

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO
NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E NA HIDROGENAÇÃO DE
BENZENO EM CATALISADORES DE Pt/ γ -Al₂O₃**

JUAN JOSÉ LOVÓN QUINTANA

Orientador : Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Campinas – São Paulo – Brasil
Dezembro – 1999



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	B.C.
N.º CHAMADA	17 UNICAMP
	L949e
V.	Et.
TOMBO BC	46999
PROC.	16.392101
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	06/11/01
N.º CPD	

CM00161521-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L949e

Lovón Quintana, Juan José

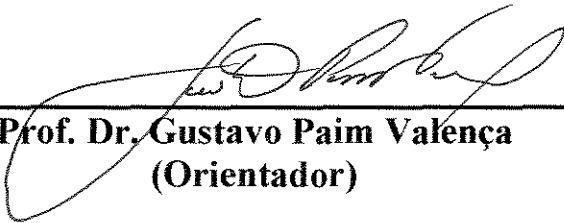
Estudo da influência das variáveis de preparação nas propriedades estruturais e na hidrogenação de benzeno em catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ / Juan José Lovón Quintana. --Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Gustavo Paim Valença.

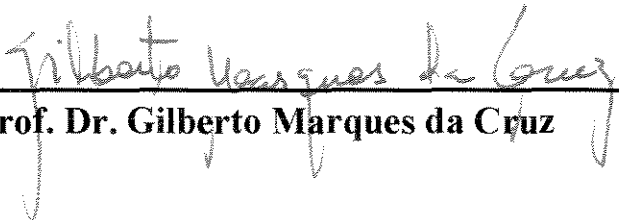
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores. 2. Alumina. 3. Platina. 4. Sódio.
5. Métodos estatísticos. I. Valença, Gustavo Paim.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

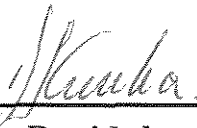
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA E APROVADA EM 13 DE
DEZEMBRO DE 1999 PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS
PROFESSORES DOUTORES:**



**Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
(Orientador)**

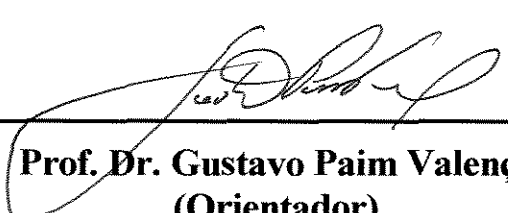


Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz



Prof. Dr. David dos Santos Cunha

ESTA VERSÃO CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA, DEFENDIDA PELO ENGENHEIRO QUÍMICO JUAN JOSÉ LOVÓN QUINTANA E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 13 DE DEZEMBRO DE 1999.



**Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
(Orientador)**

Aos meus pais Estela e José
A minha irmã Sandra
Ao meu avô Ascensio

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença pela sua amizade, orientação, incentivo e grande contribuição dada à minha formação, acadêmica.

Ao Prof. Dr. Gilberto marques da Cruz da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL) e ao Prof. Dr. David dos Santos Cunha do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE – LCP), Cachoeira Paulista, pelas suas valiosas sugestões e contribuições na revisão deste trabalho.

Aos Professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pelo ensino e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ) e do Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) pela sua compreensão, colaboração e amizade.

A CAPES pelo apoio financeiro que tornara possível a realização deste trabalho.

RESUMO

As propriedades estruturais de catalisadores metálicos suportados dependem das etapas de impregnação, secagem e ativação os quais podem ter efeitos significativos sobre o seu desempenho. Também, estas propriedades podem ser alteradas em presença de outros elementos (e.g, íons Na^+). Projetos de experimentos de Taguchi (L12 e L8) e planejamento de superfície de resposta, foram usados para estudar os efeitos de diferentes fatores de preparação nos catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ manufaturadas pelo método de impregnação até umidade incipiente, utilizando como precursor, soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico. A identificação dos fatores mais significativos foi feita por análise de variância. A caracterização dos sólidos foi realizada por quimissorção de oxigênio e hidrogênio e por titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio. Os sólidos foram testados na reação de hidrogenação de benzeno.

Os resultados obtidos neste trabalho, sugerem que é conveniente estimar os parâmetros de caracterização a partir da titulação de O adsorvido com H_2 . Nem todas os fatores apresentaram efeitos significativos na estrutura dos catalisadores metálicos. Assim, a fração de átomos metálicos expostos diminuiu com o aumento do teor metálico e foi favorecido com a temperatura de calcinação e de redução. Os catalisadores preparados com 6,5%Pt (p/p) e calcinados antes da etapa de redução apresentaram tamanhos de partículas metálicas menores a 2,2 nm. No entanto, os sólidos ativados por redução direta apresentaram tamanhos de partículas metálicas de até 3,7 nm. A presença de íons Na^+ contribuiu na diminuição da fração de átomos metálicos expostos. Os efeitos da etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ , não foram significativos em sólidos preparados com baixos teores de Pt (ca. 2,5% p/p) e de Na (< 0,5% p/p). O tempo de envelhecimento (1h) à temperatura de impregnação, após de embebido o suporte com a solução precursora e antes da etapa de secagem (ca. 400K), foi mais significativo nos sólidos preparados com 2,5%Pt (p/p).

A taxa de reação da hidrogenação de benzeno apresentou sensibilidade à mudança dos mesmos fatores de preparação que influenciaram nas propriedades estruturais dos sólidos. A taxa de reação aumento, enquanto o teor metálico e a temperatura de redução aumentaram. Os catalisadores não calcinados apresentaram, menor taxa de reação que aqueles calcinados previa a etapa de redução, este efeito foi mais significativo nos sólidos com altos teores metálicos (6,5%Pt p/p). No entanto, a taxa de reação diminuiu quando a temperatura de calcinação e a presença de íons Na^+ aumentaram. A taxa de reação, nos sólidos preparados com baixos teores metálicos (2,5%Pt p/p), foi favorecida pelo tempo de envelhecimento (1h) à temperatura de impregnação. A taxa de giro (TOR) apresentou uma aparente sensibilidade a estrutura dos sólidos quando o tamanho médio das partículas metálicas variou de 1 até 2,2 nm.

A energia de ativação foi influenciada pela presença de íons Na^+ . O coeficiente de desativação diminuiu com o aumento do teor metálico em presença de íons Na^+ , dos fluxos

dinâmicos de ar e hidrogênio (40 até 80 cm³min⁻¹) e dos tempos (2 até 4 h) das etapas de calcinação e redução, respectivamente. A perda da atividade dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, foi atribuída à forte adsorção de espécies de benzeno sobre sítios ativos através de ligações π (transferência de elétrons do anel de benzeno ao metal). A aparente sensibilidade da hidrogenação de benzeno (323 K) à estrutura da fase ativa, foi atribuída à interação metal-suporte, incrementando-se esta com a diminuição do tamanho das partículas metálicas. Isto possivelmente devido ao caráter elétron-deficiente das partículas metálicas (transferência de elétrons das partículas metálicas aos átomos de oxigênio do suporte), à possível formação de espécies [Pt(OAl)₄] ou [Ptⁿ⁺Al(O)₃] após calcinação (ca. 700 K) que são difíceis de reduzir e à presença de íons Cl⁻ e íons Na⁺.

As tendências dos efeitos dos fatores foram comparadas satisfatoriamente com resultados da literatura. Além disso, os modelos estatísticos obtidos neste trabalho podem ser utilizados no estudo, controle e otimização dos fatores na preparação de catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ para aplicações específicas.

Palavras-chave : Catalisadores, alumina, platina, sódio, métodos estatísticos.

ABSTRACT

The structure of supported metal catalysts depends on the impregnation, drying and activation steps, which may significantly affect their catalytic performance. The catalyst structure may depend on the presence of other elements (e.g., sodium ions). Taguchi Statistical Methods (L12 and L8) and Response Surface Experimental Design were used in order to study the effects of different factors in the preparation of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by incipient wetness with aqueous solutions of hexachloroplatinic acid. The most significant factors were chosen based on the analysis of variance. The superficial structure of the solids was characterized by chemisorption of oxygen and hydrogen, and by titration of adsorbed oxygen with hydrogen. The solids were used as catalysts in the benzene hydrogenation reaction.

The results of this work suggest that the titration of adsorbed oxygen with hydrogen is a reliable technique to estimate the structure of supported metallic particles. Not all factors were significant to the structure of metal catalysts. The fraction of exposed metallic atoms decrease with an increase of Pt loading and increase as the temperature of reduction or the temperature of calcination increases. Catalysts prepared with 6.5%Pt (w/w) and calcinated before the reduction step had an average metallic particle size less than 2.2 nm. While the solids reduced without a prior calcinations step had metallic particle size of up to 3.7 nm. Sodium ions contributed to a decrease in the fraction of exposed metallic atoms. The effects of the calcination step and the presence of sodium ions were not significant in solids prepared with low Pt (ca. 2.5% w/w) and Na (< 0.5% w/w) loadings. Time of aging (1h), at the same temperature of impregnation, was more significant for solids prepared with 2.5%Pt (w/w).

The rate of benzene hydrogenation was sensitive to the same factors that influenced the structure of the solids. The rate of benzene hydrogenation increased as the metal loading and the reduction temperature increased. The rate of benzene hydrogenation was lower on catalysts that were not calcinated, this effect being more pronounced for solids with high metallic loadings (6.5%Pt w/w). On the other hand, the rate of benzene hydrogenation decreased as the calcination temperature and the amount of sodium ions increased. The rate of benzene hydrogenation for solids prepared with low metallic loadings (2.5%Pt w/w) increased as time of aging (1h) after impregnation increased. The turnover rate showed an apparently sensitivity on the structure of solid as the metallic particle size varied between 1 and 2.2 nm.

The activation energy was influenced by the presence of sodium ions. The deactivation coefficient decreased as the metal loading increased in the presence of sodium ions. It also decreased as air and hydrogen flow rates (40 up to 80 cm³min⁻¹) and calcination and reduction times (2 up to 4 h) increased. The loss of the activity of the catalysts Pt/ γ -Al₂O₃ was attributed to a strong adsorption of benzene species on the active sites by π bonds (electrons transfer from the benzene ring to the metal). The apparent

sensitivity of the benzene hydrogenation reaction (323 K) was attributed to the metal-support interaction. This is probably caused by the electron-deficient character of the metallic particles (electrons transfer from metals particles to the oxygen atoms of the support), by the possible formation of $[\text{Pt}(\text{OAl})_4]$ or $[\text{Pt}_n^+\text{Al}(\text{O})_3]$ species after calcination (ca. 700 K) which are very difficult to reduce completely and by the presence of chloride and sodium ions.

The tendencies of the effects of the factors were compared satisfactorily with results in the literature. Therefore, the statistical models obtains in this work can be used to study, control and optimize the preparation of Pt/ γ - Al_2O_3 catalysts for specific applications.

Word-key: Catalysts, alumina, platinum, sodium, statistical methods.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
NOMENCLATURA	xxi

INTRODUÇÃO

CAPITULO I : REVISÃO DA LITERATURA

1.1	Estudo de Materiais	05
1.1.1	γ -Alumina	05
1.1.2	Ácido Hexacloroplatínico	10
1.2	Preparação de Catalisadores	14
1.2.1	Incorporação do Metal ao Suporte	14
1.2.2	Secagem	21
1.2.3	Ativação	23
1.2.3.1	Calcinação	23
1.2.3.2	Redução	25
1.2.4	Passivação	30
1.3	Hidrogenação do Benzeno	30

CAPITULO II : MATERIAIS E MÉTODOS

2.1	Preparação dos Catalisadores	35
2.1.1	Suporte	35
2.1.2	Impregnação	36
2.1.3	Secagem	37
2.1.4	Ativação	37
2.2	Planejamento Experimental	39
2.2.1	Planejamento L12	39
2.2.2	Planejamento L8	39
2.2.3	Planejamento de Superfície de Resposta	42
2.3	Caracterização Estrutural dos Sólidos	43
2.3.1	Procedimento Experimental	44
2.3.2	Determinação dos Parâmetros de Caracterização	44
2.4	Testes Catalíticos	49
2.4.1	Procedimento Experimental	49
2.4.2	Determinação dos Parâmetros da Reação	50

