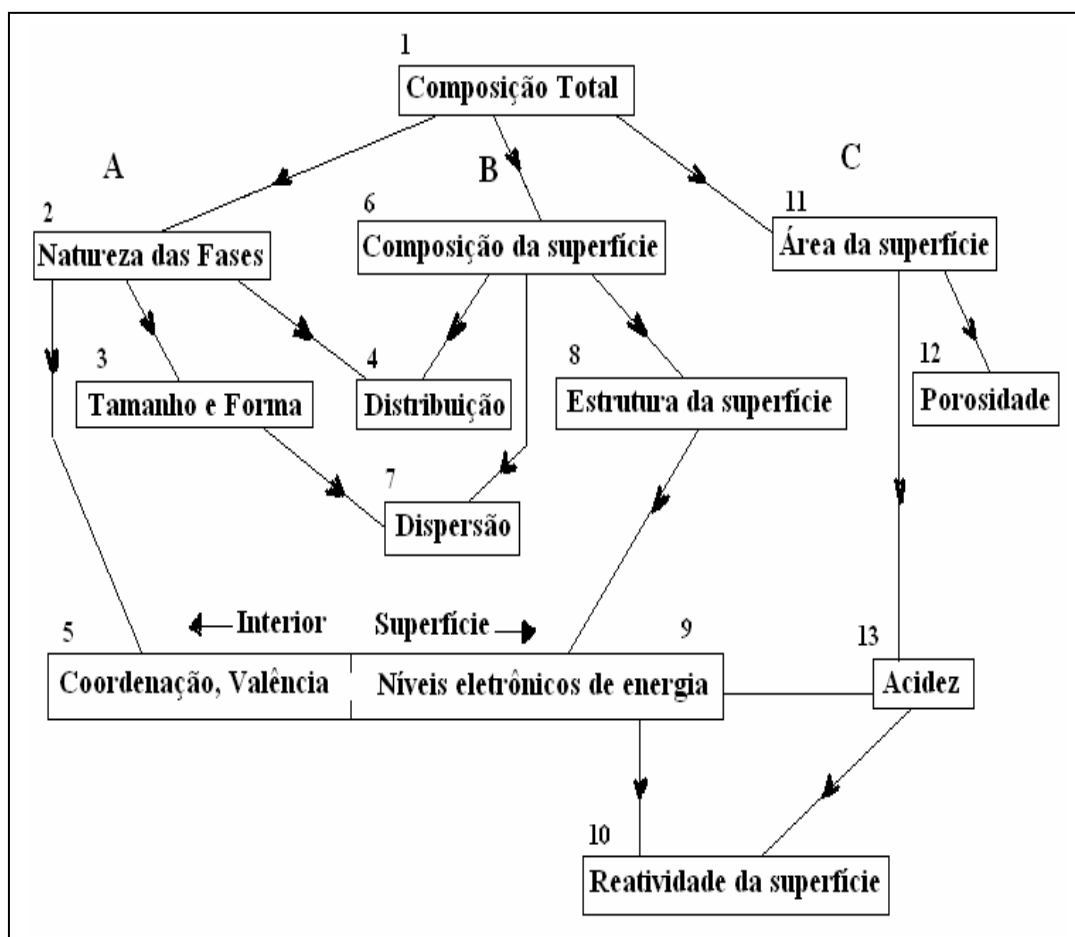


Figura 3 – Esquema geral da caracterização de catalisadores (8).

A parte B está relacionada com a natureza da superfície do sólido, e a primeira etapa é medir a composição da superfície (quadro 6), sendo que este estudo também está

relacionado com a distribuição da composição da superfície (quadro 4). Os conhecimentos de ambas as composições, interior e superfície, determinam a dispersão das várias fases que constituem o catalisador, em particular a fase ativa (quadro 7).

Na parte B (8), também são realizados estudos dos arranjos atômicos, tais como: estrutura cristalina da superfície (quadro 8), ligações químicas feitas e o estado químico na superfície atômica (quadro 9). Atualmente, as propriedades das superfícies são mais facilmente determinadas pelos estudos de sua interação com moléculas seletivas. Esses estudos têm sido chamados de reatividade de superfície, incluindo adsorção seletiva (quimissorção) e transformações químicas (como redução à temperatura programada). A reatividade da superfície é uma consequência direta de tudo o que foi citado acima, mas sua investigação requer métodos de investigação específicos (quadro 10).

Na parte C (8) está mostrada uma série de características que são, normalmente, consideradas separadamente, embora elas não sejam completamente independentes das já citadas acima. O primeiro passo é medir a área específica (quadro 11), estudar a forma e a distribuição dos poros (quadro 12). A próxima etapa é o estudo dos sítios ácidos e básicos na superfície (quadro 13), que normalmente requerem conhecimentos prévios da área específica. Portanto, a coordenação, o estado químico e a reatividade da superfície têm uma forte interação com o suporte e a natureza de cada sítio ativo (8).

Com o objetivo de facilitar a compreensão desse trabalho, o processo de caracterização de um material catalítico será subdividido em grupos de técnicas que visam à análise: física, textural, fase ativa, tamanho das partículas, acidez superficial. Por último, será apresentada uma pequena abordagem sobre reações modelos, ou seja, os chamados testes catalíticos que são realizados com a finalidade de confirmar resultados obtidos na caracterização e, finalmente, homologar o material catalítico.

A Tabela 1 apresenta alguns métodos utilizados no estudo das propriedades físico-químicas de materiais catalíticos (7).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas e alguns métodos utilizados.

Propriedades	Métodos de Medidas
1 – Composição química elementar	Métodos químicos clássicos, fluorescência de raio X, espectrometria de emissão, adsorção atômica, espectrometria de chama.
2 – Natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores.	Difração de raios X, difração de elétrons, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, espectroscopia ultra violeta e visível, métodos magnéticos, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial.
3 – Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)	Método BET, porosimetria, quimissorção, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, métodos magnéticos, métodos químicos, microsonda eletrônica.
4 - Superfície ativa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho.
5 – Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica, condutividade e semi-condutividade.

3.1 – Caracterização Física

3.1.1 – Resistência mecânica

Os experimentos de resistência mecânica são importantes porque identificam a tendência que alguns sólidos têm de formar pós durante seu transporte ou utilização. Os

valores absolutos obtidos são comparados com os valores de materiais tidos como referência (10).

É importante a realização desse experimento porque ele reproduz o mecanismo de quebra das partículas do sólido, seja ela causada por colisão entre as partículas, ou por impacto e abrasão delas sobre as paredes do reator, ou das linhas de transporte do sólido. Em função dos resultados obtidos, decide-se se o material pode ou não ser utilizado industrialmente. A resistência pode ser: ao atrito de pós, ao atrito e abrasão de pastilhas, ao atrito por fluxo de ar de pastilhas, à compressão do leito de pastilhas e à compressão individual de pastilhas.

- Na resistência ao atrito de pós o objetivo é tentar reproduzir o que ocorre com o catalisador durante as operações industriais. Esse experimento representa o mecanismo de quebra das partículas de um sólido, seja por colisão entre as partículas, seja por impacto das mesmas sobre as paredes do reator e linhas de transporte. Para isso, a amostra é submetida a uma etapa de fluidização intensa, com auxílio de um fluxo intenso e constante. Após determinados períodos de operação, o pó fino removido da zona de atrito e coletado em cartuchos extratores é pesado. Os resultados obtidos são, em geral, comparados com um material de referência (10).

- A resistência ao atrito e abrasão de materiais moldados é uma medida da tendência do sólido em produzir finos, ao ser requisitado mecanicamente em operações de transporte, carga de reatores, operações e outras formas de manuseio. A resistência é determinada da seguinte forma: o material sólido é submetido a um movimento de rotação em um cilindro provido de chicana, durante um tempo pré-determinado (Figura 4). Os finos, produzidos pelo atrito ou abrasão durante o ensaio, são quantificados após peneiração e o resultado é expresso em termos percentuais (10).

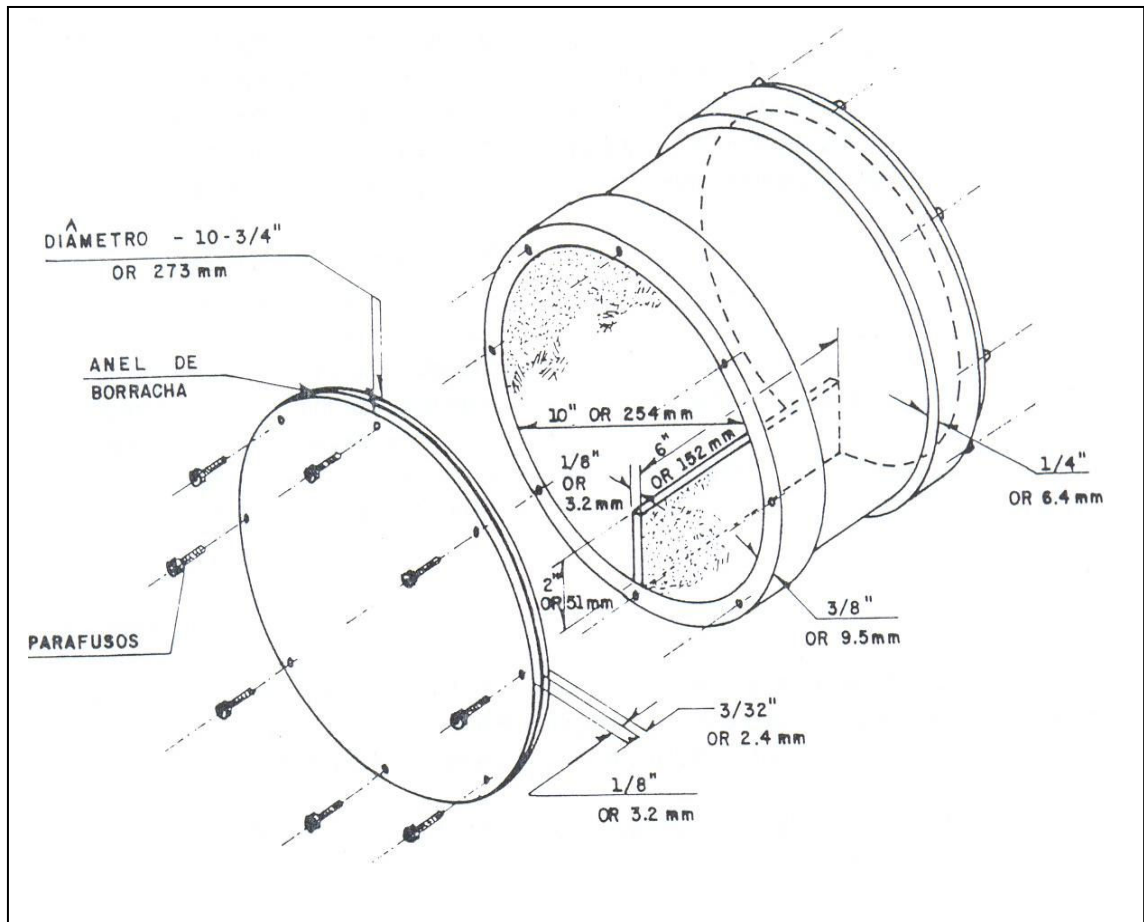


Figura 4 – Dispositivo empregado na determinação das resistências ao atrito e a friabilidade de materiais moldados (10).

- Na resistência ao atrito por fluxo de ar em materiais moldados, o resultado é através do movimento turbulento das partículas do material, mantido por um fluxo de ar (Figura 5) (11). O resultado desse método, expresso em porcentagem de finos gerados, é em relação à massa de amostra inicial e fornece uma medida relativa da tendência do material de produzir finos ao ser solicitado, mecanicamente, em algumas operações, como transporte e carga de reatores.

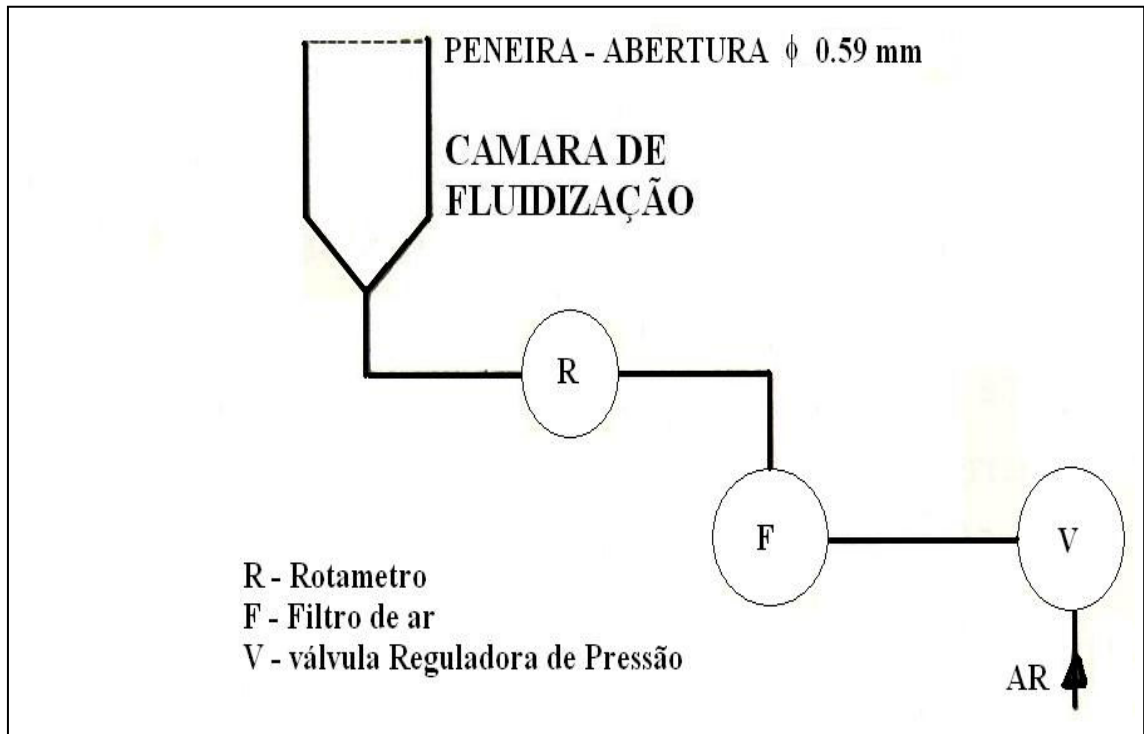


Figura 5 – Representação esquemática do sistema de fluidização empregado para aluminas (11).