CAPITULO III : RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1	Caracterização dos Sólidos por Métodos Volumétricos	55
3.1.1	Quimissorção e Titulação de Gases	55
3.1.2	Razão de Titulação e de Quimissorção	69
3.1.3	Medidas dos Parâmetros de Caracterização	77
3.2	Caracterização dos Sólidos na Reação de Hidrogenação de Benzeno	86
3.2.1	Velocidade Inicial Específica de Reação e Taxa de Giro	86
3.2.2	Energia de Ativação	97
3.2.3	Coeficiente de Desativação	99
	CONCLUSÕES	105
	SUGESTÕES	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	APÊNDICE A	119
	APÊNDICE B	123
	APÊNDICE C	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, camadas de O_2 paralelas ao plano (110)	06
Figura 1.2	Desidratação e reidratação da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LE PAGE, 1978)	07
Figura 1.3	Efeito da luz visível na hidrólise do H_2PtCl_6 (BLASIUS <i>et al.</i> , 1961)	11
Figura 1.4	Distribuição de complexos Pt^{+4} em soluções aquosas de H_2PtCl_6 em função do pH ajustado com HCl ou NaOH (MANG <i>et al.</i> , 1993)	12
Figura 1.5	Diferentes tipos de distribuição da fase ativa no interior das partículas do suporte (LEE e ARIS, 1985)	17
Figura 1.6	Adsorção de Pt sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imersa em soluções aquosas de H_2PtCl_6 em função do pH ajustado com HCl ou NaOH (MANG <i>et al.</i> , 1993)	20
Figura 1.7	Possível mecanismo de secagem (KOMIYAMA <i>et al.</i> , 1980)	22
Figura 1.8	Representação esquemática da estrutura das partículas de Pt e interface metal-suporte a 573 K (esquerda) e 723 K (direita) segundo VAARKAMP <i>et al.</i> (1996)	27
Figura 1.9	Perfis TPR de catalisadores Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BORGNA <i>et al.</i> , 1999)	29
Figura 2.1	Dispositivo experimental de impregnação	37
Figura 2.2	Dispositivo experimental de ativação	38
Figura 2.3	Aparelho volumétrico - ASAP 2010C	46
Figura 2.4	Dispositivo experimental para hidrogenação de benzeno em fase gasosa	49
Figura 3.1	Isotermas de (a) O_q , (b) H_t e (c) H_q obtidas em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (catalisador C-04)	56
Figura 3.2	Efeitos dos fatores de preparação na O_q (planejamento L12)	58
Figura 3.3	Efeitos dos fatores de preparação na H_q (planejamento L12)	59
Figura 3.4	Efeitos dos fatores de preparação na H_t (planejamento L12)	61
Figura 3.5	Efeitos dos fatores de preparação na O_q (planejamento L8)	63
Figura 3.6	Efeitos dos fatores de preparação na H_t (planejamento L8)	63
Figura 3.7	Efeitos dos fatores de preparação na H_q (planejamento L8)	64
Figura 3.8	Superfície de resposta da O_q em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	68
Figura 3.9	Superfície de resposta da H_t em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	68
Figura 3.10	Superfície de resposta da H_q em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	69
Figura 3.11	Efeitos dos fatores de preparação na R_t (planejamento 12)	71
Figura 3.12	Efeitos dos fatores de preparação na R_q (planejamento L12)	72
Figura 3.13	Efeitos dos fatores de preparação na R_t (planejamento L8)	73
Figura 3.14	Efeitos dos fatores de preparação na R_q (planejamento L8)	73
Figura 3.15	Superfície de respostas de R_t em função da temperatura de redução e do teor metálico de Pt	75
Figura 3.16	Superfície de respostas de R_q em função da temperatura de redução e do teor metálico de Pt	75
Figura 3.17	Efeitos dos fatores de preparação na F_{Pt} (planejamento L12)	79

Figura 3.18 Esquema proposto neste trabalho, baseado na literatura, das espécies mais prováveis a se formar após cada etapa de preparação dos catalisadores de Pt/g-Al ₂ O ₃	81
Figura 3.19 Efeitos dos fatores de preparação na F_{Pt} (planejamento L8)	83
Figura 3.20 Superfície de resposta de F_{Pt} em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	85
Figura 3.21 Superfície de resposta de d_p em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	85
Figura 3.22 Velocidade inicial específica de reação no tempo $t = 0$ na hidrogenação de benzeno a cicloexano em catalisadores de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (catalisador C-09)	87
Figura 3.23 Efeitos dos fatores de preparação na v_o (planejamento L12)	89
Figura 3.24 Efeitos dos fatores de preparação na taxa de giro (planejamento L12)	90
Figura 3.25 Efeitos dos fatores de preparação na v_o (planejamento L8)	93
Figura 3.26 Efeitos dos fatores de preparação na taxa de giro (planejamento L8)	93
Figura 3.27 Superfície de resposta de v_o em função do teor metálico de Pt e da temperatura de calcinação	96
Figura 3.28 Superfície de resposta de v_o em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução	96
Figura 3.29 Influência da temperatura na v_o de acordo com a lei de Arrhenius (catalisador A-06)	97
Figura 3.30 Efeitos dos fatores de preparação na E_A (planejamento L12)	98
Figura 3.31 Determinação do coeficiente de desativação em catalisadores de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (catalisador C-09)	99
Figura 3.32 Efeitos dos fatores de preparação no C_d (planejamento L12)	100
Figura 3.33 Efeitos dos fatores de preparação no C_d (planejamento L8)	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Neutralização de soluções aquosas de H_2PtCl_6 (0,005 M, 150 ml) com 1 M NaOH	13
Tabela 1.2	Parâmetros comumente utilizados na preparação de catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 por impregnação até umidade incipiente com H_2PtCl_6	15
Tabela 2.1	Fatores de preparação e seus níveis (planejamento L12)	40
Tabela 2.2	Matriz do planejamento L12	40
Tabela 2.3	Fatores de preparação e seus níveis (planejamento L8)	41
Tabela 2.4	Matriz do planejamento L8	41
Tabela 2.5	Fatores de preparação e seus níveis (planejamento de superfície de resposta)	42
Tabela 2.6	Matriz do planejamento de superfície de resposta	42
Tabela 2.7	Parâmetros utilizados no planejamento de superfície de resposta	43
Tabela 2.8	Procedimento experimental de quimissorção e titulação	45
Tabela 2.9	Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos e no cromatógrafo	52
Tabela 3.1	Quimissorção e titulação de gases (planejamento L12)	57
Tabela 3.2	Quimissorção e titulação de gases (planejamento L8)	62
Tabela 3.3	Quimissorção e titulação de gases (planejamento de superfície de resposta)	67
Tabela 3.4	Parâmetros estequiométricos de titulação e quimissorção de gases em catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3	76
Tabela 3.5	Parâmetros de caracterização (planejamento L12)	78
Tabela 3.6	Parâmetros de caracterização (planejamento L8)	82
Tabela 3.7	Parâmetros de caracterização (planejamento de superfície de resposta)	84
Tabela 3.8	Parâmetros de reação (planejamento L12)	88
Tabela 3.9	Parâmetros de reação (planejamento L8)	92
Tabela 3.10	Parâmetros de reação (planejamento de superfície de resposta)	95
Tabela A.1	Teores metálicos de Pt e Na (planejamento L12)	120
Tabela A.2	Teores metálicos de Pt e Na (planejamento L8)	120
Tabela A.4	Teores metálicos de Pt (planejamento de superfície de resposta)	121
Tabela B.1	Análise de variância (ANOVA)	128
Tabela B.2	Grau de significância estatística dos fatores	129
Tabela C.1	Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12)	132
Tabela C.2	Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8)	137
Tabela C.3	Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta)	142

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a	:	Atividade do catalisador definida como a razão entre a velocidade específica de reação no tempo $t = t$ e a velocidade inicial específica de reação (v_t/v_0)
A	:	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
C_d	:	Coefficiente de desativação (min^{-1})
D_L	:	Coefficiente de difusão do soluto na fase líquida ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
d_p	:	Tamanho médio das partículas metálicas (nm)
E_A	:	Energia de ativação aparente (kJ mol^{-1})
F_{Pt}	:	Fração de átomos metálicos expostos
H_q	:	Quimissorção de hidrogênio ($\mu\text{mol H}_2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
H_t	:	Titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio ($\mu\text{mol H}_2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
L	:	Comprimento das pastilhas do suporte (mm)
m_{cat}	:	Massa do catalisador (g)
$m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	:	Massa do ácido hexacloroplatínico hexaidratado (g)
m_{Pt}	:	Massa de platina (g)
m_{sup}	:	Massa do suporte (g)
O_q	:	Quimissorção de oxigênio ($\mu\text{mol O}_2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
P	:	Pressão atmosférica local (kPa)
PA	:	Peso atômico (g.g-mol^{-1})
PM	:	Peso molecular (g.g-mol^{-1})
p/p	:	Composição química em peso
P_{Bz}^0	:	Pressão parcial de benzeno, C_6H_6 (kPa)
R	:	Constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kPa cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_0	:	Radio médio das partículas do suporte (cm)
r_p	:	Radio médio dos poros do suporte (cm)
R_q	:	Razão de quimissorção
R_t	:	Razão de titulação

S	:	Átomos expostos de Pt por grama de catalisador
S'_M	:	Área metálica por grama de metal ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{met}}^{-1}$)
S_{BET}	:	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_M	:	Área metálica por grama de catalisador ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
t	:	Tempo (s, min ou h)
T_A	:	Temperatura de análise (K)
T_{amb}	:	Temperatura ambiente (K)
T_C	:	Temperatura de calcinação (K)
t_c	:	Tempo de impregnação capilar (s)
t_d	:	Tempo de impregnação por difusão (s)
T_I	:	Temperatura de impregnação (K)
T_R	:	Temperatura de redução (K)
T_r	:	Temperatura de reação (K)
T_S	:	Temperatura de secagem (K)
$\%T_{\text{Pt}}$	:	Teor metálico de platina (%Pt p/p)
V	:	Volume (cm^3)
v/v	:	Composição química em volume
$V_{\text{H}_2}^0$	:	Vazão do gás de H_2 na alimentação ao reator ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
V_{He}^0	:	Vazão do gás de He na alimentação ao reator ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)
V_T	:	Vazão total de gases na saída do reator, medido a temperatura ambiente ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)
v_o	:	Velocidade inicial específica de reação ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
V_p	:	Volume específico de poros do suporte óxido ($\text{cm}^3 \text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$)
$V_{\text{P.U.}}$	:	Volume específico do ponto úmido do suporte à temperatura de impregnação ($\text{cm}^3 \text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$)
v_t	:	Velocidade específica de reação no tempo “t” ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
x	:	Átomos de oxigênio quimissorvidos por átomo de platina
y	:	Átomos de hidrogênio quimissorvidos por átomos de platina
Y	:	Número de sítios ativos (átomos H $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)

LETRAS GREGAS

γ	:	Tensão superficial do líquido (dinas cm ⁻¹)
ζ	:	Porosidade específica do suporte
θ	:	Ângulo de umedecimento (graus)
τ	:	Coeficiente de tortuosidade de poro
μ	:	Viscosidade do líquido (poise)
ϕ	:	Diâmetro das pastilhas cilíndricas do suporte (mm)
ϕ_p	:	Diâmetro de poro do suporte (nm)
χ	:	Conversão de benzeno a cicloexano
ψ	:	Parâmetro de interação componente-suporte na solução precursora

ABREVIATURAS

e.g.	:	<i>Exemplia gratia</i> (por exemplo)
i.e.	:	<i>Id est</i> (isto é)
ca.	:	<i>Circa</i> (aproximadamente)

SIGLAS

CNTP	:	Condições normais de pressão e temperatura.
EXAFS		<i>Extended X-ray adsorption fine structure</i>
NC	:	Número de coordenação
NMR	:	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
TEM	:	<i>Transmission electron microscopy</i>
TOR	:	<i>Turnover rate</i> (taxa de giro) (s ⁻¹)
TPD	:	<i>Temperature-programmed desorption</i>
TPR	:	<i>Temperature-programmed reduction</i>
XPS	:	<i>X-Ray photoelectron spectroscopy</i>

NOMENCLATURA ESTATÍSTICA

LETRAS LATINAS

E_i	:	Efeito do fator
$E_i\%$	:	Efeito relativo do fator
$F_{DIST} (MQ_1/MQ_2, v_1, v_2)$	:	Distribuição de probabilidades de F
$F_{inv} (\alpha, v_1, v_2)$	:	Inversa da distribuição de probabilidades de F
$I \%$	:	Intervalo relativo de variação
I	:	Intervalo de variação
k	:	Número de coeficientes de regressão
$L1_i$	:	Valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-)
$L2_i$	:	Valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+)
m	:	Número de níveis
n	:	Número total de fatores
N	:	Número total de observações
p	:	Probabilidade de erro dos fatores ou coeficiente de significância (p-level)
q	:	Número de replicatas
R	:	Coeficiente de correlação
R^2	:	Coeficiente de determinação
s	:	Desvio padrão
$s_{\beta i}$	:	Desvio padrão do coeficiente de regressão
$t_{(\alpha, v)}$	:	Distribuição t
X_i	:	Variável codificada do fator ξ_i
y	:	Variável dependente ou resposta
$\bar{y}$	:	Valor médio das respostas do planejamento
$\bar{y}_i$	:	Valor médio das respostas em replicata
$\hat{y}$	:	Resposta estimada pelo modelo

LETRAS GREGAS

α	:	Probabilidade de erro da equação de regressão
β_i	:	Coeficiente de regressão
δ_i	:	Diferença dos valores do nível (+) do fator ξ_i e do ξ_i^*
λ	:	Distância do ponto central a um ponto da estrela no planejamento de superfície de respostas (em valores codificados)
v	:	Graus de liberdade
ξ_i	:	Variável independente ou fator
ξ_i^*	:	Valor médio dos níveis (-) e (+)

INTRODUÇÃO

Catalisadores constituídos por metais do grupo da platina suportados sobre óxidos são utilizados em processos de hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, isomerização e oxidação, e têm grande importância nas indústrias de petróleo, petroquímica e automotiva (HARTLYE, 1991). Tais aplicações motivam, assim, o desenvolvimento de catalisadores preparados a partir destes metais que possibilitem alta conversão, rendimento e seletividade para aplicações específicas.

Catalisadores metálicos suportados apresentam estruturas irregulares e não uniformes. A sua preparação geralmente é feita dispersando espécies solúveis dos metais sobre suportes óxidos de alta área específica. Estes sólidos caracterizam-se por apresentar anisotropia cristalina, i.e., diferentes faces com diferentes estruturas atômicas e arranjos geométricos (terraços, saliências, proeminências, vagas, etc.) que minimizam a energia total de sua superfície (BOUDART, 1997). Na caracterização da fase ativa destes sólidos, comumente são obtidos valores da fração de átomos metálico expostos, da área metálica específica e do tamanho médio de partículas metálicas.

As propriedades estruturais dos catalisadores dependem das condições de preparação utilizadas e podem ter efeitos significativos sobre o seu desempenho. Por exemplo, FLORES et al. (1992) observaram que a reação de hidrogenação de benzeno sobre $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é moderadamente sensível a estrutura^[1]. A temperaturas de redução altas (>673 K) a reação é insensível à estrutura e a temperaturas de redução baixas (373-573 K) a atividade dos sólidos decresce com o tamanho das partículas metálicas. Portanto, o controle da distribuição das partículas metálicas no interior dos poros do suporte e de seu tamanho de partícula durante a preparação de catalisadores sob diferentes condições de impregnação, secagem, calcinação e redução é importante porque altas taxas de reação não requerem

^[1] O conceito e a distinção entre reações sensíveis e insensíveis à estrutura de catalisadores foram estabelecidos por BOUDART (1969). Nas reações insensíveis à estrutura, todos os átomos metálicos na superfície das partículas são considerados como sítios ativos e a taxa de giro (TOR) permanece constante, quaisquer que sejam a preparação e o teor metálico dos catalisadores bem como as dimensões das partículas.

necessariamente altas concentrações de substância ativa na superfície dos catalisadores.

Outros fatores que podem alterar as propriedades físico-químicas dos catalisadores são a adição de promotores ácidos ou alcalinos, geralmente utilizados para ajustar o pH das soluções de precursores metálicos (OLSBYE, *et al.*, 1997) ou para modificar as propriedades finais dos catalisadores. Por exemplo, YENTEKAKIS *et al.* (1999) encontraram que catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ promovidos com íons Na⁺ são ótimos para reações de redução de emissões de NO_x. A adição de promotores é freqüentemente baseada em observações empíricas. Segundo BOUDART (1997), dependendo da concentração dos promotores estes podem modificar significativamente a estrutura e a densidade eletrônica dos sítios ativos, alterando por sua vez a atividade catalítica e seletividade dos sólidos.

As informações encontradas na literatura sobre a influência dos fatores de preparação nas propriedades estruturais e catalíticas de metais suportados, especificamente de Pt/ γ -Al₂O₃ são diversas e geralmente centrada no estudo de uma ou duas variáveis de preparação. Estas informações foram coletadas no Capítulo I.

No presente trabalho, os efeitos de diversos fatores de preparação nas propriedades de catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ obtidos por impregnação até umidade incipiente a partir de soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆, foram estudados. Os efeitos dos fatores de preparação foram determinados utilizando as técnicas de projeto de experimentos de Taguchi e planejamento de superfície de resposta. No total, foram desenvolvidos três planejamentos experimentais: (i) *planejamento L12*, onde foram alterados onze fatores: tamanho do grão do suporte γ -Al₂O₃, teor metálico de Pt; razão atômica Na/Pt, temperatura de impregnação, tempo da secagem após impregnação, vazão de ar, temperatura e tempo de calcinação, vazão de H₂ e temperatura e tempo de redução; (ii) *planejamento L8*, a onde foi investigado a influência de cinco fatores qualitativos de preparação, i.e., a presença ou ausência de: luz visível, íons Na⁺, tempo de envelhecimento após impregnação e etapa de calcinação antes da redução dos sólidos, assim como o tipo de secagem utilizado (em ar estático ou vácuo). Neste planejamento, foi também estudada a influência do tamanho do grão do suporte γ -Al₂O₃ e do teor metálico de Pt; e (iii) *planejamento de superfície de resposta*, onde foram preparados catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, livre de impurezas alcalinas,

alterando-se três fatores: o teor metálico e as temperaturas de calcinação e de redução. A identificação dos fatores mais significativos foi feita por análise de variância. Os princípios e métodos estatísticos utilizados neste trabalho foram resumidos no Apêndice B.

Como parâmetros de caracterização dos sólidos, foram medidos a fração de átomos metálicos expostos, o tamanho médio das partículas metálicas e a área metálica específica, utilizando para isso, métodos volumétricos de quimissorção de oxigênio e hidrogênio e titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio, segundo o procedimento experimental proposto por O'REAR *et al.* (1990). Os sólidos foram testados na reação de hidrogenação de benzeno ca. 323K, em fase gasosa a pressão atmosférica local, num sistema reacional de fluxo contínuo. Como parâmetros da reação foram obtidos: a velocidade inicial específica de reação, a taxa de giro (TOR), a energia de ativação e o coeficiente de desativação. A aparelhagem e o procedimento de preparação e caracterização dos sólidos encontram-se descritos no Capítulo II. A preparação das soluções do precursor metálico foi detalhada no Apêndice A.

Os resultados experimentais e a sua discussão foram desenvolvidos no Capítulo III comparando-os com modelos físicos descritos na literatura. A partir dos planejamentos foram obtidos diferentes modelos estatísticos, relacionando os fatores de preparação com as respostas através de series polinomiais de primeira ou segunda ordem que permitiram reproduzir satisfatoriamente os resultados experimentais. Os efeitos, os coeficientes de regressão e os parâmetros da análise de variância foram tabelados no Apêndice C.

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser utilizados no estudo, controle e otimização dos fatores na preparação de catalisadores metálicos suportados para aplicações específicas.

OBJETIVO

Investigar como diversos fatores das etapas de impregnação, secagem, calcinação e redução, assim como, a presença de íons Na^+ influenciam na fração de átomos metálicos expostos, no tamanho médio de partículas metálicas, na área metálica específica e na hidrogenação de benzeno em fase gasosa a pressão atmosférica local, num sistema

reacional contínuo, sobre catalisadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação até umidade incipiente a partir de soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico, H_2PtCl_6 , e verificar a adequação do uso dos métodos estatísticos de Taguchi e do planejamento de superfície de resposta na preparação e análise dos resultados de catalise.

CAPITULO I

REVISÃO DA LITERATURA

A seguir, são apresentadas informações da literatura sobre catalisadores de platina suportados sobre alumina gama ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Nesta revisão foram destacados: (i) as propriedades físico-químicas dos materiais que constituem os catalisadores; (ii) a influência e fenômenos físico-químicos que ocorrem na superfície dos catalisadores durante a sua preparação (e.g. natureza das espécies adsorvidas sobre o suporte óxido durante a impregnação e secagem, reações de transformação do precursor metálico durante os processos de ativação); e (iii) Mecanismo de reação, propriedades catalíticas e desativação dos catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na hidrogenação de benzeno. Estas informações foram usadas nas discussões dos resultados obtidos no presente trabalho.

1.1 Estudo de Materiais

Os catalisadores metálicos suportados são constituídos de um suporte óxido inerte e uma fase ativa metálica proveniente de um precursor (espécie metálica solúvel) dispersado no suporte após pretratamentos térmicos. Com a finalidade de investigar as contribuições de cada componente utilizado na preparação de catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a seguir são descritas as propriedades físico-químicas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do H_2PtCl_6 .

1.1.1 γ -Alumina

A γ -alumina é amplamente utilizada em catalisadores metálicos suportados. Constituída de fases metastáveis de transição de baixa temperatura (723 - 1173 K), baixa cristalinidade e porosidade aberta (STEGMANN, 1974), a sua estrutura é formada por uma mistura de óxidos de Al^{2+} e Al^{3+} , dispostos em um arranjo cúbico empacotado de formula geral $\text{Al}_8^{\text{IV}}[\text{Al}_{13}^{1/3}\text{VI}_{22/3}\text{O}_{32}]$. Os números de coordenação dos íons Al^{2+} e Al^{3+} localizados dentro do retículo cristalino em sítios tetraédricos e octaédricos são IV e VI,

respectivamente. O quadrado refere-se à presença de vacâncias catiônicas localizadas aleatoriamente e preferencialmente em sítios octaédricos (LIPPENS e BOER, 1964; WILSON e McCONNEL, 1980).

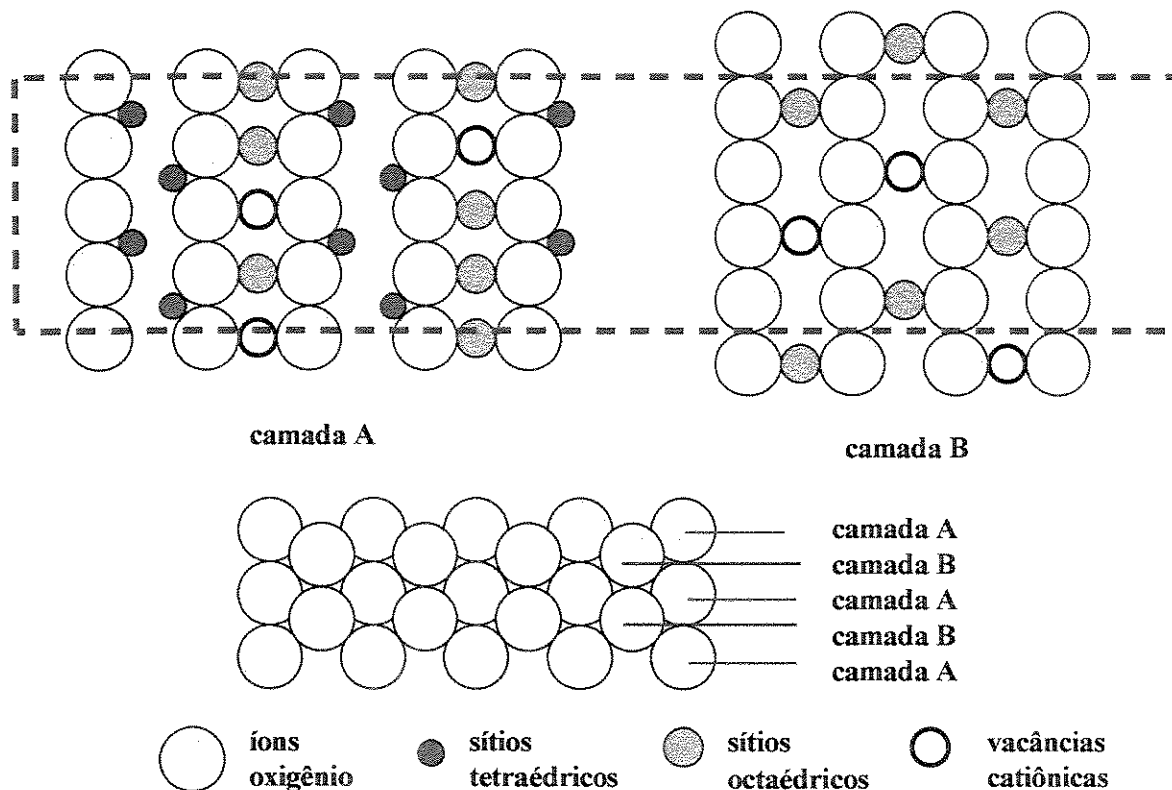


Figura 1.1 Estrutura da γ - Al_2O_3 , camadas de O_2 paralelas ao plano (110)

A estrutura da γ - Al_2O_3 é complexa e variada, onde átomos expostos de alumínio e oxigênio, cuja esfera de coordenação é incompleta, dão lugar à formação de sítios ácidos e básicos apresentando um ponto isoelétrico próximo a $\text{pH} = 8$.