- A resistência mecânica à compressão do leito em materiais moldados determina a pressão capaz de formar uma quantidade de finos correspondente a 0,5 % em peso da amostra de sólida. Simulando as condições de sólidos no leito do reator, as medidas são realizadas em função de finos gerados pelo esmagamento (10).

- A resistência mecânica à compressão individual em materiais moldados: cilíndricas, esféricas e extrudadas são determinadas, submetendo esses materiais moldados (média de 25 a 50 pastilhas) a uma compressão individual entre duas placas paralelas, com velocidade de aplicação de carga constante, necessária para fraturar ou esmagar as mesmas (Figura 6). O resultado das análises é dado em quilograma força

(kgf ou N), como uma média dos valores obtidos para o conjunto de materiais moldados analisados, conforme é demonstrado nas equações abaixo (10):

$$S = \left[\frac{(X_i - \bar{X}_i)}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Sendo:

$$\bar{X} = \sum_i \frac{X_i}{n} \quad (5)$$

onde:

\bar{X} = resistência média à compressão dos materiais moldados;

$\sum X_i$ = somatório das resistências à compressão;

n = número total de materiais moldados submetidas ao ensaio;

S = desvio padrão das “n” medidas;

$\sum (X_i - \bar{X})^2$ = somatório dos quadrados dos desvios das “n” medidas em relação

à média.

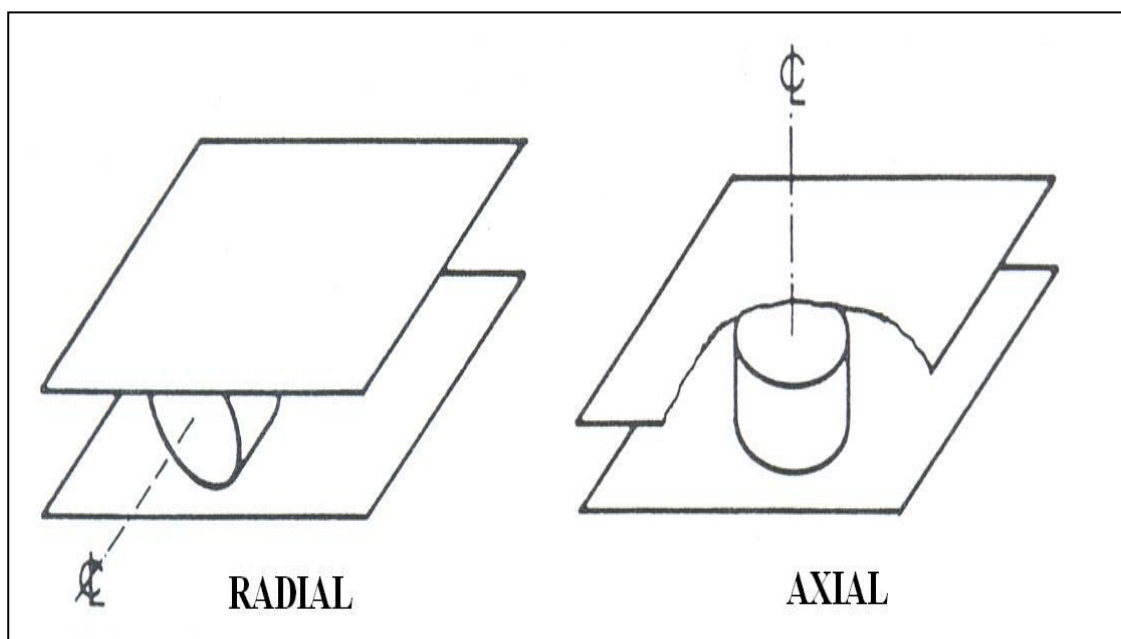



Figura 6 – Representação da compressão radial e axial submetidas pelos catalisadores e seus precursores (10).

3.1.2 – Dimensões dos materiais moldados

Determinar a dimensão de um sólido ajuda a avaliar a reprodutibilidade e a conformação do método escolhido para a moldagem do catalisador. Os métodos utilizados em geral são simples e não necessitam de equipamentos com alta tecnologia (10). Como exemplo, pode-se citar as medidas realizadas com um paquímetro, onde se determina a dimensão média do diâmetro e do comprimento de catalisadores e suportes cilíndricos, através das medidas de cada cilindro que constitui a amostra. Além das dimensões médias, também se pode calcular os desvios médios padrão (Tabela 2).

Tabela 2 – Dados de dimensão e resistência mecânica de extrudados de óxido de nióbio.

 Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP						
ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA						
Análise:017	Variação de comprimento: 2,87< ϕ <3,09 mm					
Código amostra: 0,062 mm	Variação de diametro: 2,07< ϕ <2,09 mm					
Precursor:AHY-340	Amostragem: 25particulas					
Agente peptizante:	Realizado por:					
Pré-tratamento:	Data:					
Incerteza: $\pm 0,4N$						
Nº de Amostra	ϕ	Comp.(mm)	Força (N)	Força (N/mm)	xi - /	(xi - /) ²
1	2,08	2,92	66,8	22,88	3,14	9,87
2	2,08	2,89	48,0	16,61	-3,13	9,77
3	2,09	2,94	22,7	7,72	-12,01	144,34
4	2,10	2,87	64,9	22,61	2,88	8,28
5	2,08	2,89	64,8	22,42	2,69	7,22
6	2,09	2,79	57,2	20,50	0,77	0,59
7	2,08	2,87	56,0	19,51	-0,22	0,05
8	2,08	2,92	52,0	17,81	-1,93	3,71
.....
22	2,09	2,98	55,2	18,52	-1,21	1,47
23	2,08	2,98	58,2	19,53	-0,21	0,04
24	2,07	2,97	46,0	15,49	-4,25	18,04
25	2,09	3,09	34,4	11,13	-8,60	74,01
Valor Médio	2,1	2,9	57,0	19,7	0,0	25,3
Desvio Padrão:					5,1	
G.C.(95%)=					{ 17,7 21,7	
Observação: calcinação padrão 300°C/6h						

3.1.3 – Densidade

A densidade é definida como sendo a razão entre massa e volume de uma substância. Para materiais homogêneos ela é constante. No entanto, para materiais heterogêneos ou porosos a determinação desta propriedade é mais complexa, envolvendo os conceitos de densidade real e densidade aparente.

Quando se estuda um material poroso, deve-se atentar que ele é constituído do sólido propriamente dito – volume real - e de poros – volume de poros - que são os vazios entre os aglomerados de partículas, sejam elas primárias, secundárias ou terciárias, que formam a sua estrutura (10, 12). Esses vazios ocupam parte do volume total do sólido poroso, sendo sua avaliação determinada pela equação 6:


$$V_{\text{real}} = V_{\text{total}} - V_{\text{poros}} \quad (6)$$

Assumindo uma abordagem simples, pode-se considerar que existem dois tipos diferentes de formação porosa: o primeiro é formado pelos espaços existentes entre as partículas primárias de um sólido e quando elas estão ligadas pela ação de forças de superfície, formando aglomerados, são denominadas partículas secundárias. O segundo tipo de porosidade é formado quando uma parte do sólido é removida, seja por um processo de solubilização parcial do sólido, reações com formação e permeação de gases ou, pela separação de fases durante o processo de síntese (12).

A diferença entre a densidade real e a aparente, é que a densidade aparente é uma característica do leito de sólidos (leito catalítico), e é obtida pela razão entre a massa do sólido e o volume total ocupado pelo sólido. Já na densidade real, não se considera o volume relacionado aos espaços vazios inter e intrapartículas. Esses esclarecimentos são importantes, pois as medidas de densidade definem de certa forma, a massa de sólido que será utilizada num reator industrial (10,12).

Para medir a densidade real no caso de um material poroso, utiliza-se a picnometria a hélio (Tabela 3), uma vez que este gás, durante a análise ocupa todos os poros existentes no material, exceto aqueles que se encontram bloqueados.

Tabela 3 – Resultados de uma análise, utilizando a picnometria a hélio.



Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP

ANÁLISE DE DENSIDADE REAL
Picnômetro Multivolume 1305 - Micromeritics
Sector de caracterização do laboratório de catálise

Solicitação de Análise N°: 044/05	
Identificação da amostra: Alumina calc. extrudada (0,064 mm)	
Cadinho carregado: 2,5427g	Pré-tratamento: 2h / 120°C
Cadinho vazio: 1,5493g	Varição compl. escala: 19.500
Massa da amostra: 0,99934 g	Minutos de purga: 20 minutos
Célula: 5	Minutos de vácuo: 20 minutos
Vol. célula: 8,0144cm ³	Vol. Expansão: 6,2937cm ³

Vol. amostra= Vol. Célula - $\frac{\text{Vol. Expansão}}{(P1/P2)-1}$

N°	P1	P2	Vol. Amostra
1	19,234	10,593	0,2987
2	19,231	10,592	0,2977
3	19,182	10,560	0,3063
4	19,194	10,567	0,3053
5	19,238	10,602	0,2811
6	19,228	10,590	0,2987
7	19,190	10,570	0,2968
8	19,180	10,562	0,3006
9	19,236	10,600	0,2892
10	19,226	10,592	0,2930
		Σ	2,967
		Média	0.296
		Desvio	0.007

Densidade = $\frac{\text{Massa Amostra}}{\text{Vol. Médio amostra}} = 3,356 \text{ g.cm}^{-3}$

Densidade mínima = 3,279 g.cm⁻³
Densidade máxima = 3,437 g.cm⁻³

Executor

Responsável

3.1.4 – Distribuição granulométrica

A análise granulométrica determina, em escala macroscópica, a distribuição relativa do tamanho das partículas dos materiais que se apresentem na forma de pó ou grãos. Existem diferentes métodos para se estudar essa distribuição de tamanho de partículas, dependendo de suas dimensões, sendo que, quanto menor for a partícula, mais complexa é a técnica utilizada. Logo, a escolha do método de peneiramento é de acordo com as propriedades do material e as necessidades do processo.

Quando se utiliza reator de leito catalítico, a granulometria do catalisador é de fundamental importância, pois o tamanho da partícula tem implicações diretas nas condições operacionais. Além disso, a determinação granulométrica de pós é muito importante para a confecção de pastilhas ou extrudados de catalisadores, pois, dependendo do resultado, tem-se ou não uma resistência mecânica satisfatória (10).

Uma técnica simples de determinação da distribuição granulométrica de materiais em pó ou de partículas é a peneiração a seco. Nela, a amostra é submetida à vibração, durante certo tempo, em um conjunto de peneiras de aberturas previamente escolhidas em função do material, empregando para essa finalidade um agitador mecânico. Depois da etapa de vibração, a fração retida em cada peneira é devidamente pesada, e calcula-se a porcentagem cumulativa do material que restou em cada peneira. Esse método é indicado para materiais que não apresentam tendência à aglomeração, quando submetidos à agitação, e para os que apresentam, recomenda-se a utilização do método de peneiração a úmido (10).

A Tabela 4 apresenta um exemplo de peneiração a seco. Neste exemplo, o material utilizado foi o Pural SB (hidróxido de alumínio), com massa inicial de 195,67 g submetido à vibração em um agitador mecânico por uma hora.

Tabela 4 – Frações obtidas por peneiramento a seco, após vibração durante 1 hora, em agitador mecânico.

Peneiras (mm)	Massa retida (g)	Porcentagem %
$\phi < 0,150$	1,27	0,65
$\phi < 0,105$	7,01	3,58
$\phi < 0,088$	2,89	1,48
$\phi < 0,074$	20,06	10,35
M_{final}	161,42	82,49

3.2 – Caracterização Textural

Descrevem-se a seguir as propriedades texturais mais importantes de materiais catalíticos e de seus precursores.

3.2.1 – Área específica

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é o parâmetro crucial a ser determinado, pois é nela que toda reação se processa. Para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos. Na prática, o catalisador não possui sua superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Se fosse completamente homogênea, a área específica seria diretamente proporcional a atividade do catalisador, mas, mesmo com superfície heterogêneas, há casos em que a área é proporcional a superfície (1, 10).

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade necessária de um adsorvato para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida (13). Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases, portanto, é necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção (12).

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a

massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido.

A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies. O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvida: a adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto à de formação de ligações químicas. A Tabela 5 apresenta as principais diferenças entre adsorção física química (12).

Tabela 5 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção varia de 2 a 6 Kcal/mol.	Calor de adsorção de 10 a 200 Kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

De acordo com esta classificação, os adsorventes e adsorvatos foram divididos em grupos, que associados, levam a um tipo ou outro de adsorção. Dentre os adsorventes mais comuns, o nitrogênio e o argônio são os mais usados em estudos de adsorção, pois apresentam sempre adsorção não-específica com qualquer tipo de sólido (12).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois sua forma revela detalhes sobre as características do material.

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou desorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. Por convenção, costuma-se expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que, a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (1, 2, 12).

A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida com a pressão de equilíbrio do gás foi proposta por Langmuir em 1918. O fenômeno de adsorção em si é atribuído à colisão não-elástica entre as moléculas do gás e a superfície do sólido, isto permite a formação da monocamada por um intervalo de tempo limitado pelo retorno do adsorvato à fase gasosa. Langmuir ainda considerou a possibilidade da formação de camadas múltiplas através do mecanismo de evaporação e condensação, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa (12).