PERI (1965a e 1965b) sugeriu que a superfície das aluminas em condições ambientes é coberta por água quimissorvida formando uma monocamada de hidroxilas. Grupos OH das moléculas de água são ligados aos cátions Al^{3+} (sítios ácidos de Lewis) e os prótons são atraídos pelos átomos de oxigênio das vizinhanças (sítios básicos). MORTERRA e MAGNACCA (1996) observaram que após desidratação térmica a ca. 770K, 2/3 das hidroxilas superficiais são eliminadas pela condensação de pares vizinhos de grupos OH, e ca. 950K a desidroxilação é de 90%. Os grupos OH restantes estão ligados

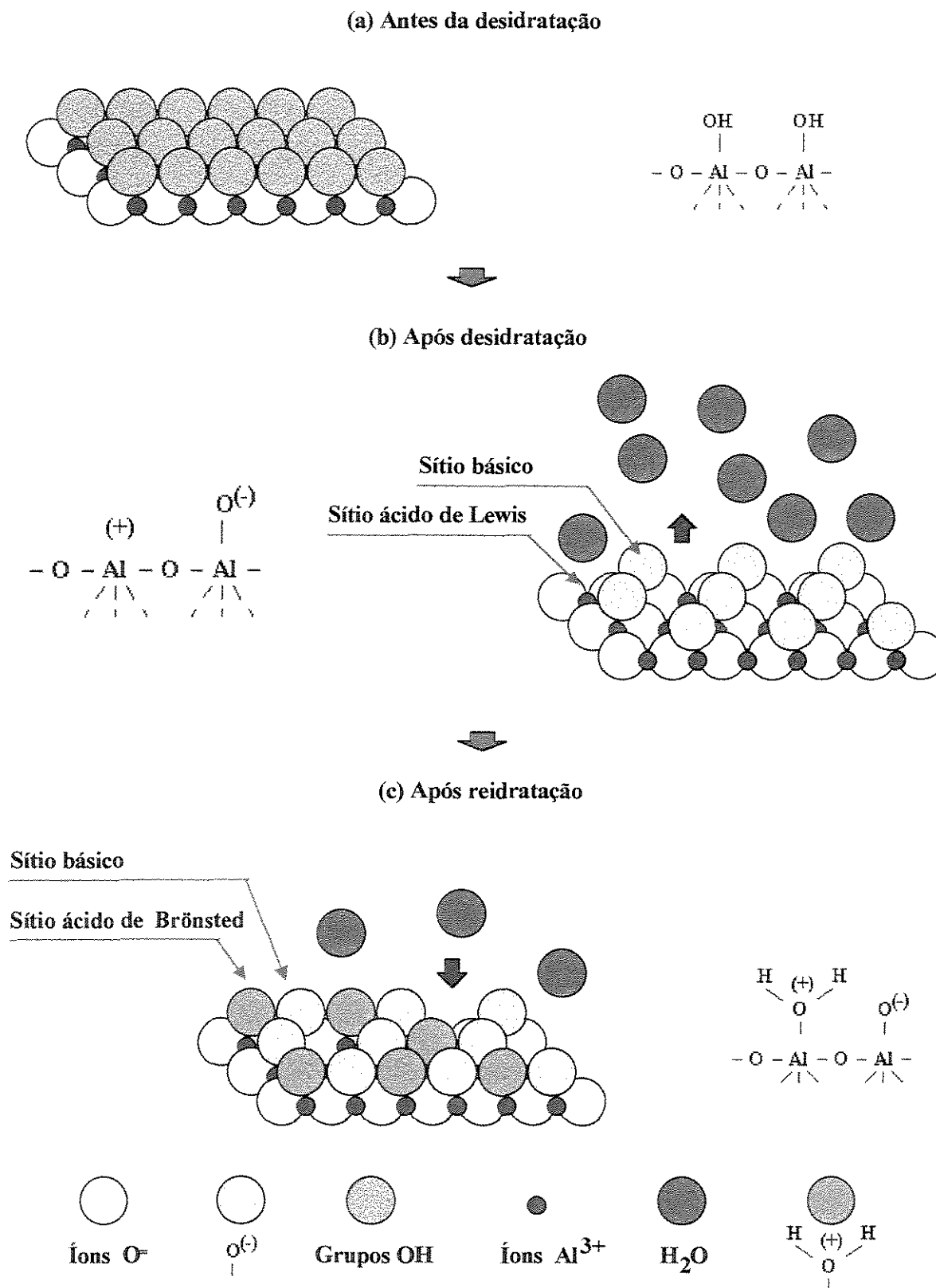


Figura 1.2 Desidratação e reidratação da superfície da $\gamma-Al_2O_3$ (LE PAGE, 1978)

aos cátions Al^{3+} de formas diferentes: terminal ou ponte geralmente de caráter básico, e grupos OH ligados a três cátions Al^{3+} de caráter ácido. SANTACESARIA *et al.* (1977a) e LE PAGE (1978) sugeriram que os sítios ácidos de Lewis da alumina desidratada em contato com água são transformados em sítios ácidos de Brönsted muito fracos, de acordo a seguinte seqüência mostrada na Figura 1.2.

A estrutura superficial da γ -alumina pode ser modificada em presença de soluções aquosas com pH ajustado com ácidos (e.g., HCl) ou bases (e.g., NaOH). Por exemplo, MANG *et al.* (1993) observaram que próximo a pH = 4 a dissolução de íons Al^{3+} por grama de γ -alumina foi de 0,35% (p/p) e a pH < 1 foi maior a 2,20% (p/p). Segundo SANTACESARIA *et al.* (1977b) o ataque ácido à superfície da γ -alumina acontece da seguinte forma:



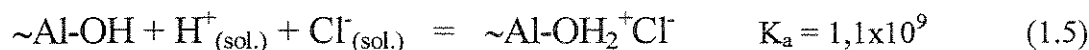
Posteriormente, os íons Al^{3+} apresentam uma hidrólise parcial formando espécies $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, as mesmas sendo facilmente readsorvidas na superfície das aluminas. Quando o pH > 4, a remoção de íons Al^{3+} das γ -aluminas é desprezível < 0,01 % (p/p). OLSBYE *et al.* (1997) sugeriram a seguinte reação:



MANG *et al.* (1993) consideram que podem acontecer outras reações de protonação e desprotonação de grupos ~Al-OH superficiais:



e reações de adsorção de ânion e cátion do eletrólito



As constantes de equilíbrio das reações 1.3 até 1.6 foram obtidas a 298 K e a pressão atmosférica (HUANG e STUM, 1973; DAVIS *et al.*, 1978; SPIELBAUER *et al.*, 1993). Segundo BASSET *et al.* (1975) a quantidade máxima de íons Cl^- que pode ser fixado na superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é de 3 ou 4 íons Cl^-/nm^2 , os quais são localizados nos sítios ácidos de Lewis. Segundo SCOKART *et al.* (1981) a quantidade máxima de Na^+ que pode se fixar na superfície de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não excede de 4 íons Na^+/nm^2 , onde os dois principais grupos de hidroxilas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são substituídas por grupos hidroxila de caráter básico, os sítios ácidos de Lewis são removidos e alguns sítios ácidos fracos de Lewis são preservados. Por exemplo, DESYATOU *et al.* (1993) estudaram a mudança das propriedades ácido-base da superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Trade Mark A-I, $S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) com a adição de NaOH (de 0,01% até 5% p/p) por impregnação até umidade incipiente. As concentrações dos sítios ácidos de Lewis e dos sítios básicos na superfície dos sólidos foram determinadas por espectroscopia de infravermelho, utilizando como moléculas sonda monóxido de carbono (CO) e clorofórmio deuterado (CDCl_3), respectivamente, assim como, também foram estimadas as energias de adsorção em kJmol^{-1} das moléculas sonda (PAUKASHTIS *et al.*, 1981 e 1982).

A γ -alumina, após calcinação (773 K), apresentou uma concentração de sítios básicos fracos de ca. $4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}$ com energias de adsorção para o CDCl_3 entre $850 - 915 \text{ kJmol}^{-1}$ e dois tipos de sítios ácidos de Lewis, em concentrações de ca. $1,7 \mu\text{mol.m}^{-2}$ e $1,1 \mu\text{mol.m}^{-2}$ com energias de adsorção para o CO de 32 e 36 kJmol^{-1} , respectivamente. Aluminas, com 0,01% NaOH (p/p), não diferiram muito em suas propriedades ácido-base. Aumentando a concentração de NaOH até 1% (p/p) (ca. 0,5% Na p/p) formaram-se sítios básicos fortes. Os sítios básicos fracos diminuíram até 50% e os sítios ácidos de Lewis aumentaram em 50%. Ao contrario, as energias de adsorção de CO diminuíram em 17%. Para concentrações maiores de NaOH (3 - 5% p/p) o aumento da concentração dos sítios básicos foi desprezível e as concentrações dos sítios de Lewis, assim como, as energias de adsorção do CO diminuíram significativamente.

Segundo MOHAMMED *et al.* (1993) os íons Na^+ são preferencialmente localizados nas vacâncias catiônicas octaédricas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando baixa eletronegatividade em

comparação com a dos íons Al^{3+} . Além disso, um íon Na^+ pode envenenar até 12 sítios ácidos.

Em síntese, a superfície complexa e variada de aluminas de transição é devida a dois fatores: ao duplo número de coordenação dos íons alumínio (Al^{IV} e Al^{VI}) e às vacâncias catiônicas da sua estrutura. É importante enfatizar que é conveniente pretratar as aluminas por calcinação na faixa de temperaturas de 750 - 900 K de 4 a 6 horas, antes de utilizá-las como suportes catalíticos. Calciná-las a temperaturas maiores pode mudar as propriedades da γ -alumina a aluminas de transição de alta temperatura (δ - e θ - Al_2O_3 , 873 - 1323 K). Em relação às propriedades ácido-base da superfície da γ - Al_2O_3 foi observado que são altamente sensíveis ao ataque ácido favorecendo a remoção de íons Al^{3+} da superfície do óxido ($\text{pH} < 4$). O ataque básico, mesmo não apresentando significativa alteração da superfície do óxido por remoção de íons Al^{3+} , modifica as suas propriedades eletrônicas superficiais.

1.1.2 Ácido Hexacloroplatínico

O ácido hexacloroplatínico comercial é hexaidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 36,68% Pt p/p; M, 517,92) em forma de cristais de cor marrom-avermelhado, altamente corrosivo, funde a 60°C, deliquesce facilmente em ar úmido, e apresenta alta solubilidade em água e álcool. Em presença de H_2 é facilmente redutível a 380 K (SUBRAMANIAN e SCHAWRZ, 1991).

Na preparação de catalisadores, o ácido H_2PtCl_6 geralmente é usado na forma de soluções aquosas, as quais são lentamente hidrolisáveis mais facilmente na presença de luz. BLASIUS *et al.* (1961) observaram que apesar da luz a taxa de hidrólise não tem nenhum efeito apreciável sobre a posição do equilíbrio químico das soluções aquosas do ácido H_2PtCl_6 . A influência da luz pode ser evidenciada pela variação do pH das soluções de H_2PtCl_6 com o tempo. Na presença da luz visível estas soluções podem atingir o equilíbrio químico em poucas horas. Na ausência de luz a 323 K pode levar até 15 dias (Figura 1.3).

OLSBYE *et al.* (1997) sugeriram que o ácido H_2PtCl_6 , apesar de ter 2 prótons, comporta-se como um ácido de 4 prótons, devido à sua capacidade de trocar íons Cl^- por

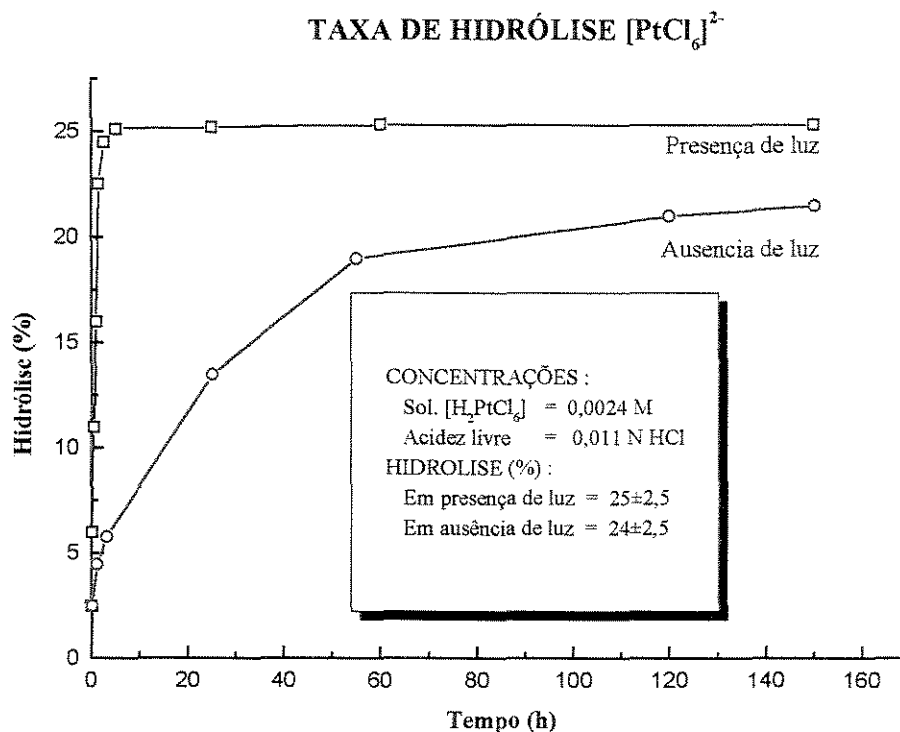
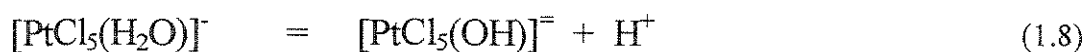
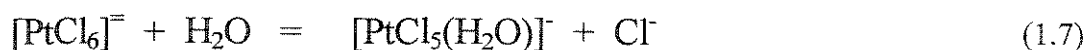


Figura 1.3 Efeito da luz visível na hidrólise do H_2PtCl_6 (BLASIUS *et al.*, 1961)

H_2O ou íons OH^- . DAVISON e JAMESON (1965), OLSBYE *et al.* (1997) e SHELIMOV *et al.* (1999) observaram que o ácido hexacloroplatínico em soluções aquosas pode existir em diferentes formas, como uma mistura de espécies complexas $[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{-(n-4)}$ e $[\text{PtCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^{=}$, onde “n” varia de 4 até 6, sendo que espécies com valores de “n” menores a 4 não foram detectadas. DAVISON e JAMESON (1965) demonstraram que as soluções de H_2PtCl_6 com concentrações de cloreto maiores a 0,8 M inibem a hidrólise até o ponto em que um equivalente ácido é liberado por cada mol da espécie $[\text{PtCl}_6]^{=}$ hidrolisada, formando assim ácidos fracos do tipo $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ da seguinte maneira:



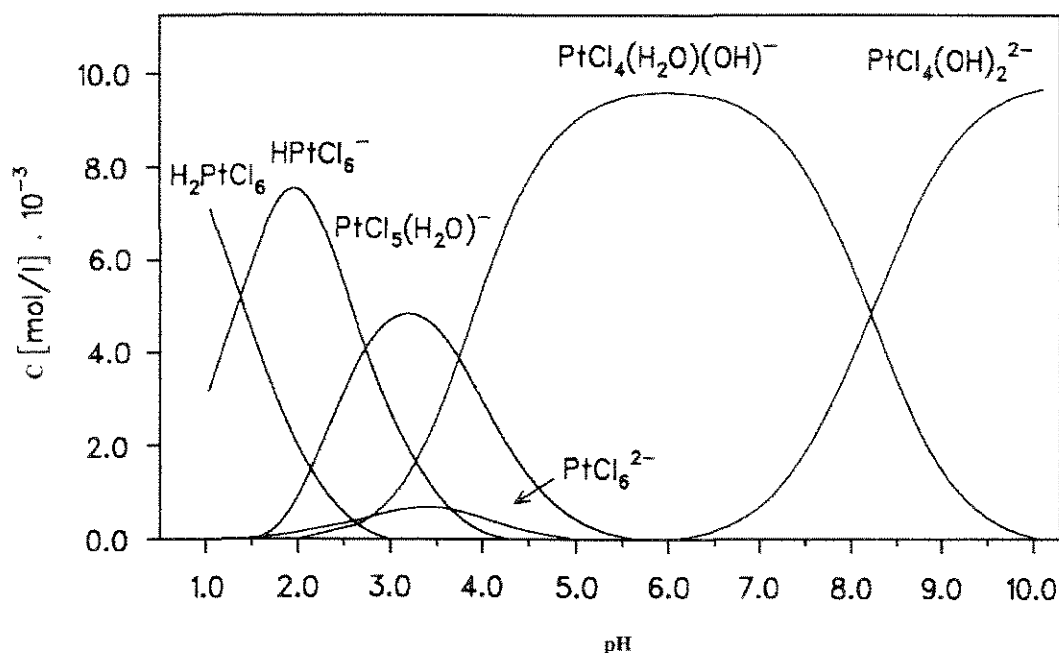
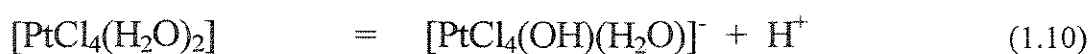


Figura 1.4 Distribuição de complexos Pt^{+4} em soluções aquosas de H_2PtCl_6 em função do pH ajustado com HCl ou NaOH (MANG *et al.*, 1993)

SHEMILOV *et al.* (1999) sugeriram que as seguintes reações podem ocorrer:



MANG *et al.* (1993) e OLSBYE *et al.* (1997) observaram que, variando o pH das soluções de H_2PtCl_6 com HCl ou NaOH, pode-se obter uma ou mais das espécies acima. Assim, para $\text{pH} < 1,3$ a maioria dos complexos está na forma H_2PtCl_6 sem carga; na faixa de $\text{pH} = 1,3$ até $2,8$ predominam as espécies de razão atômica $\text{Cl}/\text{Pt} = 6$; de $\text{pH} = 2,8$ até $3,8$ têm-se espécies de razão atômica $\text{Cl}/\text{Pt} = 5$; de $\text{pH} = 3,8$ até $8,3$ têm-se espécies de razão atômica $\text{Cl}/\text{Pt} = 4$; e para $\text{pH} > 8,3$ apresentam-se predominantemente espécies $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ (Figura 1.4).

Tabela 1.1 Neutralização de soluções aquosas de H_2PtCl_6 (0,005 M, 150 ml) com 1 M NaOH

VOLUME DA SOLUÇÃO (cm^3)	CONCENTRAÇÕES		pH	RAZÃO ATÔMICA Na/Pt
	H_2PtCl_6 ($\text{M} \times 10^{-3}$)	NaOH ($\text{M} \times 10^{-3}$)		
150,00	5,00	-	2,20	-
150,20	4,99	1,33	2,20	0,27
150,40	4,99	2,66	2,20	0,53
150,60	4,98	3,98	2,30	0,80
150,80	4,97	5,31	2,40	1,07
151,00	4,97	6,62	2,50	1,33
151,20	4,96	7,94	2,70	1,60
151,40	4,95	9,25	3,00	1,87
151,60	4,95	10,55	4,00	2,13
151,80	4,94	11,86	5,00	2,40
152,00	4,93	13,16	8,80	2,67

Fonte: OLSBYE *et al.* (1997).

SHELIMOV *et al.* (1999) encontraram que as soluções ácidas fortes ($\text{pH} \leq 2$) são estáveis e não muda o pH a temperatura ambiente. No entanto, as soluções menos ácidas tendem a diminuir o valor do pH com o tempo, possivelmente, devido a uma taxa inicial alta de hidrólise, que com o tempo diminui até atingir o equilíbrio químico.

Em cada linha da Tabela 1.1 as concentrações molares de H_2PtCl_6 e NaOH são expressas em função da razão atômica Na/Pt. Na neutralização de soluções aquosas de H_2PtCl_6 com NaOH (150 ml de solução 0,005 M H_2PtCl_6 com solução 1M NaOH) pode-se observar que, para valores de Na/Pt < 1 o pH das soluções aquosas de H_2PtCl_6 apresenta pouca variação ($\text{pH} \leq 2,2$). Para valores de Na/Pt entre 1 e 3 a mudança do pH das soluções de H_2PtCl_6 é significativa, variando de 2 até 9. Quando é utilizado HCl ou NaOH para ajustar o pH das soluções de H_2PtCl_6 , o valor inicial de pH tende a aumentar com o tempo até atingir o equilíbrio químico (MANG *et al.*, 1993). Isto é, devido a sua pequena taxa inicial de hidrólise e à formação lenta de espécies complexas de Pt^{4+} em presença de um eletrólito.

Em suma, pode-se concluir que a natureza das soluções aquosas de ácido H_2PtCl_6 depende de dois fatores: a concentração do ácido hexacloroplatínico e do pH da solução

preparada, dando lugar à formação de diferentes espécies complexas $[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{-(n-4)}$ em pH baixos e $[\text{PtCl}_n(\text{OH})_{6-n}]^-$ em pH altos.

1.2 Preparação de Catalisadores

A fabricação dos catalisadores metálicos suportados apresenta três etapas principais: a incorporação do precursor metálico ao suporte, secagem e ativação. Essa última etapa pode ser feita por redução do sólido ou por calcinação seguida de redução. Em cada etapa, vários fatores podem alterar as propriedades estruturais e catalíticas dos sólidos e não existe uma norma para a escolha dos parâmetros de preparação. Além disso, as informações obtidas na literatura, em relação aos parâmetros utilizados na preparação de catalisadores, geralmente são escassas e incompletas. Por exemplo, na Tabela 1.2. são mostrados alguns parâmetros comumente utilizados na preparação de catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por impregnação até umidade incipiente, a partir de soluções aquosas do ácido H_2PtCl_6 . A seguir, é descrita cada uma das etapas de preparação dos sólidos.

1.2.1 Incorporação do Metal ao Suporte

A quantidade de Pt sobre γ -alumina a partir de soluções aquosas de ácido H_2PtCl_6 em uma etapa, sem ataque significativo ao suporte, difere bastante segundo vários autores. Na maioria de trabalhos reportados na literatura têm-se preparado catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos que variam de 0,2 até 10% Pt p/p (COROLLEUR *et al.*, 1972; GUCZI *et al.*, 1994; CHE *et al.*, 1997). Catalisadores metálicos suportados com teores maiores de Pt podem requerer outras técnicas que não serão abordadas neste trabalho.

Catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comumente, são preparados por três técnicas: (i) *impregnação úmida*, que consiste em colocar um suporte, apresentando um volume total de poros V_p , previamente saturado com água, dentro de um volume V de uma solução contendo o precursor selecionado ($V \gg V_p$). O soluto é transferido ao interior dos poros unicamente por difusão. O tempo para se atingir o equilíbrio na interface sólido-líquido é de vários minutos ou até horas, devido aos valores pequenos dos coeficientes de difusão do soluto na fase líquida. Este processo pode ser representado pela seguinte equação:

Tabela 1.2 Parâmetros comumente utilizados na preparação de catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ por impregnação até umidade incipiente com H₂PtCl₆

TEOR METÁLICO (% Pt p/p)	SUPORTE : γ -Al ₂ O ₃							IMPREG. T _I (K)	SECAGEM T _S (K) / t (h) / atm	CALCINAÇÃO T _C (K) / t (h) / gás / cm ³ min ⁻¹	REDUÇÃO T _R (K) / t (h) / gás / cm ³ min ⁻¹	REF.
	S _{BET} (m ² g ⁻¹) / V _p (cm ³ g ⁻¹) / T _C (K) / t (h) / atm.											
1	190 / - / - / - / -							-	T _{amb} / 24 / -	623 / 16 / ar / -	623 / - / - / -	(1)
3	195 / 0,5 / 823 / - / -							-	423 / 1 / -	623 / 4 / ar / -	- / - / - / -	(2)
5	- / 0,53 / 776 / 3,5/ O ₂							-	353 / 10 / vácuo	673 / 2 / O ₂ / 100	725 / 2 / H ₂ / 60	(3)
0,5; 1; 3	196 / 0,54 / - / - / -							313	393 / 16 / -	773 / 4 / ar / -	573 / 3 / H ₂ / -	(4)
1	200 / 0,6 / - / - / -							-	393 / 10 / ar	- / - / - / -	573 e 723 / 4 / - / -	(5)
1	175 / - / - / - / -							-	298 / 10 / -	773 / 3 / ar / -	673 / 2 / H ₂ / -	(6)

Sendo: T_{amb}, temperatura ambiente; T_C, temperatura de calcinação; T_I, temperatura de impregnação; T_R, temperatura de redução; T_S, temperatura de secagem; S_{BET}, área específica BET; V_p, volume de poro.

Referências Bibliográficas: (1) McMILLAN e AGRAWAL (1988); (2) SUBRAMANIAN e SCHAWRZ (1990); (3) RIVERA *et al.* (1992); (4) GUTIÉRREZ *et al.* (1993); (5) KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995); (6) FERREIRA *et al.* (1997).

$$t_d = \frac{R_o^2 (1+\phi) \tau}{D_L \zeta} \quad (1.12)$$

sendo: t_d , tempo de impregnação por difusão (s); R_o , radio médio das partículas do suporte (cm); ϕ , parâmetro da interação componente-suporte na solução precursora; τ , coeficiente de tortuosidade de poro; D_L , coeficiente de difusão do soluto na fase líquida ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); ζ , porosidade específica do suporte (NEIMARK *et al.*, 1985). Segundo LEE e ARIS (1985) e PAPAGEORGION *et al.* (1996) em processos de adsorção de ácido hexacloroplatínico e ácido cítrico, a mudança relativa das concentrações na solução impregnante é pequena após 60 minutos. Por outro lado, dependendo do tempo utilizado no processo de impregnação úmida e das concentrações do precursor metálico (e.g. H_2PtCl_6) e se houver do componente de adsorção competitiva (e.g. ácido cítrico, HCl) podem-se obter diferentes macro-distribuições da fase ativa no interior das pastilhas do suporte (Figura 1.5).