Na década de 30 (em 1938), Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação, denominada BET se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Brunauer, Emmett e Teller generalizaram a equação de Langmuir, considerando que a velocidade de condensação das moléculas da fase gasosa sobre a primeira camada é igual à velocidade de evaporação da segunda camada, ou seja:

$$a_2 P A_1 = b_2 A_2 \exp(-Q_2/RT) \quad (7)$$

onde:

P = pressão;

A_1 e A_2 = área coberta por 1 e 2 camadas de moléculas de gás, respectivamente;

Q_2 = calor de adsorção da segunda camada;

$a_2 = \alpha_1 / (2\pi m \kappa T)^{1/2}$ (constante);

$b_2 = 1/\pi$ (constante) (12);

Em princípio, cada camada tem valores próprios para parâmetros como a e Q , fazendo algumas aproximações e, assumindo, que: (a) em todas as camadas exceto na primeira, o calor de adsorção (Q_2, Q_3, \dots, Q_n) é igual ao calor molar de condensação (Q_L); (b) as condições de evaporação e condensação são idênticas, isto é, $b_2/a_2 = b_3/a_3 = \dots = b_n/a_n$ em camadas subseqüentes a primeira e (c) quando $P = P_0$ (pressão de saturação do vapor da temperatura de adsorção), o número de camadas é infinito. Finalmente, se obtém então a equação de BET (1, 7 e 10):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C-1)}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

onde:

V = volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P/P_0 ;

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorvato com uma monocamada;

P_0 = pressão de saturação do N_2 líquido;

C = uma constante na qual aja a energia de condensação ($C = \exp((Q_1 - Q_L)/RT)$).

O gráfico de $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 dá origem a uma reta de coeficiente angular igual a $(C-1)/CV_m$ e coeficiente linear igual a $1/CV_m$. Quanto maior for o valor de C, mais pronunciada será a curvatura na primeira região da curva, o que torna mais fácil a determinação do valor de V_m , pois, a parte reta da curva é mais facilmente encontrada. A Figura 7 mostra que, quando C exerce o valor 2, a curva passa a apresentar um ponto de inflexão, que se aproxima do ponto onde a quantidade de gás adsorvida é igual à capacidade da monocamada dada pela equação de BET. Altos valores de C podem ser

obtidos, quando o nitrogênio é utilizado como adsorvente, o que leva a preferência da utilização deste gás para a maioria dos sólidos (12).

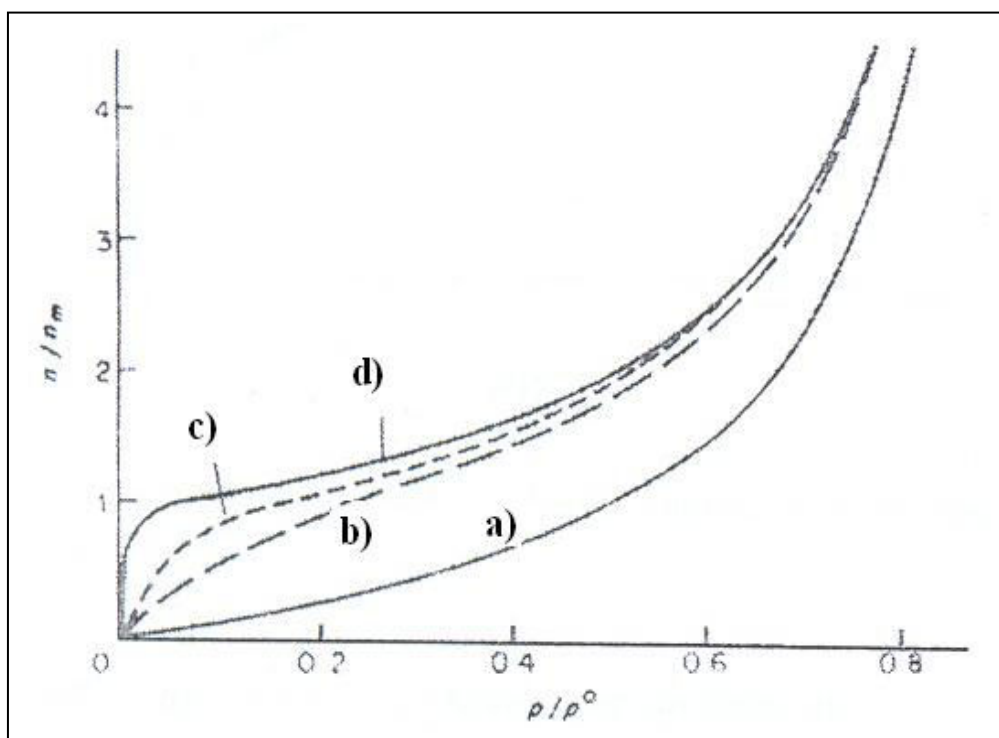


Figura 7 – Curvas calculadas a partir da equação de BET para: (a) $C=1$; (b) $C=11$; (c) $C=100$; (d) $C=10.000$, onde n/n_m é equivalente a V/V_m (12).

Considerando que C seja muito maior que 1, o termo $1/CV_m$ aproxima-se de zero e $(C-1)$ pode ser considerado igual a C . A equação de BET assume, portanto, a forma aproximada da equação 07 denominada relação de um ponto (single point). Por meio dessa relação, pode-se construir uma reta de origem $(0,0)$ e inclinação $1/V_m$, conhecendo-se apenas um único ponto. A utilização da forma aproximada da equação de BET é avaliada, considerando-se a aceitação do erro a ela associada. Normalmente, para se obter valores aproximados de área, a rapidez desse método se torna uma vantagem que se sobrepõe ao erro considerado. A forma não aproximada da equação de BET é a mais aplicada a dados experimentais. O volume da monocamada V_m pode ser calculado pela resolução do sistema:

$$b = 1/VC_m \quad e \quad a = (C-1)/ CV_m \quad (9)$$

A Tabela 6 apresenta os resultados de área específica medidos para o óxido de nióbio, na forma de extrudados, em função apenas da variação da granulometria do precursor.

Tabela 6 – Valores de Área específica em função da variação granulométrica dos extrudados de óxido de nióbio.

Granulometria	Área específica (m ² /g)
$\phi < 0,037$	120
$\phi < 0,062$	144
$\phi < 0,105$	163

3.2.2 – Tamanho e distribuição de poros

Os poros de um catalisador são interstícios contínuos e interconectados, estatisticamente homogêneos, entre os blocos mal ajustados que formam a estrutura do sólido. Estes interstícios ocupam parte do volume do catalisador, chegando até cerca de 80%, como no caso de alguns carvões ativos e aluminas especiais. Os poros são classificados de acordo com seus tamanhos em: microporos (menores que 2 nm), mesoporos (classificados entre 2 e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm) (1, 10).

A distribuição de tamanhos de poro também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, pois está relacionado à área total do sólido. Para medir o tamanho dos poros, normalmente, se utilizam duas técnicas diferentes: adsorção com condensação de gases, onde se determina os micro e mesoporos, e porosimetria de mercúrio que pode determinar os meso e macroporos (1, 10, 12).

- Volumetria de nitrogênio

As determinações do diâmetro e do volume poroso, com auxílio do fenômeno de adsorção de nitrogênio, são obtidas a partir das pressões relativas correspondentes ao ciclo de histerese, que aparecem nas curvas de adsorção/dessorção para os sólidos

porosos, e que correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquido nos poros. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, e são várias as formas conhecidas hoje em dia, mas todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos de isotermas foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 8 mostra os seis tipos de isotermas (12).

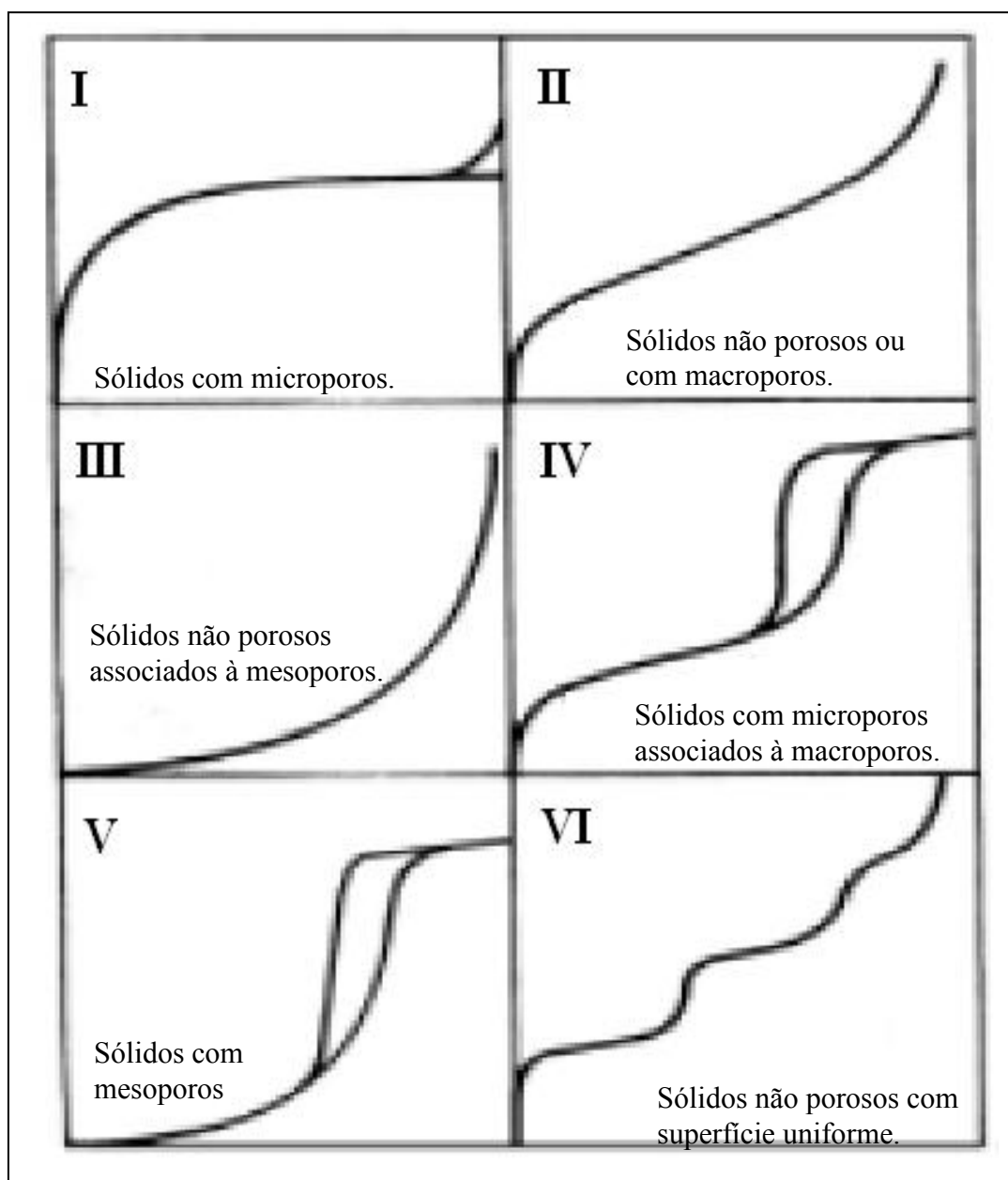


Figura 8 – Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI (12).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (esses tipos não são muito interessantes para a análise da estrutura porosa). A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (12, 13).

As isotermas do tipo I ocorrem, quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares, e caracterizam sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro do adsorvente. A do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos, ou macroporoso (diâmetro superior a 50 nm), onde, o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos.

As isotermas do tipo III e V ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação, sendo assim, as moléculas desse gás tem mais afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

É importante ressaltar que a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poros podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. De modo geral as histereses são classificadas em quatro tipos, segundo a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), apresentado na Figura 9 (14).

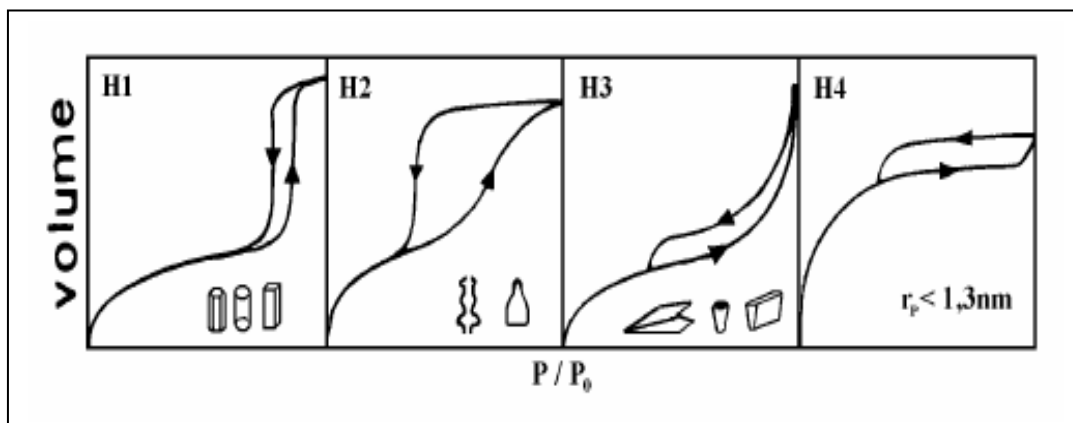


Figura 9 – Tipos mais freqüentes de histereses em isothermas de adsorção e a relação com os formatos do poro: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio (14).

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H2 é formado pela composição de poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H3 os poros apresentam formatos de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H4 ocorre em sólidos cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm, ou seja, com dimensões da molécula do adsorvato, a morfologia dos poros não é definida (14).

- Porosimetria de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido. Essa técnica foi desenvolvida a partir da observação do comportamento de alguns líquidos sobre sólidos porosos, os quais não eram molhados por esses líquidos à pressão atmosférica. Isto ocorre porque, quando um líquido “não molha” um sólido poroso, como é o caso do mercúrio, ele não consegue penetrar espontaneamente no interior desses poros pela ação de forças capilares. Neste caso, ele deve ser então, forçado a penetrar nos poros pela aplicação de

uma pressão externa; sendo dificuldade de penetração inversamente proporcional à dimensão (diâmetro) dos poros (10 – 13).

A primeira equação que descrevia esse comportamento foi desenvolvida por Washburn em 1921 e tem o nome de seu autor (equação 10):

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad (10)$$

onde:

D = diâmetro do poro;

γ = tensão superficial do líquido (mercúrio);

θ = ângulo de contato entre o líquido (mercúrio) e o sólido;

P = pressão absoluta.

Essa equação descreve o comportamento do mercúrio na superfície do sólido e ela também pode ser escrita em função do raio r do poro, bastando dividi-la pelo fator 2.