(ii) *impregnação a seco*, conhecida também como impregnação capilar. Neste caso o suporte com volume total de poros V_p , previamente seco, é colocado em um volume V de uma solução contendo o precursor da fase ativa ($V \gg V_p$). O soluto é transferido ao interior dos poros por ação capilar ou adsorção e por difusão. O tempo despendido para o preenchimento do V_p do suporte e da ordem de segundos o até minutos. No entanto, o tempo para se atingir o equilíbrio na interface sólido-líquido pode ser de vários minutos ou até horas, semelhante à impregnação úmida. O tempo de preenchimento do V_p do suporte pode ser calculado pela Lei de Poiseville:

$$t_c = \frac{8 \mu R_o^2}{r_p \gamma \cos \theta} \quad (1.13)$$

sendo: t_c , tempo de preenchimento capilar (s); μ , viscosidade do líquido (poise); r_p , rádio médio dos poros do suporte (cm); γ , tensão superficial do líquido (dinas.cm^{-1}), θ , ângulo de umedecimento (graus) (NEMARK *et al.*, 1981). Por exemplo, LEE e ARIS (1985) observaram experimentalmente que na impregnação a seco de diferentes soluções aquosas multicomponentes de H_2PtCl_6 , $1,80 \times 10^{-2} \text{M}$, e ácido acético, $3,32 \times 10^{-1} \text{M}$, em pastilhas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\phi = 0,4 \text{ cm}$, $S_{\text{BET}} = 100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, $V_p = 0,6 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ e $r_p \leq 10 \text{ nm}$) os tempos de

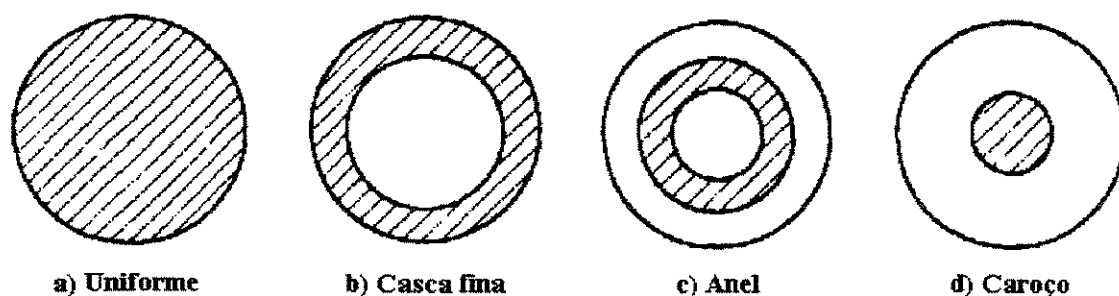


Figura 1.5 Diferentes tipos de distribuição da fase ativa no interior das partículas do suporte (LEE e ARIS, 1985)

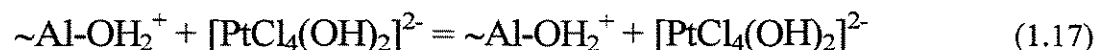
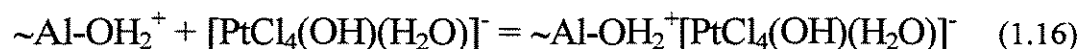
impregnação capilar foram menores a 25 segundos. O perfil de distribuição do precursor metálico, semelhante à impregnação úmida, dependerá do tempo utilizado no processo de impregnação e das concentrações dos componentes da solução precursora. Segundo NEIMARK *et al.* (1981) a impregnação a seco acelera a preparação de catalisadores suportados e apresenta uma distribuição do precursor metálico mais uniforme.

(iii) *impregnação até umidade incipiente*, que consiste em colocar em contato um volume V da solução precursora com um suporte de volume total de poros V_p previamente seco. Em quase todos os casos $V = V_p$, tal que no final da operação a solução impregnante não exceda o volume de poro (CHE *et al.*, 1997). O tempo de preenchimento dos poros do suporte pode ser estimado a partir da Equação 1.13. O perfil de distribuição do precursor metálico, após impregnação, dependerá da velocidade de difusão e adsorção do soluto nas paredes dos poros e da velocidade de evaporação da fase líquida da solução impregnante na boca do poro do suporte. Os catalisadores industriais são predominantemente obtidos por técnicas que são mais bem comparadas com a técnica de impregnação até umidade incipiente (MANG *et al.*, 1993)

A distribuição do componente ativo também depende da temperatura do processo de impregnação. MARTIN *et al.* (1987) sugeriram que com o aumento da temperatura durante incorporação do precursor metálico ao suporte, a tensão superficial e a viscosidade da solução precursora (resistências difusionais) são diminuídas favorecendo a taxa de penetração da solução impregnante nos poros do suporte óxido. Por exemplo, como resultado da impregnação até umidade incipiente de soluções aquosas de H_2PtCl_6 a 278 K,

em pastilhas cilíndricas de sílica (1,5 mm L × 2,5 mm ϕ), a fase ativa é preferentemente localizada na superfície externa da pastilha do suporte. No entanto, nas amostras preparadas a 373 K a Pt é localizada mais para o interior do grão do suporte.

Segundo MANG *et al.* (1993) e SHELIMOV *et al.* (1999) a distribuição do precursor metálico obtido durante a impregnação é determinada pela força de adsorção das espécies precursoras sobre a superfície do suporte, pelo pH da solução e pela presença de adsorbatos competitivos. Quando a alumina é colocada em contato com uma solução aquosa de H_2PtCl_6 com $\text{pH} < 8$ (ponto isoeletrico da alumina) a superfície é carregada positivamente por protonação (reação 1.3) podendo acontecer “adsorção eletrostática” dos complexos aniônicos da Pt:



Segundo SHELIMOV *et al.* (1999) pode acontecer a fixação da Pt sobre alumina por “troca aniônica”, que consiste na troca de grupos OH da superfície do suporte com complexos $[\text{PtCl}_6]^{2-}$:



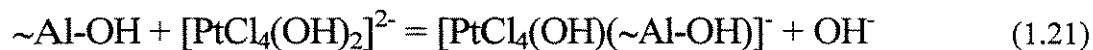
Outro processo considerado é a “troca de ligante”. Consiste em substituir uma ou duas ligações na esfera de coordenação da Pt por grupos OH da alumina:



Segundo MARTENS e PRINS (1989), a troca de ligante pode acontecer por desprotonação dos grupos OH da superfície de alumina:



Segundo MANG *et al.* (1993) para pH entre 4 e 7 a troca ligante pode acontecer com grupos superficiais $\sim\text{Al-OH}$ e $\sim\text{Al-O}^-$:



MANG *et al.* (1993) sugeriram que em catalisadores preparados por técnicas de impregnação até umidade incipiente a adsorção do precursor sobre a superfície do suporte óxido é feita por “troca de ligante”, com a distribuição preferencial do precursor sobre a superfície externa do grão do suporte.

O pH das soluções precursoras geralmente é ajustado pela adição de HCl ou NaOH. SMIRNOVA *et al.* (1990) observaram que na adsorção de H_2PtCl_6 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em ausência de adsorvatos competitivos o metal é concentrado predominantemente em poros grandes com $\phi_p > 20$ nm. A introdução de íons Cl^- dirige a concentração da Pt aos mesoporos e aumenta a quantidade de metal nos poros com $\phi_p < 8$ nm. Apresentando, os complexos do precursor metálico, uma distribuição uniforme nos poros do grão do suporte.

A presença de íons Na^+ influencia nas propriedades ácidas do suporte, diminuindo o número e a energia potencial de adsorção dos sítios ácidos de Lewis. Isto é, com aumento da concentração de íons Na^+ diminui a adsorção dos complexos do precursor metálico. Por exemplo, MANG *et al.* (1993) utilizando a técnica de impregnação úmida em condições de equilíbrio, observaram que, a quantidade de Pt adsorvida depende do pH da solução de H_2PtCl_6 , passando por um máximo para pH entre 3,5 e 4. Para $\text{pH} < 4$ o mecanismo de adsorção dominante é a “adsorção eletrostática” segundo os mecanismos mostrados nas reações 1.14 até 1.17. A diminuição da Pt adsorvida a $\text{pH} < 4$ é devida à adsorção competitiva dos íons Cl^- sobre os sítios ácidos de Lewis (Al^{3+}). Para valores de $\text{pH} > 4$, o mecanismo de adsorção predominante é o “intercâmbio ligante” e a adsorção da

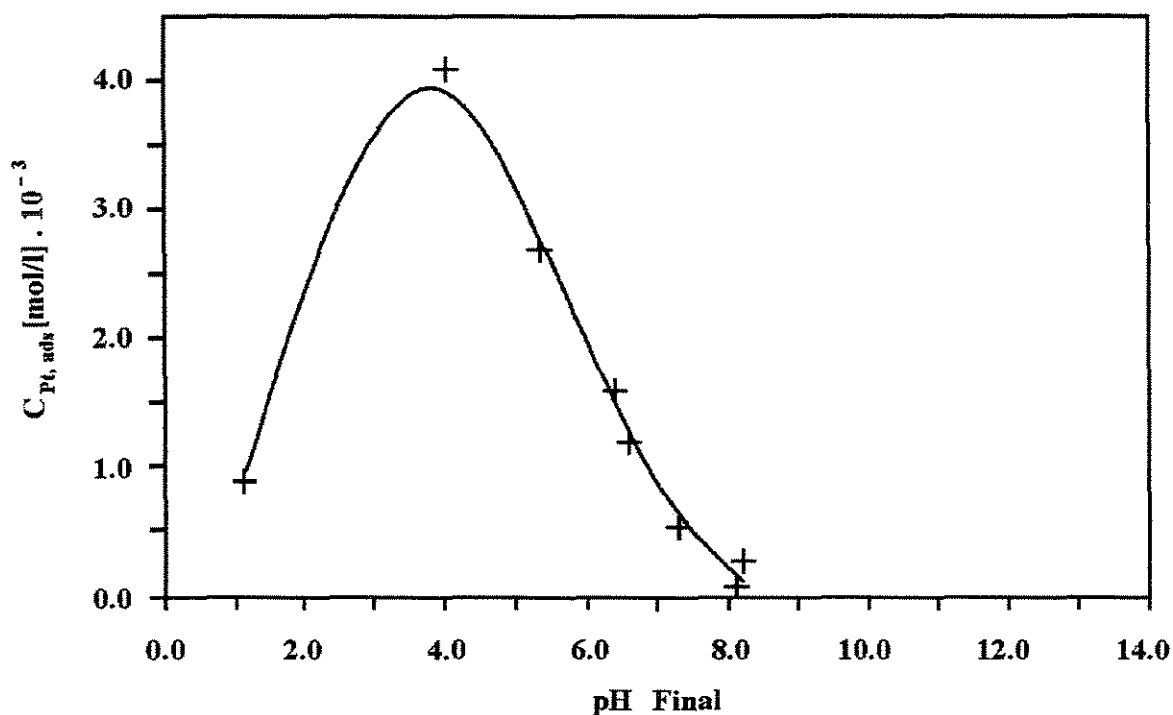


Figura 1.6 Adsorção de Pt sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imersa em soluções aquosas de H_2PtCl_6 em função do pH ajustado com HCl ou NaOH (MANG *et al.*, 1993)

platina diminui à medida que o pH se aproxima ao ponto isoeletrico da alumina. Para valores de $\text{pH} > 8,2$ a Pt não mais é adsorvida, pela perda total da acidez do suporte (Figura 1,6).

Em síntese, o perfil de distribuição do metal no suporte depende da técnica de impregnação utilizada, da natureza do suporte, do precursor da fase ativa, do pH da solução de impregnação, do tempo despendido durante a impregnação e da temperatura em que ela é efetuada. O íon hexacloroplatínico $[\text{PtCl}_6]^-$ tende a modificar a sua esfera de coordenação em meio ácido ou neutro devido a varias reações de hidrólise podendo modificar a sua carga e afinidade com o suporte. A natureza da adsorção do ácido H_2PtCl_6 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pelo método de impregnação até umidade incipiente ocorre preferencialmente por troca de ligante, distribuindo-se sobre a superfície externa do grão do suporte óxido. Adicionando íons Cl^- a distribuição das espécies precursoras da fase ativa é mais uniforme através do grão do suporte.

1.2.2 Secagem

A secagem consiste na remoção da fase líquida da solução impregnante dos poros do suporte. Na etapa de secagem ocorre a cristalização do precursor dentro dos poros do suporte por supersaturação da solução, geralmente durante a evaporação (LE PAGE, 1978).