Uma vez que o mercúrio não “molha” a maioria dos sólidos conhecidos, a penetração deste líquido somente ocorre de forma significativa com aplicação de pressão, ocorrendo em poros cada vez menores com o aumento da pressurização. Sendo a tensão superficial do mercúrio alta - cerca de 485 dina/cm³ - esse valor confirma a tendência do líquido em se contrair, assumindo uma forma quase esférica, ou seja, com área específica mínima, como resultado de forças intermoleculares que atuam em sua superfície. Por essa razão, o mercúrio apresenta ângulos de contato muito altos, quando em contato com a maioria dos sólidos (em torno de 130°). Essas características fazem com que o mercúrio seja o único líquido utilizado na porosimetria por intrusão (10-13).

Para a realização da medida, primeiramente, a amostra deve ser levada para um tratamento térmico a fim de eliminar gases e líquidos voláteis adsorvidos e condensados nos poros. Após esta etapa, a amostra é devidamente pesada, colocada na célula apropriada à realização da análise, e submetida a um vácuo, onde a pressão absoluta deve ser igual ou menor a 10 mmHg, durante um período mínimo de 30 minutos (Figura 10).

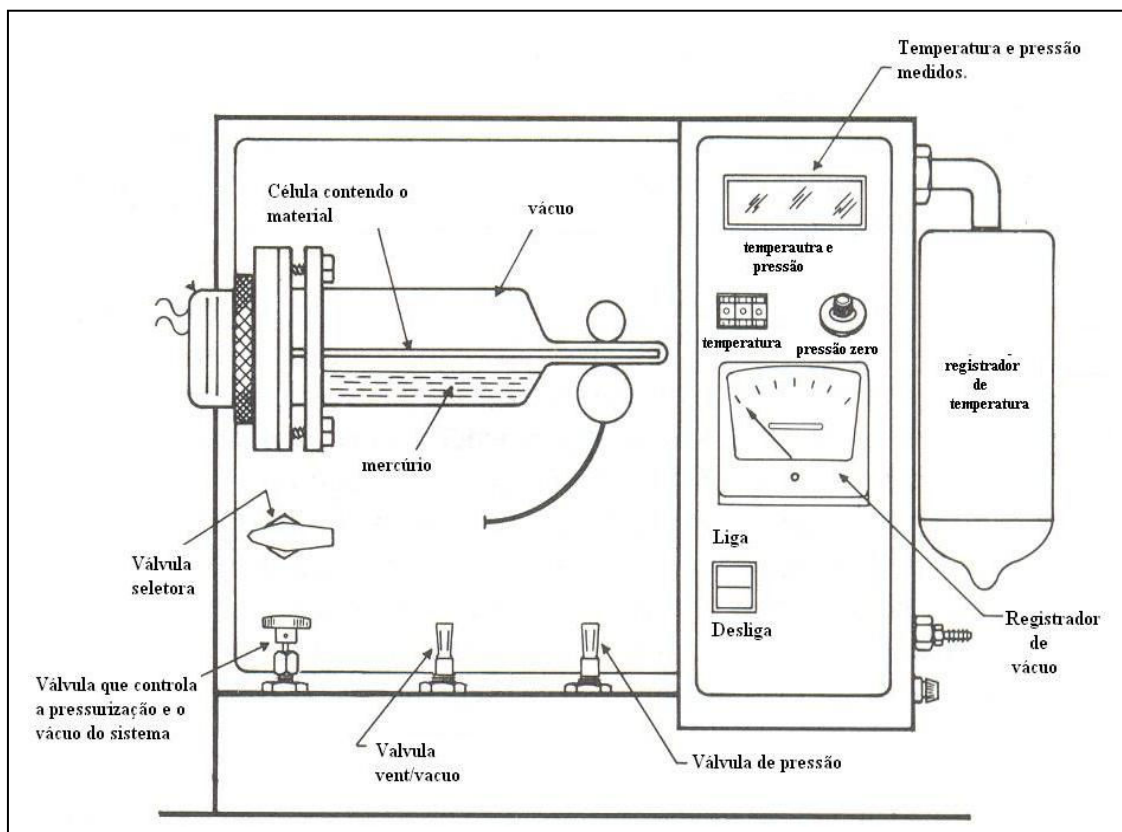


Figura 10 – Representação esquemática do dispositivo empregado nas etapas de evacuação da amostra e preenchimento com mercúrio (13).

Após o tempo estabelecido sob pressão inferior a 10mmHg e preenchimento com mercúrio, a amostra é colocada na câmara de pressurização (Figura 11) (13), para iniciar o processo de retirada do ar de dentro da câmara. Esse procedimento é repetido até a completa verificação da inexistência de ar no sistema.

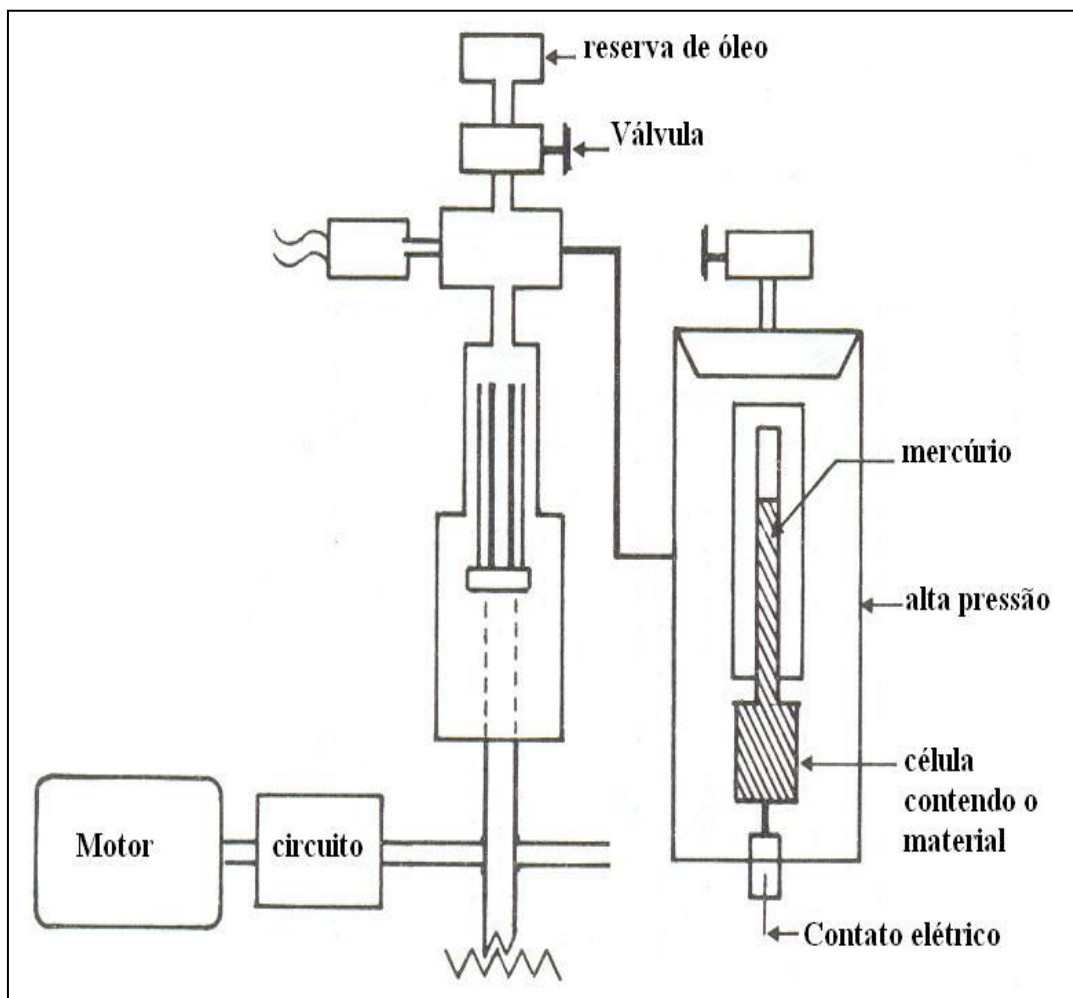



Figura 11 Representativo do porosímetro de mercúrio (13).

Na etapa seguinte, inicia-se a análise do material, que consiste em medir o volume de mercúrio, que penetra no sólido em função do aumento lento e constante da pressão do mercúrio, ocorrendo a penetração em poros de raio cada vez menores, até o limite da pressão máxima do equipamento. A Tabela 7 elucida a forma como, normalmente, os dados e o resultado da análise são apresentados.

Tabela 7 – Resultados obtidos com auxílio da porosimetria de mercúrio.

 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE MESO E MACROPOROS						
			Porosímetro Autoscan-33 Quantachrome		Data: 27/10/05	
Código amostra: 0,037 G			Análise: Janiciara			
Celula: 0,5 cc			Forma: Extrudado			
Vol. Calibração: 284			Pré-tratamento: 120°C/2h			
Ângulo de Contato: 140°			Massa (g): 0,5083			

Pressão		Volume	
P (psi)	D _p (A)	cm ³	cm ³ .g ⁻¹
<0,03	> 6,0 x10 ⁴	0	0
0,03	6,0 x10 ⁴	0,001	0,002
0,04	5,0 x10 ⁴	0,003	0,006
0,05	4,0 x10 ⁴	0,004	0,008
0,07	3,0 x10 ⁴	0,006	0,012
0,11	2,0 x10 ⁴	0,009	0,018
0,12	1,8 x10 ⁴	0,009	0,018
0,14	1,5 x10 ⁴	0,009	0,018
0,17	1,3 x10 ⁴	0,010	0,020
0,21	1,0 x10 ⁴	0,011	0,022
0,24	9,0 x10 ³	0,011	0,022
0,27	8,0 x10 ³	0,011	0,022
0,30	7,0 x10 ³	0,012	0,024
0,36	6,0 x10 ³	0,012	0,024
0,43	5,0 x10 ³	0,013	0,026
0,53	4,0 x10 ³	0,015	0,030
0,71	3,0 x10 ³	0,025	0,049
1,07	2,0 x10 ³	0,033	0,065
2,13	1,0 x10 ³	0,044	0,087
3,20	7,5 x10 ²	0,049	0,096
4,30	5,0 x10 ²	0,053	0,104
4,80	4,5 x10 ²	0,058	0,114
5,30	4,0 x10 ²	0,032	0,063
6,20	3,5 x10 ²	0,063	0,124
7,10	3,0 x10 ²	0,039	0,077
8,90	2,5 x10 ²	0,040	0,079
10,70	2,0 x10 ²	0,052	0,102
16,00	1,5 x10 ²	0,069	0,136
21,30	1,0 x10 ²	0,080	0,157
23,70	9,0 x10 ¹	0,067	0,132
26,70	8,0 x10 ¹	0,070	0,138
30,50	7,0 x10 ¹	0,073	0,132
33,00	6,4 x10 ¹	0,076	0,150

Distribuição Porosa	Volume (cm ³ .g ⁻¹)
10 ² <D _p <10 ³ A	0,061
10 ³ <D _p <10 ⁴ A	0,065
10 ⁴ <D _p <2x10 ⁴ A	0,004
2x10 ⁴ <D _p <3x10 ⁴ A	0,006
3x10 ⁴ <D _p <4x10 ⁴ A	0,004
4x10 ⁴ <D _p <5x10 ⁴ A	0,002
5x10 ⁴ <D _p <6x10 ⁴ A	0,004
Total	0,146

Comentários: Granulometria do extrudado $\phi < 0,062$ mm

Responsável

3.3 – Caracterização da Superfície Ativa

Quando se utilizam catalisadores, não existe, na maioria dos casos, uma relação direta entre os seus desempenhos e a sua área específica global. Portanto, em catálise, é sempre necessário determinar a superfície realmente ativa, em geral, constituída por um conjunto de átomos denominados de sítios, os quais possuem atividade catalítica e por estarem acessíveis aos reagentes.

3.3.1 – Caracterização térmica

- Análise térmica

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo) (15). Existe a análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA). A Figura 12 mostra uma curva TGA do sulfato de cobre (CuSO_4), um material, normalmente, utilizado como padrão para se avaliar a programação e confiabilidade da análise e da programação do equipamento.

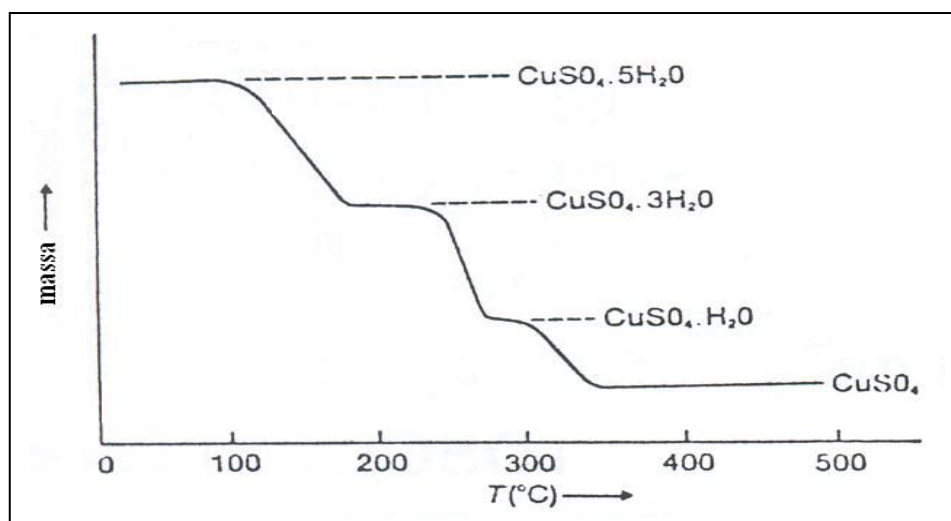


Figura 12 – Curva TGA do sulfato de cobre, material considerado padrão para avaliar o desempenho de uma termobalança (15).

Na área catalítica, a TGA é usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura, nas quais o material adquire composição química definida ou temperatura, onde se iniciam os processo de decomposição, sinterização, mudança cristalina etc. Desse modo, as curvas de variação de massa em função da temperatura obtida a partir de uma termobalança, permitem obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento (15).

A técnica de DTA permite medições contínuas das temperaturas da amostra e de um material de referência, este termicamente inerte no intervalo de temperatura estudado. Estas medições de temperatura são diferenciais - diferença entre a temperatura do material de referência e da amostra (ΔT) - em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento é realizado à taxa de aquecimento constante ($a=dT/dt$). A interpretação teórica das curvas DTA deve demonstrar que as áreas delimitadas pelos picos são proporcionais ao calor de reação (entalpia) por unidade de massa de substância ativa presente na amostra pura ou misturada com um material inerte (15).

Um exemplo da aplicação da análise térmica é o resultado obtido com uma cerâmica à base de zircônia empregada em materiais catalíticos e promotores, geralmente, no controle de emissão de poluentes. A Figuras 13 mostra a curva TGA para uma resina polimérica do sistema $Zr_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95}$, que foi obtida em atmosfera dinâmica de ar, calcinada a 350°C. Essa análise mostra uma perda de massa no intervalo entre 30°C e 650°C. Acima desta temperatura, observa-se uma massa constante, constatando a eliminação total da matéria orgânica presente inicialmente no composto (16).

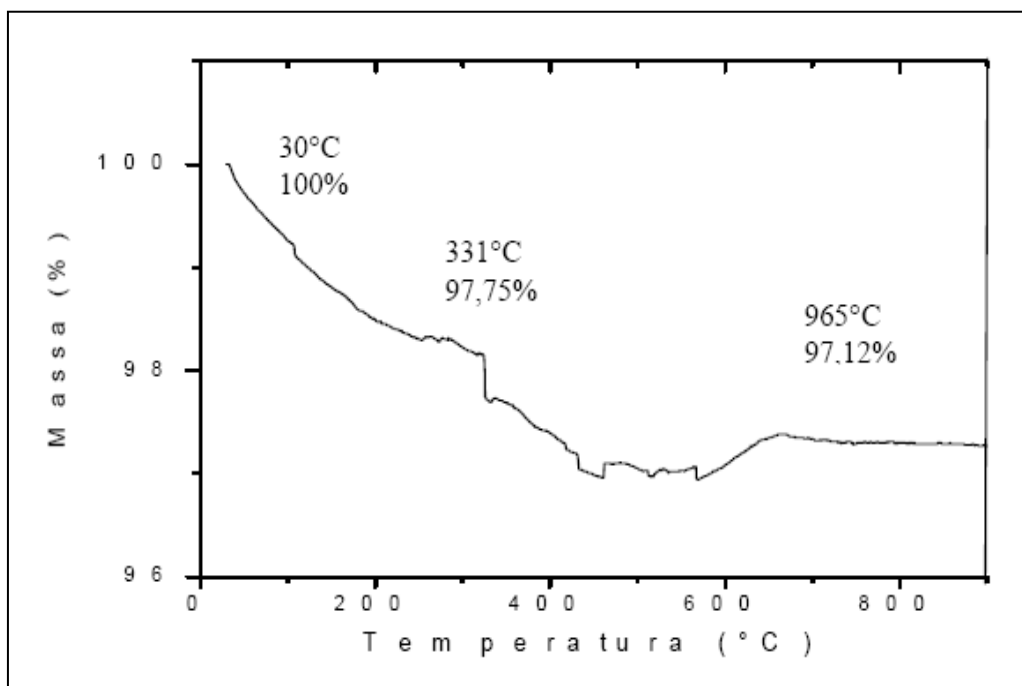


Figura 13 – Análise termogravimétrica do $Zr_{0,9}Nd_{0,1}O_{1,95}$ (pó amorfo) calcinado previamente a 350°C por três horas (16).

- Técnicas de redução e dessorção à temperatura programada.

Essa técnica foi aplicada, primeiramente, para estudar pirólises por Rogers e colaboradores em 1960, tendo se tornado muito popular na área catalítica. A idéia básica é monitorar as reações que ocorrem, principalmente, na superfície dos sólidos catalíticos, através da análise contínua da fase gasosa gerada durante o aquecimento (8).

A dessorção à temperatura programada (TPD), foi utilizada em 1963 por Amenomiya e Cvetanovié e, efetivamente, foi estendida para sólidos porosos de rápida dessorção por Ehrlich, constituindo-se em uma técnica rápida, para estudar a dessorção de gases de filamentos metálicos aquecidos em alto vácuo (8).

Em estudos de TPD, o sólido, previamente, equilibrado com um gás, em condições bem definidas de temperatura e pressão parcial, é submetido a um aquecimento sob programação de temperatura e fluxo de um gás inerte (He ou Ar), monitorando-se a dessorção contínua do gás.

A redução à temperatura programada (TPR) foi também empregada por Robertson e colaboradores em 1975. Nesta técnica, a velocidade de redução é medida, continuamente, para monitorar a composição da reação dentro do reator. Estudos envolvendo a técnica TPR podem ser efetuados com alguns precursores catalíticos, empregando uma simples termobalança. No entanto, estudos mais completos exigem atmosferas gasosas controladas, inertes ou não. Nos experimentos conduzidos com reação, o gás de redução pode ser, por exemplo, uma mistura de hidrogênio em nitrogênio, sendo o progresso da redução monitorado pela diminuição da concentração de hidrogênio (8).

As medidas de TPD e TPR são monitoradas, normalmente, utilizando um detector de condutividade térmica, acoplado ou não a um cromatógrafo, ou um espectrômetro de massas. De forma simplificada, a Figura 14 apresenta um diagrama de blocos, representando um cromatógrafo a gás (8, 17).

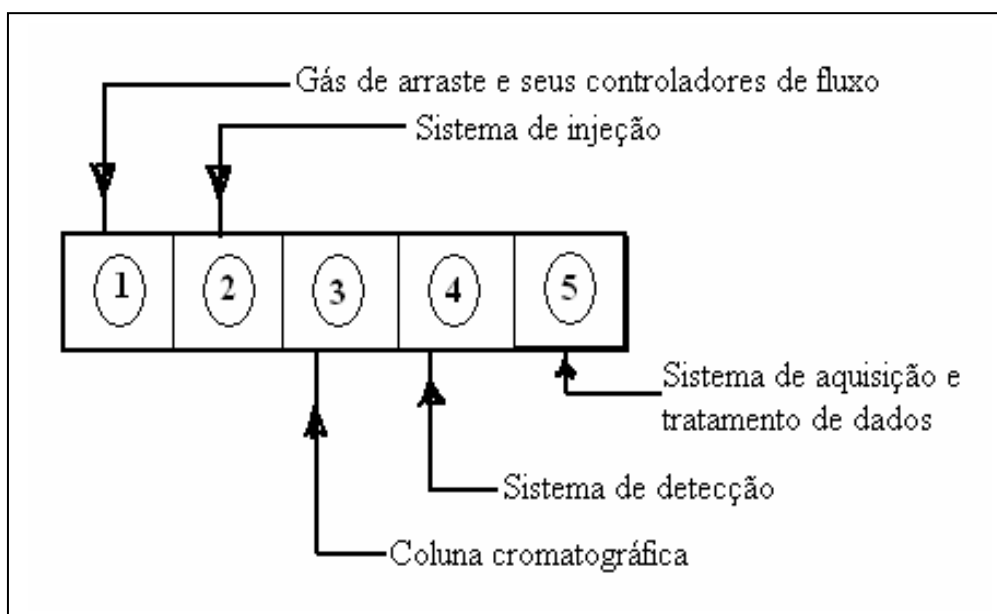


Figura 14 - Diagrama representativo de um cromatógrafo a gás (17).

Na catálise, uma das principais aplicações da técnica TPR consiste em monitorar o consumo de hidrogênio presente em uma corrente gasosa, que passa por um catalisador sólido, submetido a um aumento linear de temperatura. Esta técnica vem sendo empregada por ter diversas aplicações, dentre elas: permitir determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos; revelar as possíveis interações existentes entre o metal-suporte e o metal-promotor. Esta interação é geralmente observada em catalisadores nos quais o metal está presente em baixas concentrações e com alta dispersão, como no caso, catalisadores industrial Pt/Al₂O₃. Exemplos das aplicações desses métodos (TPR e TPD) são apresentados nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

A Figura 15 mostra os resultados de TPR para um o suporte puro, assim como dos catalisadores mono e bimetálicos obtidos a partir deste suporte. Os resultados evidenciam que a redução do suporte puro ocorre em um intervalo grande de temperatura, iniciando-se acima de 500°C (18).

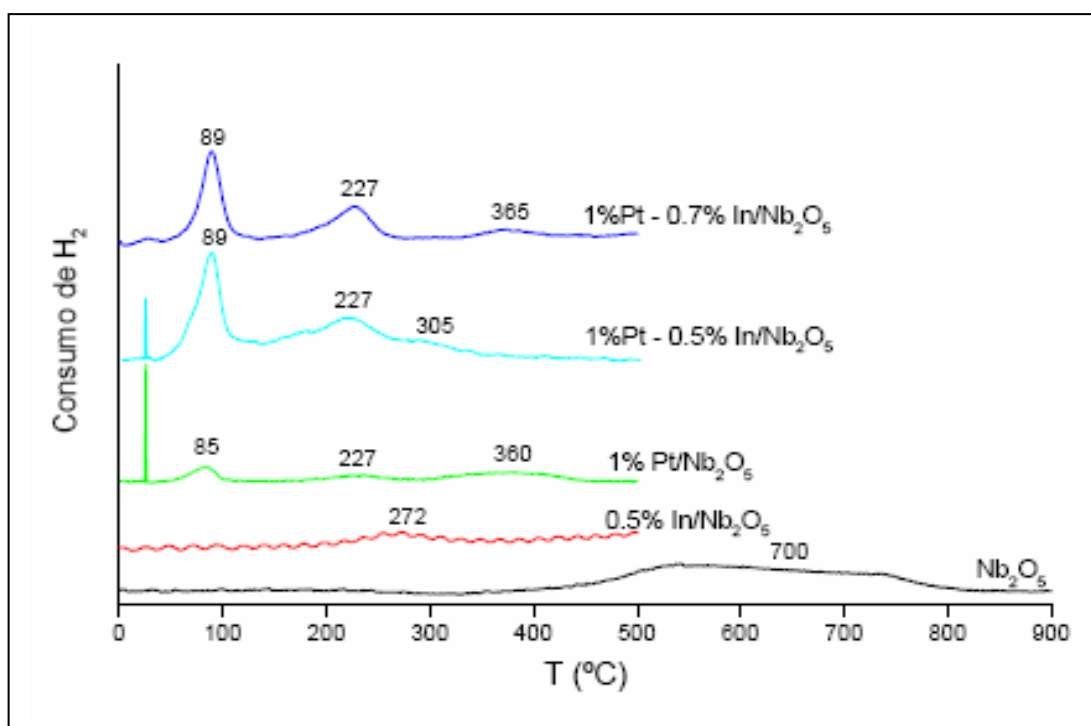


Figura 15 – Perfis de TPR do suporte (Nb₂O₅) e dos catalisadores monometálicos e bimetálicos (18).

Comparando as temperaturas de redução do suporte puro e do catalisador monometálico, percebe-se que na presença de Pt, a redução parcial do suporte foi deslocada para uma temperatura menor (8). Esse consumo de hidrogênio, segundo os estudos feitos pelo autor, é devido à redução parcial do suporte e é a primeira etapa da formação da forte interação metal-suporte (o chamado efeito SMSI “strong metal-support interaction”).

Para o catalisador metálico Pt/Nb₂O₅, observam-se quatro picos de consumo de hidrogênio: o primeiro à temperatura ambiente e o segundo em torno de 85°C, que são atribuídos à redução da espécie mássica e da espécie superficial do PtO₂. Um terceiro pico é observado a 227°C, atribuído à redução do complexo superficial PtO_xCl_y, e por último um pico de 360°C que seria a redução parcial do suporte (18).

O catalisador monometálico 0,5% In/Nb₂O₅ apresenta um pico de redução a 272°C que é atribuído à redução do In⁺³. Observa-se que, com a adição de Pt a este catalisador, a temperatura de redução do In desloca-se para temperaturas mais baixas, conforme foi observado para catalisadores de Pt-In/Al₂O₃ (18).

Os catalisadores bimetálicos apresentaram perfis similares ao catalisador monometálico, com picos de redução à temperatura ambiente, um segundo pico mais intenso a 89°C, e um terceiro pico a 227°C, que é atribuído como a redução do In, ocorrendo juntamente com a redução parcial da Pt. (18).

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos com TPD para os mesmos catalisadores. Segundo o autor (18), os perfis de TPD, após redução a 300°C (Figura 16-a), para catalisadores a base de Pt, apresentaram dois picos de dessorção: um pico em baixa temperatura, que foi atribuído ao H₂ adsorvido na superfície metálica, e outro pico em temperatura mais alta atribuído ao H₂ de “spillover”. Esse efeito “spillover” ocorre, quando, por exemplo, o hidrogênio adsorvido, dissociativamente sobre um metal, migra para o suporte (18).

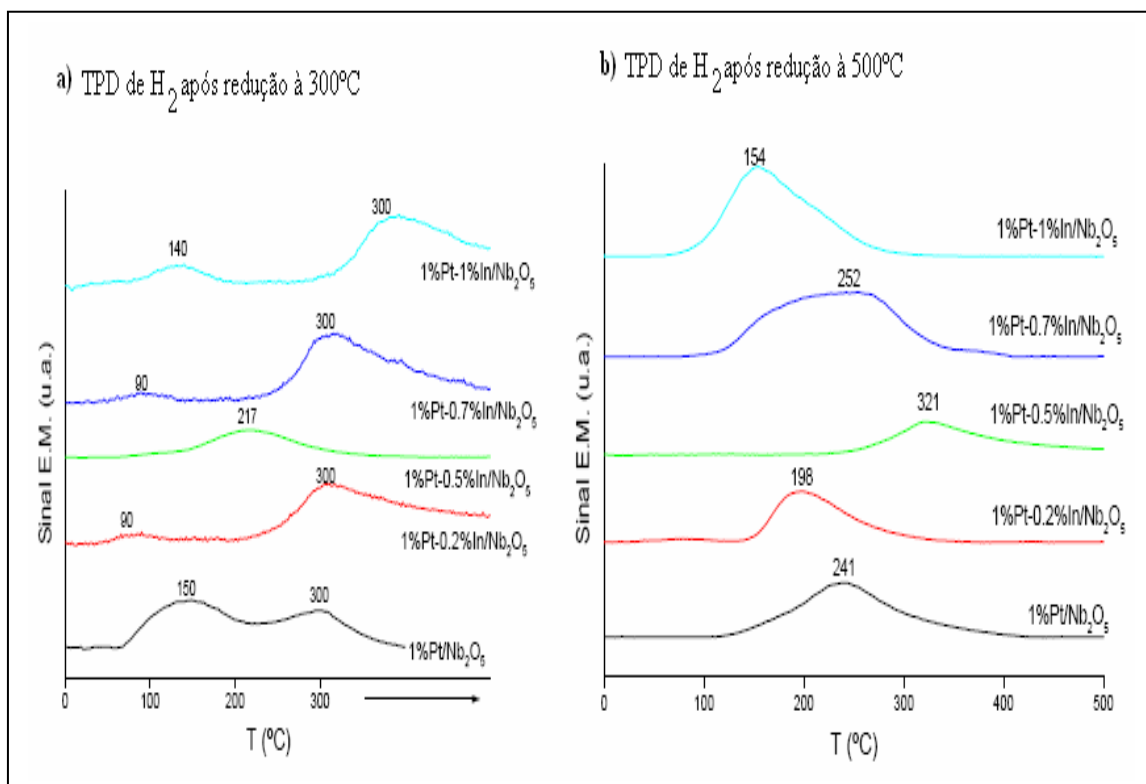


Figura 16 – Perfis de TPD de H₂ após a redução a 300°C (a) e 500°C (b) para catalisadores monometálicos e bimetálicos (18).