Segundo LEE e ARIS (1985) a secagem dos catalisadores impregnados é feita na faixa de 320 K até 500 K e o mecanismo de secagem inicia-se com o preaquecimento do suporte umedecido até atingir uma temperatura constante na sua superfície, conhecida como temperatura de pseudo-bulbo-úmido. Nesta etapa, o líquido da solução precursora da fase ativa, presente no interior dos poros do suporte é extraído por forças capilares até próximo da superfície externa do grão do suporte, onde é vaporizado a uma taxa constante. Portanto, o precursor ativo é depositado na região onde o solvente da solução precursora é evaporado (GEUS e VAN DILLEN, 1997). Como a capilaridade é inversamente proporcional ao tamanho do poro, o líquido flui dos poros maiores aos poros menores. Em seguida, o líquido dos poros próximo à superfície progressivamente evapora ao mesmo tempo em que a temperatura do sólido aumenta do exterior para o interior do grão, vaporizando o líquido do interior do sólido onde a difusão de vapor comporta-se comparável ao fluxo capilar de um líquido. Finalmente, a superfície externa é completamente seca e a temperatura do sólido atinge a temperatura do meio. Nesta etapa é vaporizada a umidade residual localizada nos interstícios dos poros (Figura 1.7).

FENOLONOV *et al.* (1979) e KOMIYAMA *et al.* (1980 e 1985) observaram que durante a etapa de secagem a baixas taxas de aquecimento (100 K.h^{-1}) e quanto mais estreitos são os poros do suporte, o precursor metálico é geralmente depositado na periferia do grão do suporte ou na boca de poro. Ao contrario, uma secagem com taxa de aquecimento de 600 K.h^{-1} é suficientemente rápida para favorecer a evaporação do solvente no interior do grão do suporte sem que haja uma redistribuição do precursor metálico. Neste último caso, o perfil da distribuição da fase ativa é mais uniforme na superfície do suporte.

Várias espécies foram identificadas na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a impregnação com solução aquosa de H_2PtCl_6 seguida de secagem abaixo de 400 K.

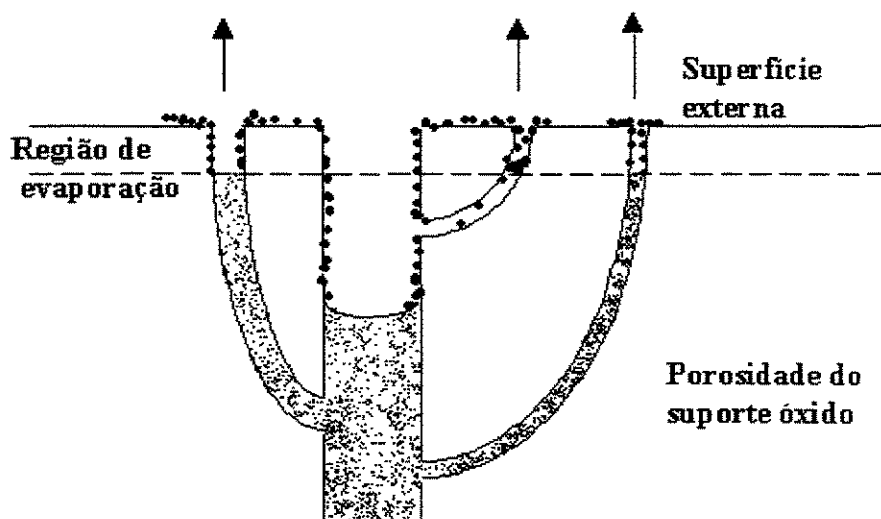


Figura 1.7 Possível mecanismo de secagem (KOMIYAMA *et al.*, 1980)

SANTACESARIA *et al.* (1977a) e MARTENS e PRINS (1989) sugeriram a formação das espécies $[\sim\text{Al}(\text{O}-\text{Al}-\text{PtCl}_6)-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})\sim]$ e $[\text{=Al}-\text{O}-\text{PtCl}_5]^-$, respectivamente, na superfície do suporte. Em estudos mais recentes complexos adsorvidos de $[\text{PtCl}_6]^-$ foram identificados por espectroscopia de UV-Vis (MANG *et al.*, 1993) e de $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{(6-n)}(\text{H}_2\text{O})_n$ e $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{(6-n)}(\text{OH})_n$ onde $n = 1$ ou 2 por NMR (SHELIMOV *et al.*, 1999).

Quando as amostras são secadas a temperaturas maiores que 400 K os precursores da Pt preparados a partir do ácido H_2PtCl_6 podem sofrer uma redução parcial por perda de moléculas de HCl (SUBRAMANIAN e SCHAWRZ, 1991). Assim:



resultando na formação de espécies PtCl_4 que interagem fracamente com a superfície do suporte.

Em síntese, na preparação de catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de soluções aquosas de H_2PtCl_6 , após impregnação seguida de secagem, sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são formadas espécies do tipo $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{(6-n)}(\text{H}_2\text{O})_n]$ e $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{(6-n)}(\text{OH})_n]$. As condições de secagem utilizadas influenciam o perfil de distribuição da fase precursora na superfície do suporte. Assim, a baixas taxas de aquecimento o precursor metálico é geralmente

depositado na periferia do grão do suporte. Os fatores de controle mais comumente considerados na etapa de secagem são: taxa de aquecimento, temperatura, tempo e tipo de secagem (e.g., em fluxo de ar, em ar estático, em vácuo, etc.).

1.2.3 Ativação

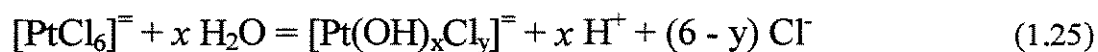
A ativação do precursor metálico consiste na sua transformação à fase ativa. A fase ativa dos catalisadores metálicos suportados é constituída de pequenas partículas metálicas dispersas na superfície do suporte que pode ser formada por redução após calcinação do sal precursor ou por redução direta. As condições de operação tais como a taxa de aquecimento, temperatura, tempo, natureza e fluxo do gás oxidante ou redutor, presença de vapor de água, etc. podem ter grande influência sobre as propriedades dos catalisadores. A seguir, são descritas as etapas de calcinação e redução.

1.2.3.1 Calcinação

Freqüentemente, a calcinação é feita em ar ou oxigênio, acontecendo as seguintes transformações: (i) formação de complexos óxidos do metal pela decomposição do precursor metálico e subsequente formação de ligações entre os óxidos e o suporte; (ii) remoção de alguns elementos introduzidos durante a preparação pela formação de compostos voláteis (e.g., SO_2 , NO_2 , CO_2); e (iii) sinterização de partículas metálicas, procedentes da decomposição de óxidos metálicos a altas temperaturas de calcinação (CHE e BENNETT, 1989).

Conseqüentemente, a calcinação pode ter um efeito pronunciado na redutibilidade, fração de átomos metálicos expostos e distribuição da fase ativa nos catalisadores metálicos suportados. GUTIÉRREZ *et al.* (1993) sugeriram que é conveniente calcinar os catalisadores Pt/ γ - Al_2O_3 entre 720 - 770K antes da etapa de redução para obter alta fração de átomos metálicos expostos. Duas principais razões são aludidas: (i) a decomposição dos complexos da platina sobre o suporte acontece mais lentamente quando são aquecidos em presença de ar que em hidrogênio; e (ii) a umidade presente no precursor é eliminada antes da redução. A presença de umidade durante a etapa de redução causa um importante decréscimo na fração de átomos metálicos expostos.

Na preparação de catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃, LIESKE *et al.* (1983) e LIETZ *et al.* (1983) sugeriram que as espécies complexas [PtCl₆]⁻ são transformadas em novas espécies do tipo [Pt^{IV}(OH)_xCl_y], onde *x* e *y* representam diferentes quantidade de ligantes, quando as amostras são secadas e posteriormente calcinadas próximo a 573 K. Por exemplo, podem formar-se espécies [Pt^{IV}(OH)_xCl_y], onde *x* + *y* = 6, por troca de ligante de íons Cl⁻ das espécies [PtCl₆]⁻ com grupos OH⁻ do suporte:



Através de estudos EXAFS, BORGNA *et al.* (1999) observaram que durante a calcinação a ca. 773K, as espécies formadas sobre a superfície do suporte, predominantemente são do tipo [Pt^{IV}(OH)₄Cl₂]⁻.

LIESKE *et al.* (1983) e LIETZ *et al.* (1983) sugeriram que a temperaturas superiores a 773 K, as espécies [Pt^{IV}(OH)_xCl_y] são transformadas em [Pt^{IV}O_xCl_y] por desidratação incorporando a transformação dos ligantes OH⁻ em O²⁻:



Segundo BORGNA *et al.* (1999), além da desidratação das espécies [Pt^{IV}(OH)_xCl_y], existe uma remoção parcial de íons Cl⁻, ocasionando uma progressiva formação de compostos oxiclорados sem uma estequiometria nem ordem definidas. Finalmente, este processo dá lugar à formação de partículas metálicas por sinterização. Isto é, as espécies metálicas rapidamente migram sobre a superfície da alumina e, via nucleação ou colisão formam cristais metálicos de Pt. Após calcinação a altas temperaturas (>773K) as partículas metálicas formadas por sinterização, são cobertas por camadas estáveis e bem definidas de espécies octaédricas PtO₆, localizando-se o cloro residual entre estas últimas espécies. Segundo LIETZ *et al.* (1983) a sinterização das partículas metálicas, durante a calcinação, é mais apreciável a temperaturas superiores a 973K.

Outro fator importante é o tempo de calcinação, longo tempo de calcinação ocasiona a sinterização das partículas metálicas. Assim, em catalisadores de 1%Pt/ γ -Al₂O₃ calcinados por tempo superior a 10 horas, entre 673 K e 1073K, McMILLAN e

AGRAWAL (1988) e MARÉCOT *et al.* (1994) obtiveram baixas frações de átomos metálicos expostos (< 35%).

Em relação a influência dos íons Na^+ , SCOKART *et al.* (1981) e MOHAMMED *et al.* (1993) mostraram que, altas temperaturas de calcinação (> 773 K) podem alterar as propriedades superficiais do suporte diminuindo a sua área específica e tamanho de poro pela formação de diferentes fases. A primeira fase acontece, geralmente, a baixas concentrações de álcali (< 0,5% íons Na^+ p/p) e a segunda a altas concentrações de álcali (>1,0% íons Na^+ p/p). Segundo XIAO e DERBY os íons Na^+ reagem diretamente com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na faixa de temperaturas de 1123 K - 1473 K, formando sobre a superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ compostos Na_2O ou $\text{Na}_2\text{O}[\text{Al}_2\text{O}_3]_x$. Nesta faixa de temperaturas é possível a perda de Na por evaporação.

Portanto, pode-se dizer que a etapa de calcinação na preparação de catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é importante, devida ao fato de que aumenta a fração de átomos metálicos expostos da fase ativa sobre a superfície do suporte. Para temperaturas inferiores a 573 K, a decomposição dos complexos de Pt sobre o suporte é pequena podendo causar diminuição na fração de átomos metálicos expostos durante a redução. A temperaturas acima de 773 K, pode resultar em uma forte interação do precursor metálico com o suporte óxido formando espécies oxidas dificilmente redutíveis e de baixa mobilidade. Em relação à presença de íons Cl^- e Na^+ , durante a etapa de calcinação, os íons Cl^- , são parcialmente removidos e os íons Na^+ , tendem a alterar as propriedades superficiais do suporte.

1.2.3.2 Redução

Normalmente, a última etapa na preparação de catalisadores metálicos suportados é a redução, a qual consiste na transformação do precursor catalítico oxidado na fase metálica reduzida por aquecimento em presença de um gás redutor, geralmente o H_2 . Dois fatores devem ser considerados: (i) o estado de dispersão da fase metálica sobre a superfície do suporte; e (ii) a interação da fase metálica com o suporte (DELMON, 1997).

Segundo MALET *et al.* (1989), os perfis de TPR de catalisadores 0,3% $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinados a 773 K por 3 h (após diferentes pré-tratamentos térmicos em He) apresentam

duas etapas definidas de consumo de H_2 : a primeira, caracterizada pelo pico de consumo de H_2 em ca. 573 K que corresponde à taxa máxima de redução do precursor metálico e a segunda, ca. 703 K, que corresponde às partículas metálicas que interagem fortemente com o suporte. Estudos posteriores feitos por FERREIRA *et al.* (1997) e BORGNA *et al.* (1999), indicam que o último pico de consumo de hidrogênio nos perfis TPR (ca. 650 K) na realidade correspondem à forte quimissorção de H_2 sobre as partículas metálicas. Isto permite sugerir que as espécies óxidas de Pt são reduzidas a temperaturas menores de 573 K.