O catalisador Pt/Nb₂O₅ após redução a 300°C, apresenta um pico largo com um máximo em 150°C, correspondendo ao H₂ adsorvido nos sítios metálicos, e um outro pico em 300°C, atribuído ao “spillover” do H₂. Os catalisadores bimetálicos apresentaram em comparação ao monometálico, um decréscimo na área do pico a baixa temperatura. Com uma observação especial em relação ao catalisador, contendo 0,5% de In, no qual se constata apenas o pico de dessorção de H₂ de “spillover”.

Na Figura 16-b, pode-se observar que, após redução a 500°C em condições típicas de SMSI, os perfis de TDP apresentam apenas um pico de dessorção, atribuído, principalmente, ao H₂ de “spillover” (18). Apesar dos catalisadores com teores de 0,2% e 0,5% de In apresentarem um pico de dessorção próximo do H₂ adsorvido nos sítios metálicos, essa dessorção em temperatura mais baixa, pode ser atribuída ao H₂ de “spillover”.

3.3.2 - Caracterização por quimissorção

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Os valores das entalpias de quimissorção equivalem ao de uma reação química (10 a 100 Kcal/mol) e ocorrem em temperaturas maiores que o ponto de ebulição do gás adsorvido. Dependendo do tipo de gás e do tipo de metal a quimissorção pode ser (10):

- Dissociativa – que pode ser exemplificada quando ocorre a adsorção da molécula de hidrogênio (H_2) sobre Pt resultando em duas ligações Pt-H;

- Associativa – ocorre quando a molécula adsorvida mantém a sua integridade, como por exemplo, a adsorção de monóxido de carbono (CO) em platina;

- Corrosiva – ocorre quando o gás adsorvido reage com o metal, o que resulta na formação de uma camada que pode ou não ser restrita à superfície do metal, como por exemplo, o que ocorre na adsorção de oxigênio (O_2) em Cu, que, dependendo das condições do meio, pode formar óxido de Cobre (Cu_2O ou/e CuO) não superficiais, ou a passivação de carbetos e nitretos.

As análises de quimissorção só podem ser realizadas, para avaliar a superfície metálica, se a densidade dos sítios metálicos e a estequiometria da adsorção, ou seja, se forem conhecidos quantos átomos ou moléculas do gás estão associados a cada sítio metálico. A densidade de sítios é dada pelo número de átomos de metal expostos por m^2 de superfície metálica, portanto, depende, no caso de catalisadores mássicos, da forma cristalográfica do metal. Os gases mais utilizados nas medidas de superfície metálica são H_2 , CO e O_2 (10).

O oxigênio é um exemplo de uma molécula que usualmente adsorve, dissociando-se, mas também pode ser encontrada adsorvida na forma molecular em alguns metais, como, prata (Ag) e platina (Pt). Nesse caso, é possível distinguir o tipo de adsorção pelos valores das entalpias, sendo que adsorção dissociativa possui maior valor de entalpia, pois, quando a adsorção ocorre no estado molecular, a interação entre a molécula e a superfície é relativamente fraca (19).

Dependendo na superfície do metal, o monóxido de carbono (CO) pode ser adsorvido na forma molecular ou na forma dissociada, porém, o seu processo de dissociação pode apresentar mais de uma forma (19, 20):

- Superfícies reativas formadas por metais do lado esquerdo da Tabela periódica (como Na, Ca, Ti...), o processo de adsorção, na maioria dos casos, é dissociativo, levando a formação de carbono adsorvido e átomos de oxigênio;

- Já em superfícies formada por metais que pertencem ao lado direito da tabela periódica, terminando sua distribuição eletrônica em “d”, como cobre e prata, a interação é predominantemente molecular. A força de interação entre a molécula de CO e o metal é também muito fraca, portanto, a associação M-CO pode ser facilmente quebrada, e o CO desprende-se da superfície pela elevação da temperatura, sem induzir nenhuma dissociação da molécula.

- Mas para a maioria dos metais de transição, entretanto, a adsorção é muito sensível à temperatura e estrutura da superfície (os índices de Miller) e da baixa presença de sítios coordenados como um único sítio.

A adsorção de H₂ e CO tem importância fundamental na determinação da área metálica ou na dispersão de sistemas monometálicos. Sem a presença do SMSI, “strong metal-support interaction”, essa análise pode dar uma idéia real da quantidade de sítios ativos, aptos para adsorver e promover as reações com as moléculas existentes no meio.

Os catalisadores, sujeitos ao efeito SMSI, podem servir para investigar a influência do suporte nos sítios ativos e determinar as mudanças que ocorrem no óxido reduzido. Em sistemas bimetálicos, pode-se analisar a influência do promotor no número de sítios ativos, e também determinar fenômenos que fazem com que o metal ativo tenha suas propriedades modificadas pela presença de um metal inativo (18).

Na molécula de hidrogênio (H₂), os elétrons de valência estão todos envolvidos na ligação σ H-H, pois não existe nenhum elétron adicional. Conseqüentemente, a quimissorção do hidrogênio no metal é quase invariavelmente um processo dissociativo no qual a ligação H-H é quebrada, permitindo que átomos de hidrogênio interajam independentemente com a o substrato.

A quantidade de hidrogênio adsorvido, irreversivelmente (H₂ quimissorvido) por unidade de massa de catalisador (determinada pela técnica de volumetria de gás) permite calcular a área metálica específica dos catalisadores e o número de sítios de adsorção de hidrogênio por unidade de massa de catalisador.

Apresenta-se, a seguir, um exemplo típico (21) de quimissorção em um material catalítico. O material é devidamente pesado e submetido a um aquecimento até 300°C.

Após esta etapa, ele é pré-ativado sob o fluxo de hidrogênio ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) por 3 horas e limpo sob vácuo durante 1 hora ($P=10^{-5} \text{ mmHg}$). Depois o catalisador é resfriado até 70°C , dando início a etapa de adsorção com o hidrogênio.

Após a etapa de adsorção, um gráfico da quantidade do gás adsorvido em função da pressão de hidrogênio no sistema é plotado (Figura 17). Em seguida os gases são evacuados ($P=10^{-5} \text{ mmHg}$) por meia hora. Com o isso, o hidrogênio fisissorvido é eliminado, restando apenas o hidrogênio quimissorvido na superfície do catalisador (21).

Novamente, coloca-se hidrogênio em contato com o catalisador, e um segundo gráfico da quantidade de gás consumido é plotado, mas agora, sabendo-se que envolve apenas um processo de fisissorção em função da pressão de hidrogênio do sistema. Essa diferença entre o primeiro e o segundo gráfico, através da extrapolação para a pressão 0 das retas traçadas, fornece o valor da quantidade de hidrogênio consumido, irreversivelmente, por unidade de massa de catalisador, e é esse valor que se utiliza para calcular o número de átomos expostos do metal por unidade de massa de catalisador (21).

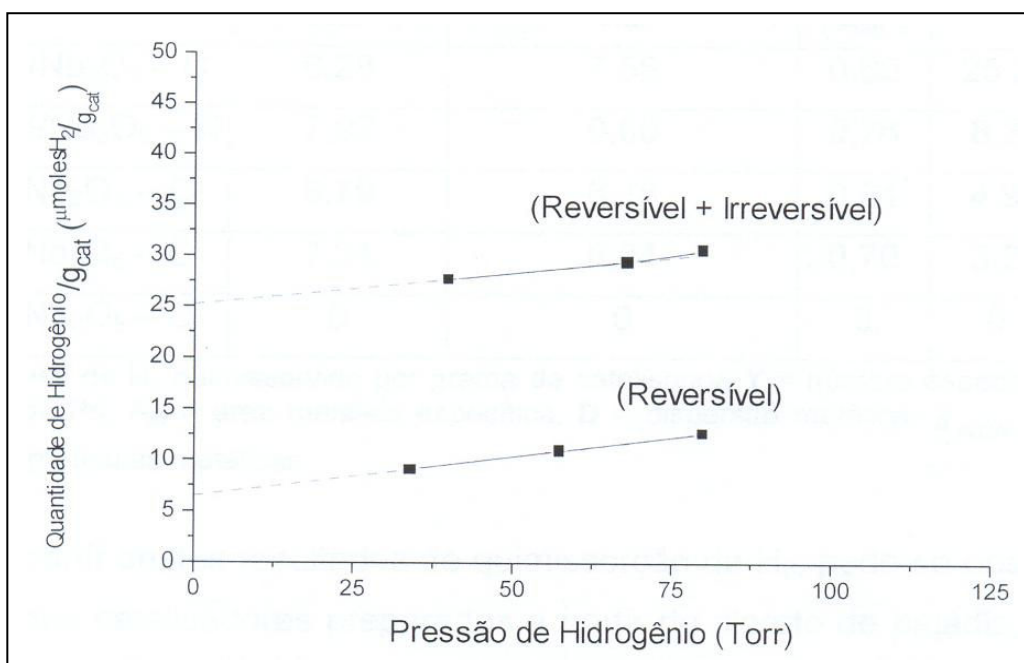


Figura 17 – Gráfico de adsorção de H_2 na superfície de um catalisador (21).

A equação 11 é a utilizada para determinar o número de átomos expostos de metal por unidade de massa (Y), e os cálculos são realizados, considerando a estequiometria da quimissorção do hidrogênio sobre o metal. Através deste resultado, pode-se calcular a área metálica específica (em m²/g), bem como a dispersão da fase metálica (em porcentagem), e o diâmetro médio das partículas metálicas (nm) dos catalisadores.

$$Y = 2 \times \frac{\text{n}^\circ \text{ de moles de H}_2 \text{ quimissorvido (CNTTP)} \times 6,023 \times 10^{23} \text{ (moléc/mol)}}{\text{Massa do catalisador (g)}} \quad (11)$$

onde:

Y= número de átomos expostos do metal por grama de catalisador.

3.4 – Caracterização da Estrutura Cristalina e do Tamanho das Partículas de Catalisadores e de seus Suportes

Até o momento, mostrou-se o procedimento de cálculo do tamanho das partículas metálicas, caracterizando a superfície com auxílio dos processos de adsorção. No entanto, várias técnicas mais avançadas podem ser empregadas para completar os estudos de caracterização das espécies e determinação do tamanho das partículas, tais como (3, 8, 10, 14, 16 e 19): espectroscopia Raman e infravermelho, que informa os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula, identificando os grupos químicos presentes na superfície do catalisador; ressonância paramagnética eletrônica (EPR), que é muito utilizada na catálise e suas informações ajudam na determinação da simetria de uma espécie paramagnética, tipo de coordenação e a presença de espécies vizinhas e até o seu estado de oxidação; espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio X (XPS), que fornece informações sobre a composição da superfície de um catalisador, o estado de valência dos elementos, e a interação entre a fase ativa e o suporte.

Porém dentre as mais utilizadas, por ser a mais acessível, está a difratometria de raio X (DRX).

A DRX (10 e 22) consiste em incidir um feixe colimado e monocromático de raios X sobre a amostra cristalina, sendo que isso ocorre com um comprimento de onda

λ , bem definido. As ondas difratadas pelos planos de elevada concentração atômica num ângulo de refração igual ao de incidência θ , devem obedecer à relação de Bragg (equação 12), onde d é distância interplanar:

$$\lambda = 2d \text{sen } \theta \quad (12)$$

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) pelos materiais, em particular os catalisadores, podem informar sobre as estruturas superficiais e o tamanho de partículas. Um exemplo da aplicação da DRX pode ser observado na Figura 18, onde se pode distinguir a existência de duas fases em um suporte de alumina.

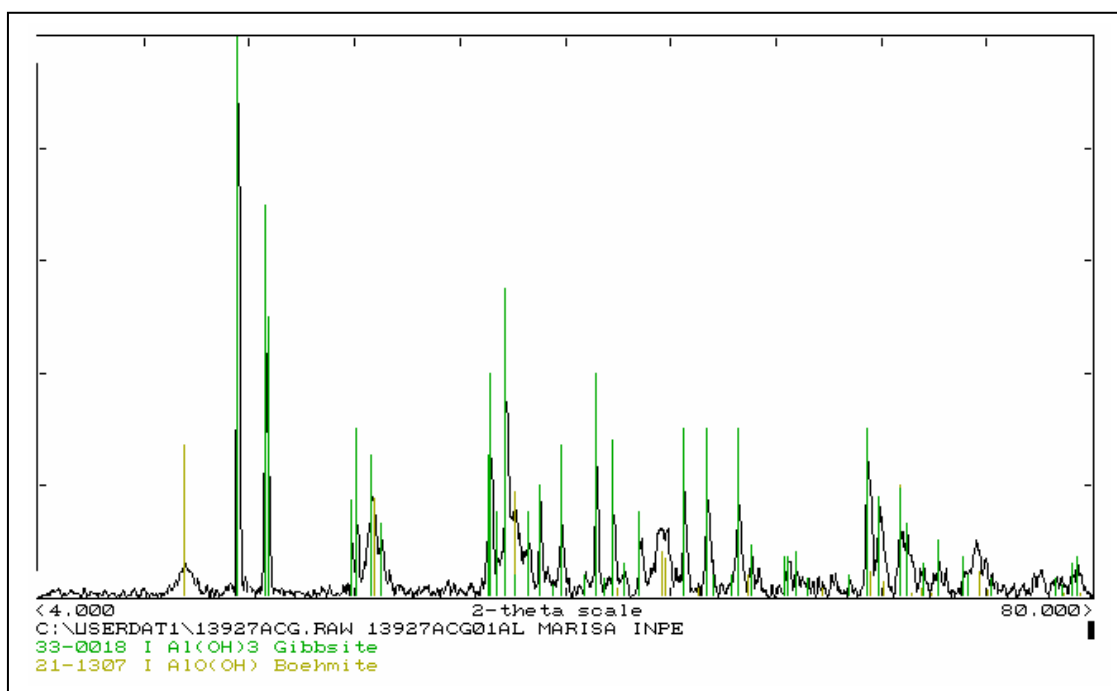


Figura 18 – Difractometria de raio X típico do composto precursor da alumina empregada como suporte em catalisadores na indústria aeroespacial.

No caso da determinação do tamanho das partículas de dimensões nanométricas em uma amostra policristalina, utiliza-se a fórmula de Scherrer, que relaciona o

alargamento ocasionado nas linhas de difração com o aumento das partículas, e é dada pela seguinte expressão (10 e 22):

$$d(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{B_{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (13)$$

onde:

d = dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração

$B_{\frac{1}{2}}$ = largura da linha à meia altura expressa em radianos

θ_{hkl} = ângulo de Bragg expresso em radianos

K = constante de Scherrer, que é associada a forma dos cristalitos e ao modo como B e K são definidos (para partículas esféricas $B_{\frac{1}{2}}$ e K assumem o valor de 0,9, mas, de maneira geral, o valor de K é próximo da unidade).

λ = comprimento de onda da radiação empregada.

Outras técnicas importantes na caracterização dos aspectos morfológicos dos catalisadores são: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) (10, 23 e 24). O uso de microscópicos eletrônicos modernos, com poder de resolução da ordem de nanômetros, permite, em casos particulares, visualizar partículas metálicas nos suportes, medir o tamanho destas partículas, determinar um diâmetro médio no caso de partículas esféricas, e, conseqüentemente, a área metálica por grama de material.

Para se estimar o tamanho das partículas, é necessário que sejam preparadas várias amostras do mesmo catalisador, e obter um número de fotos que represente a distribuição das partículas na amostra. As ampliações devem permitir uma ampliação final entre 5 e 10^5 vezes, mas só devem ser computadas as partículas que estejam na distância focal correta e isentas de astigmatismo. Os casos mais simples são aqueles em que os suportes não são cristalinos, são transparentes ao feixe eletrônico, e que as partículas sejam de metais de alta densidade (como, por exemplo, a Pt) e tenham tamanhos superiores a 2 nm. Mas há casos em que o tipo de suporte atrapalha a observação da amostra, como por exemplo: metais leves, partículas de tamanho inferior a 1,5 nm, suportes com cristalinidade parcial (MgO, Al₂O₃ tratada a temperaturas superiores à 850°C), suportes com impurezas (carvão ativado, argilas naturais), ou ainda, suportes pouco transparentes (CaO₂, ZrO₂) (10, 23 e 24).

É importante ressaltar que, para se ter uma observação correta da partícula do catalisador no microscópico eletrônico, é fundamental a correta preparação das amostras. No caso de medidas de MEV de amostras cerâmicas, estas devem ser recobertas com uma camada de ouro, para que os raios incidentes sobre o material possam ser refletidos. Em se tratando de medidas de MET, alguns miligramas do material são moídos manualmente até a obtenção de um pó (em geral de ágata, normalmente). Esse pó é espalhado sobre uma superfície metálica, geralmente cobre, e recoberta por um filme de carbono e as ampliações observadas (10, 23 e 24). As imagens apresentadas na Figura 19 representam o acompanhamento por MEV dos compostos intermediários obtidos durante o processo de síntese e moldagem da alumina, utilizada como suporte do catalisador LCP-33.

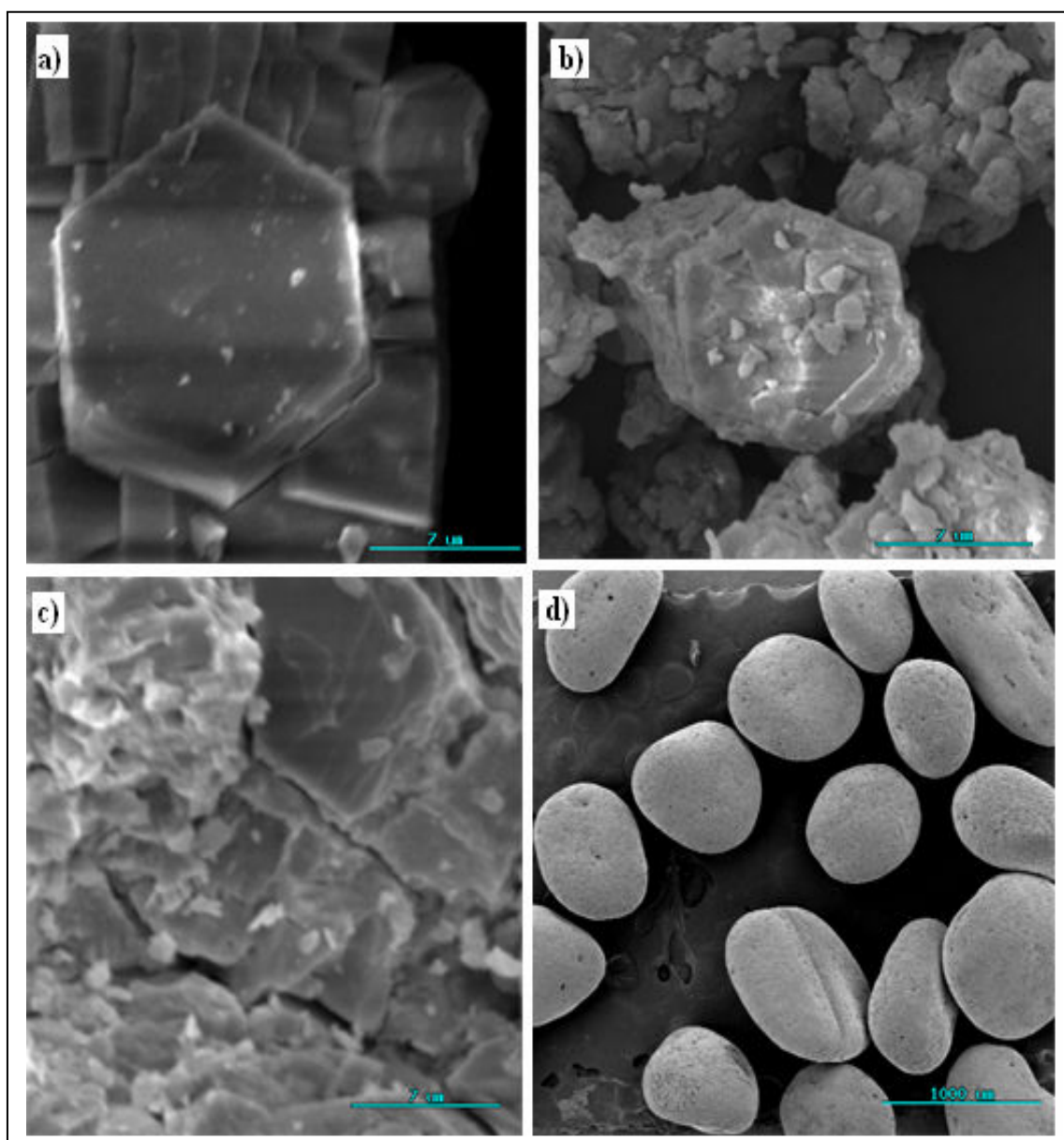


Figura 19 – Micrografias, por microscopia eletrônica de varredura, dos compostos intermediários obtidos durante a síntese do suporte do catalisador LCP 33: a) Gibsita, b) Gibsita e Bohemita, c) Gibsita e Bohemita moldada e d) Gibsita e Bohemita esferoidizada.

Na Figura 20 estão apresentadas imagens típicas obtidas por MET e que permitem determinar a distribuição do tamanho dos cristалitos metálicos e o diâmetro médio das partículas metálicas de catalisadores. Pode ser observado que os diâmetros das partículas crescem com o aumento do teor metálico (21).

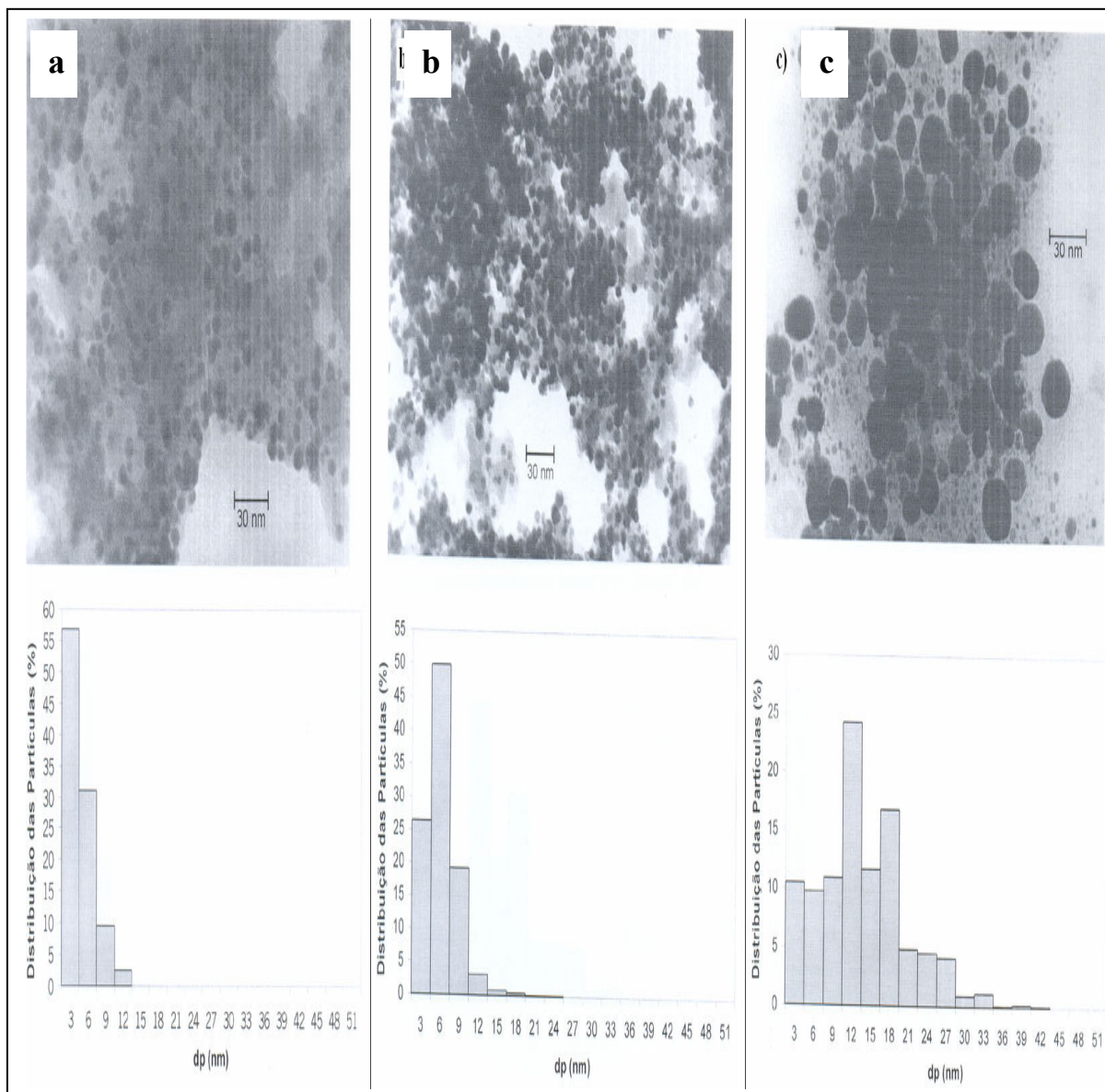


Figura 20 – Micrografias (MET) e distribuições dos tamanhos dos cristалitos metálicas nos seguintes catalisadores: (a) 0,5% Pd/SiO₂-C, (b) 3% Pd/SiO₂-C e (c) 3% Pd-0,18%Cu/SiO₂-C (21).

3.5 – Caracterização de Catalisadores Ácidos

Sólidos ácidos têm sido extensivamente usados como catalisadores ou como suportes de catalisadores, no refino de petróleo, petroquímica e na maioria dos processos orgânicos. O uso desses sólidos proporciona algumas vantagens, quando comparado com ácidos líquidos, como por exemplo: elevadas atividade e seletividade; não corroem os vasos de reação; podem ser utilizados mais de uma vez; separação do ácido sólido do meio reacional é fácil, não apresentam muitos problemas de descarte. Todas essas vantagens representam, em última análise, economia para as indústrias.

Algumas reações ácidas de grande interesse e que empregam esses compostos ácidos são: reforma catalítica, craqueamento, hidrocraqueamento, alquilarão e polimerização (2, 8 e 10).

A importância desses sólidos para a economia é que despertou o interesse de se estudar suas propriedades ácidas superficiais, a estrutura dos sítios ácidos e sua ação catalítica. Atualmente, discute-se que ocorra a formação de carbon-cátion pela adição de um próton à molécula de hidrocarboneto insaturado, mecanismo que requer a existência de um sítio doador de prótons. Embora, também, cogite-se a possibilidade da formação de um carbon-cátion, pela abstração de um hidreto de um hidrocarboneto saturado, o que requer a existência de um sítio aceptor de elétrons (8).

A descrição da acidez em geral, a de superfície mais especificamente, requer a determinação da intensidade da ligação e da densidade de sítios ácidos. Um sólido ácido é capaz de transformar uma molécula básica adsorvida em uma forma ácida conjugada. A atividade catalítica dos sólidos ácidos, para essas diferentes reações, está relacionada não só com a quantidade de sítios ácidos e sua natureza, se doadores de prótons (tipo Bronsted) ou aceptores de elétrons (tipo Lewis), mas também com a força ácida destes sítios (10).

Um ácido sólido, normalmente, não possui um único tipo de sítios, mas, mostra uma larga distribuição da força destes sítios ácidos, provenientes, por exemplo, de centros ácidos de Lewis e Bronsted numa mesma superfície. Isso pode ser tanto em função da não homogeneidade na composição do sólido, como também da existência de interações de curto alcance, ou mesmo da estrutura da superfície (10).

Nos ácidos sólidos, a acidez pode ser gerada por várias formas, exemplificadas pelas possíveis configurações das hidroxilas mostradas na Figura 21, sendo que a carga do oxigênio (que determina o caráter ácido ou básico da hidroxila) está representada pelo número negativo. A carga negativa mais alta (-1,5) é mostrada para o oxigênio do grupo OH ligado ao cátion do alumínio coordenado com cinco O^{2-} , e a carga mais baixa (-0,5) é observada no oxigênio do grupo OH ligado a três cátions de alumínio (10).

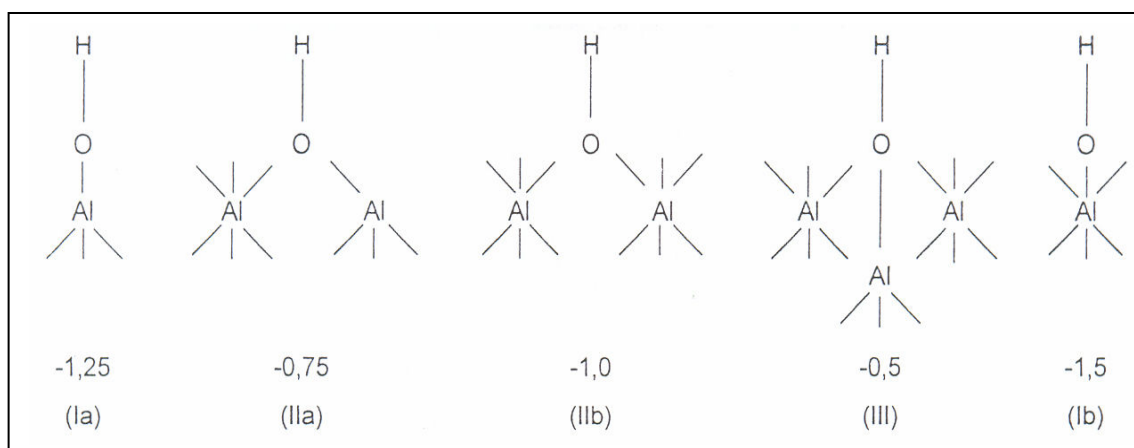
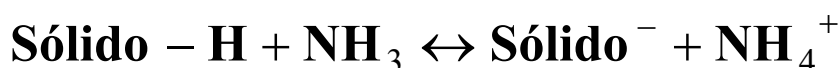


Figura 21 – Representação esquemática das hidroxilas presentes na superfície de um sólido com características ácidas (10).

No caso das aluminas de transição, constata-se que acima de 300°C, durante o processo de calcinação, o hidróxido precursor sofre uma intensa desidratação; até 430°C a desidratação ocorre pela reação entre duas hidroxilas vizinhas, liberando água. Após a liberação dessa água, uma vacância aniônica (centro ácido fraco) e um íon oxigênio (centro ácido fraco) permanecem na superfície. Quando se aumenta a temperatura acima de 430°C, observa-se o aparecimento de irregularidades no processo de desidratação e os prótons da superfície e cátions tornam-se móveis, trocando suas posições na rede. Nessas condições, novos defeitos são gerados com vacância aniônicas múltiplas (3 ou mais cátions Al^{3+} próximos), que possuem caráter ácido forte tipo Lewis e aglomerados de íons O^{2-} que possuem caráter básico forte. Esses tipos de defeitos locais, como a deficiência de íon oxigênio, que são responsáveis pela acidez de Lewis das aluminas (10).

Os sítios ácidos de Bronsted podem ser gerados em sílica-alumina e outros tipos de óxidos mistos, sempre que um cátion trivalente (como o alumínio) está em coordenação tetraédrica com o oxigênio. Quando todos os ânions de oxigênio na ligação tetraédrica são compartilhados por dois cátions, é criada uma carga negativa para todos os cátions com carga menor do que quatro.

De modo geral, pode-se dizer que as origens principais das propriedades ácidas de um óxido simples são grupos hidroxilas (acidez de Bronsted) e cátions de metais expostos (acidez de Lewis). A distribuição de cada um dos tipos e intensidades dos sítios presentes na superfície de um sólido ácido depende, entre outros fatores, do precursor, das condições de tratamento térmico (temperatura máxima, taxa de aquecimento, fluxo gasoso etc), da eletronegatividade do cátion metálico. Um método simples e rápido para determinar a acidez total de um material catalítico pode ser feito por adsorção de amônia gasosa, de acordo com a reação abaixo (10 e 19):



A Tabela 8 apresenta os resultados de acidez total do óxido de nióbio, obtidos por quimissorção de amônia por pulso, em função da variação da temperatura de calcinação, onde, se pode observar que o aumento da temperatura de calcinação diminui a acidez total do óxido de nióbio.

Tabela 8 – Resultados obtidos por quimissorção de amônia por pulso em função da temperatura de calcinação do óxido de nióbio.

Temperatura de Calcinação (°C)	Acidez Total (μmol/g)
300	1992
400	1341
500	919

3.6 – Teste de Avaliação Catalítica

Após as etapas de síntese e caracterização de um catalisador, é o teste catalítico que indicará se ele é viável numa determinada reação de interesse. É a partir dos resultados obtidos no teste catalítico que parâmetros cinéticos importantes do

catalisador são determinados, tais como: atividade, seletividade, ordem da reação, desativação (caso ocorra), regeneração (quando possível), interação metal suporte, interação metal-metal, sensibilidade da reação à estrutura da fase ativa, sinterização (observada pela diminuição da atividade) etc (18, 25).

A análise de um teste catalítico se processa em um reator, cuja temperatura é regulada com o auxílio de um banho termostatizado ou de um forno tubular (Figura 22). Nesses testes, empregam-se algumas reações modelo, com seus mecanismos cinéticos conhecidos na literatura, tais como, por exemplo, a desidrogenação do cicloexano ou hidrogenação do benzeno, ambos em fase gasosa.

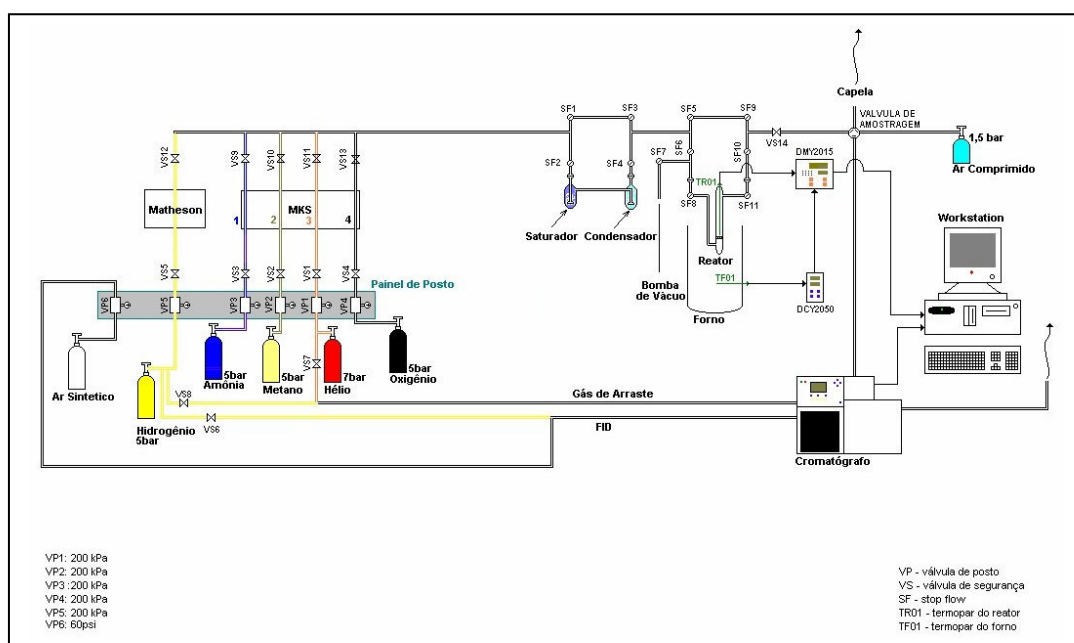


Figura 22 – Unidade de avaliação catalítica.

A avaliação catalítica é, normalmente, conduzida da seguinte forma: um reator na forma de U é aquecido por um forno de vidro cilíndrico ligado a um programador de temperatura. A amostra é colocada nesse reator e a reação se processa sob pressão e temperatura constantes. No caso da desidrogenação do ciclohexano, os reagentes empregados são o hidrogênio e o ciclohexano (18). A pressão parcial constante do

reagente é obtida, normalmente, com auxílio de uma corrente de hidrogênio, utilizando um saturador mantido a certa temperatura.

4 – CONCLUSÃO

A caracterização de materiais catalíticos envolve conceitos de inúmeras áreas, mas principalmente da física, química e engenharia de materiais. E os avanços dessa junção de conhecimentos têm melhorado muito o desenvolvimento e aplicação de materiais catalíticos, principalmente, com custos atrativos industrialmente. O objetivo principal da interpretação dos resultados obtidos nas etapas de caracterização e avaliação catalítica é de identificar a natureza intrínseca do sólido, estabelecendo uma correlação entre algumas dessas características com o desempenho do catalisador em estudo.

As vantagens de utilizar processos catalíticos são inúmeras, mas se pode, resumidamente, citar: tornar viáveis reações termodinamicamente favoráveis, mas onde o equilíbrio químico não se estabelece em tempo economicamente aceitável; reduzir o dispêndio de energia (reatores industriais operando em pressões e temperaturas menores), permitir maior seletividade nos produtos obtidos e produzir menor quantidade de resíduos.

No passado, pode-se dizer que o objetivo principal da área era obter maior quantidade de materiais a um custo baixo, negligenciando qualidade e quantidade de resíduos liberados para o meio ambiente. No entanto, em meados do século XX as mudanças de atitude social e ambiental tornaram necessárias e, atualmente, os esforços são voltados para um desenvolvimento sustentável. O desafio neste século XXI é privilegiar a qualidade e não a quantidade; por isso, o foco das pesquisas é para buscar soluções, a fim de melhorar a seletividade nos produtos, e minimizar a contaminação ambiental (26).

5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LOHSE, H. W. **Catalytic chemistry**. New York: Chemical Publishing, 1945. p. 175.
- (2) CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1981. p. 377.
- (3) WACHS, I. E. Recent Conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. **Catalysis Today**, v. 100, p. 79-94, 2005.
- (4) DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. **Química Nova**, v.25, p.12-13, 2002.
- (5) RUSSEL, J. B. **Química Geral**. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994. 1268 p.
- (6) Disponível em:
<http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/introduction.html#top>>. Acesso em: 14 de ago. de 2006.
- (7) LE PAGE, J. F., et al. **Catalyse de contact** – conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Technip, 1978. 622 p.
- (8) DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York: Marcel Dekker, 1984. p. 404.
- (9) PONCELET, G., GRANGE, P., JACOB, P.A. **Preparation of Catalysts III – Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts**. New York: Elsevier Science Publishers, 1983. p. 523.
- (10) BARRICHELLO, N. J., FARO, A. da C. Jr. **Caracterização de catalisadores**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995. p. 111.
- (11) RODRIGUES, J. A., CUNHA, D. S., CRUZ, G. M., FIGUEREDO, C.M.C. **Moldagem de aluminas por fluidização**. São Paulo: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1986. 27 p.
- (12) TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES. A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.
- (13) LOWELL, S., SHIELDS, J. **Powder surface area and porosity**. New York: John Wiley & Sons, 1979. p. 462.

- (14) RODELLA, C.B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportado em TiO_2** . Tese de Doutorado: Universidade de São Paulo - Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2001. 134 p.
- (15) BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis – techniques and applications**. New York: Chapman and Hall, 1988. 211 p.
- (16) ANDRADE, I. M. **Estudo de sistemas $Zr_{0,9}Nd_{0,1}O_{0,195}$ e $Zr_{0,9}Nd_{0,05}O_{1,95}$ utilizando o método Pechini para desenvolver nova rotas**. Monografia de Conclusão de Curso: Universidade Federal de São Carlos - Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2003. p. 49.
- (17) CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás**. São Paulo: Edgard Blucher, 1985. p. 297.
- (18) LOPES, I. S. **Estudo de catalisadores Pt-In/ Nb_2O_5 na conversão de hidrocarbonetos**. Dissertação de Mestrado: Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003. p. 87.
- (19) Disponível em: <www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat2_5.htm>. Acesso em: 14 de ago. de 2006.
- (20) MARTINS, J. L., et al. Análise teórica da interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO. **Química Nova**, v.27, p.10-16, 2004.
- (21) GOMES, C. V. **Catalisadores bimetálicos de paládio-cobre**. Suportados sobre sílica e nióbia – Interação metal-metal e Interação metal-suporte. Dissertação de Mestrado: Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Engenharia de Materiais, Lorena, 2002. 108 p.
- (22) CULLITY, B. D. **Elementos of x-ray diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 856 p.
- (23) MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais – uma introdução**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. 126 p.
- (24) MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização microestrutural e análise de imagens, Santa Catarina, 2005. 97p. Apostila para usuários de MEV. Universidade Federal de Santa Catarina.
- (25) CRUZ, G. M. **Catalisadores metálicos suportados para reações de hidrogenação e reforma**. Campinas/Lorena: Apostila do Curso de Catálise. Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Engenharia Química, 1994. 131 p.
- (26) PEREIRA, M. M. Catálise em síntese: novos desafios para o século XXI. **Química - Divisão Catálise e Materiais Porosos**, v.100, p.27-29, 2006.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.