A estrutura da partícula metálica de Pt dispersa sobre $\gamma-Al_2O_3$ difere com a temperatura de redução. Por exemplo, KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995), VAARKAMP *et al.* (1996) e HAYEK *et al.* (1997), empregando a técnica de análise EXAFS, sugeriram que para catalisadores 1% Pt/ $\gamma-Al_2O_3$, secados a 393K e reduzidos a 573K, as partículas metálicas apresentam uma morfologia tridimensional semiesférica, constituídas em média de 11 átomos metálicos com distâncias interatômicas das espécies Pt-Pt de 276 ± 1 pm (NC = 4,8). Além disso, na interação metal-suporte, as distâncias interatômicas das espécies Pt-O foi de 266 ± 1 pm (NC=1,2). Após redução a 723 K foi observado um achatamento das partículas metálicas semiesféricas, na forma de placas, com uma orientação preferencial do plano (100), apresentando uma diminuição das distâncias interatômicas Pt-Pt e Pt-O de 1,4% e 15,4% com números de coordenação 3,8 e 1,5 respectivamente. Os mesmos autores sugeriram que, após redução a 573 K as partículas semiesféricas de Pt são separadas da alumina por uma monocamada de hidrogênio (Figura 1.8). Este hidrogênio é removido da interface a altas temperaturas de redução (> 723 K) modificando a morfologia das partículas da Pt, colocando-as em direto contato com os átomos de oxigênio do suporte, apresentando uma diminuição no tamanho das partículas metálicas, no número de coordenação (4,8 até 3,8) e na capacidade de quimissorção de H_2 [H/Pt: 1,48 (573 K) até 1,18 (723 K)]. Finalmente, o número de coordenação das espécies Pt-O aumenta de 1,2 a 1,5 com o aumento da temperatura de redução, permitindo maior contato entre os átomos de Pt e os átomos de oxigênio do suporte.



Figura 1.8 Representação esquemática da estrutura das partículas de Pt e interface metal-suporte a 573 K (esquerda) e 723 K (direita) segundo VAARKAMP *et al.* (1996)

KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995) observaram que a densidade eletrônica das partículas da Pt é afetada pela temperatura de redução. A baixas temperaturas de redução (573 K) pequenas partículas de Pt são ricas em elétrons, apresentando 8,6% menos buracos nas bandas-d em relação à Pt metálica. A alta temperatura de redução (723 K), as partículas de Pt tornam-se ligeiramente elétron-deficiente, apresentando 0,6% mais buracos nas bandas-d com relação à Pt metálica.

Na literatura o tamanho médio das partículas metálicas obtidas, geralmente, oscila entre 0,5 e 5 nm (BASSET *et al.*, 1975). Segundo MOSS (1967), uma partícula metálica de ca. 1 nm contém 38 átomos, dos quais 31 são expostos ($F_{Pt} \approx 0,82$). Dos cálculos de CHE e BENNETT (1989), uma partícula de 2 nm ($F_{Pt} \approx 0,50$) é formada por ca. 400 átomos e de 5nm ($F_{Pt} \approx 0,2$) pode conter entre 3000 e 6000 átomos de metal. Assim, as observações de KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995) podem não ser muito significativas com o aumento do tamanho médio das partículas metálicas. No entanto, estudos posteriores de ZHANG e BEARD (1999) observaram que, partículas de Pt de ca. 1,5 nm apresentam uma forma semi-esférica e apresentam um caráter elétron-deficiente, devido a: (i) forte interação com os sítios ácidos de Lewis, formando uma estrutura local estável, $[Pt_n^+Al(O)_3]$; e (ii) ao caráter eletrônico intrínseco das pequenas partículas metálicas. Isto permite sugerir que a formação das espécies $[Pt_n^+Al(O)_3]$ ocasiona um forte ancoramento das partículas pequenas na superfície do suporte, $\gamma-Al_2O_3$.

Segundo CHU e RUCKENSTEIN (1978) nos catalisadores metálicos suportados, o aumento do tamanho ou sinterização das partículas metálicas cristalinas durante os processos de ativação térmica e catalítica, ocorre pela migração e colisão das partículas metálicas dispersadas sobre a superfície do suporte. Embora as partículas metálicas maiores apresentem baixa mobilidade, o aumento do tamanho destas partículas metálicas cristalinas

pode acontecer pela migração de outras partículas metálicas pequenas que colidirem com aquelas de maior tamanho. Por exemplo, os mesmos autores observaram utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que, durante o aquecimento de catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ a 850°C em H₂ por 1 h, partículas metálicas de 1 até 10 nm podem migrar sobre a superfície do suporte óxido até uma distância de 23 nm.

A sinterização das partículas metálicas pode ser promovida por diferentes fatores: (i) segundo GUTIERREZ *et al.* (1993) o aumento do teor metálico produz uma diminuição na fração de átomos metálicos expostos; (ii) em amostras expostas a temperaturas acima de 800 K a mobilidade das partículas metálicas aumenta (KNOZINGER e TAGLAUER, 1997); e (iii) durante a etapa de redução a presença de vapor de H₂O é difícil de ser evitada mesmo com H₂ de alta pureza, pois a H₂O é um produto da redução. Deste modo, em reduções acima de 773 K o H₂ reage com o O₂ proveniente das espécies óxidas de Pt obtidas durante a calcinação formando H₂O entre as partículas de Pt e favorecendo a sua migração. Por outro lado a água favorece a oxidação das partículas metálicas, gerando ciclos de oxidação-redução que aumentam a mobilidade das partículas metálicas (CHU e RUCKENSTEIN, 1978). Portanto, para a remoção de H₂O, o controle da velocidade de fluxo de H₂ é importante (COROLLEUR *et al.*, 1972; CHU RUCKENSTEIN, 1978; RICHARDSON, 1992).

Em relação à presença de cloro residual, em catalisadores 4%Pt/ γ -Al₂O₃ (300 m²g⁻¹) preparados a partir de H₂PtCl₆ e após redução (773 K), BASSET *et al.* (1975) observaram que a concentração máxima de íons cloro é de ca. 1 Cl⁻ nm⁻² na superfície da alumina (0,05% Cl⁻ p/p). Esta quantidade de íons Cl⁻, não apresenta efeito significativo sobre as propriedades estruturais da fase ativa. No entanto, em catalisadores preparados com altos teores metálicos (> 4% Pt p/p) ou quando o teor de Cl⁻ (% p/p) é maior ao teor de metal (% p/p) existe a probabilidade de formar espécies Pt-O-Al-O-Cl que podem alterar as propriedades catalíticas dos sólidos. Por exemplo, em catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ (0,62% Pt p/p e 0,88% Cl p/p) calcinados (2% O₂/N₂, 30 min) a diferentes temperaturas (573 K, 673 K, 773 K e 803 K), os perfis de TPR mostraram três picos de consumo de H₂ (Figura 1.9)(BORGNA *et al.*, 1999). O primeiro pico (ca. 373 K) foi atribuído à redução das espécies PtO₂. O segundo pico (ca. 503 K) foi atribuído à redução das espécies

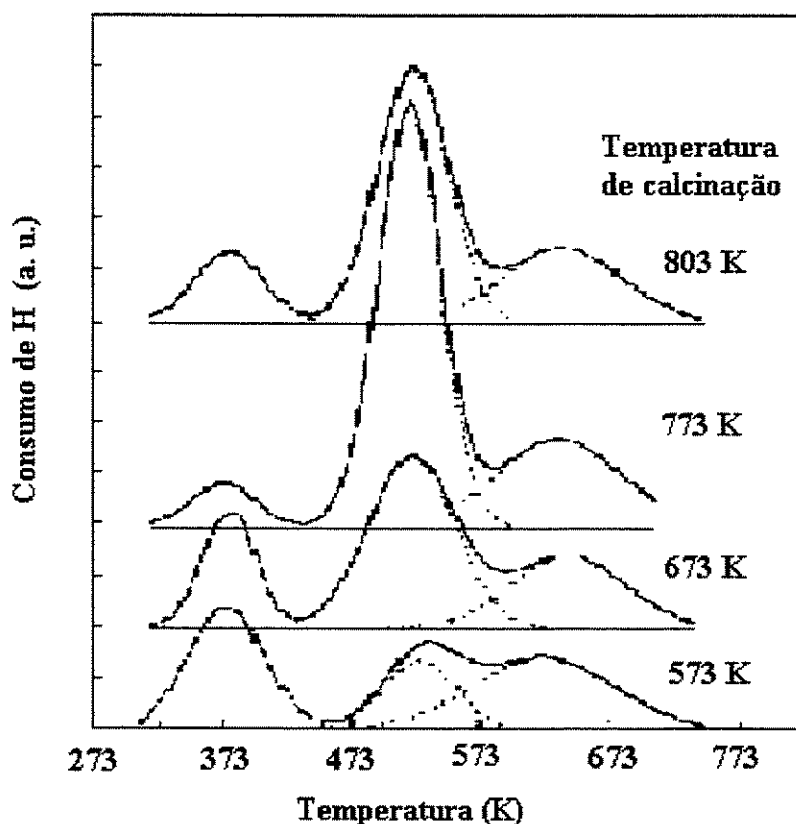


Figura 1.9 Perfis TPR de catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ (BORGNA *et al.*, 1999)

[Pt^{IV}(OH)_xCl_y]. O terceiro pico (ca. 633 K) foi atribuído à forte quimissorção de H₂ sobre as partículas metálicas.

Na Figura 1.9, pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação a concentração das espécies [Pt^{IV}(OH)_xCl_y] aumenta progressivamente até ca. 773 K, diminuindo significativamente próximo a 800 K. Em concordância com as observações de LIESKE *et al.* (1983) e LIETZ *et al.* (1983), pode-se sugerir que com aumento da temperatura de calcinação, é possível a formação de espécies oxiclорadas de Pt difíceis de reduzir. GUCZI *et al.* (1994) observaram também que o precursor H₂PtCl₆ secado a 423 K pode ser transformado em PtCl₄ (Equação 1.24). O PtCl₄ a alta temperatura de calcinação (>773 K) pode-se transformar em Pt(OAl)₄, esta espécie pelas sua forte ligação entre Pt e O⁻ do suporte não pode ser reduzida completamente ao estado de oxidação zero, conforme foi verificado por técnicas XPS pelos mesmos autores.

Um aumento da concentração dos íons Na^+ favorece a sinterização das partículas metálicas. Por exemplo, BURSIA *et al.* (1977) observaram em catalisadores 0,6 % Pt/ γ - Al_2O_3 contendo entre 0,02 e 0,40% Na (p/p), a área específica por grama de Pt diminuiu de 118 até 41 $\text{m}^2_{\text{g}_{\text{met}}^{-1}}$ apresentando um aumento no tamanho médio das partículas metálicas de 1,9 nm até 5,6 nm.

Em suma, pode-se concluir que a estrutura das partículas metálicas e a interação metal-suporte de catalisadores Pt/ γ - Al_2O_3 são estabelecidas durante a etapa de redução. A temperatura de redução é o fator mais importante de controle. As espécies óxidas de Pt são reduzidas a temperaturas inferiores a 570 K. A temperaturas acima de 800K a sinterização das partículas metálicas é alta. A fração de átomos metálicos expostos é maior em catalisadores reduzidos após calcinação que em aqueles reduzidos diretamente. As espécies oxiclорadas de Pt, após calcinação a ca. 770 K são difíceis de reduzir. A presença de íons Na^+ , favorece a sinterização das partículas metálicas.

1.2.4 Passivação

Consiste, na formação de uma camada de oxigênio quimissorvido sobre a superfície da partícula metálica. A finalidade da passivação é evitar uma forte oxidação, quando o sólido é exposto ao ar. Assim, os catalisadores podem ser manipulados com segurança. O processo de passivação do catalisador é feito após redução e resfriado até temperatura ambiente, sob fluxo de H_2 . No início, o H_2 remanescente é removido com fluxo de gás inerte. Em seguida, gás inerte misturado com baixas concentrações de oxigênio ($\leq 1\%$ v/v) é introduzido no sistema reacional, de tal modo que, a reação de oxidação exotérmica não cause regiões com pontos quentes no sólido. Os testes mostraram que as frações de átomos de metal expostos originais são mantidas (RICHARDSON, 1992).

1.3 Hidrogenação do Benzeno

Na reação de hidrogenação de benzeno, a redução do anel aromático pelo hidrogênio é possível, em condições favoráveis, na superfície de um catalisador muito ativo, e.g. na platina (ALLINGER *et al.*, 1978), de acordo a reação:



OSTROVSKII *et al.* (1991) observaram que a taxa de hidrogenação de benzeno, abaixo de 373 K, é de ordem zero em relação ao benzeno e de ordem fracionária (0,4 até 1,0) em relação ao H₂.

A natureza catalítica da platina suportada é devida a seus elétrons *d* de valência, que lhe conferem a grande facilidade de variação no número de oxidação podendo formar diferentes complexos ou compostos intermediários com inúmeros reagentes. Assim, o mecanismo de hidrogenação de benzeno sobre catalisadores metálicos suportados inicia-se com a adsorção não competitiva de hidrogênio e benzeno em equilíbrio sobre os mesmos sítios adjacentes (BASSET *et al.*, 1975; OSTROVSKII *et al.*, 1991) ou sobre sítios diferentes (LIN e VANNICE, 1993b) formando espécies complexas ativadas. Conseqüentemente, o hidrogênio procedente da fase gasosa ou adsorvido reversivelmente (KIPERMAN, 1986) ou das moléculas de hidrogênio ativadas por adsorção dissociativa (LIN e VANNICE, 1993b) é adicionado às moléculas de benzeno adsorvidas na superfície metálica formando diferentes espécies complexas aromáticas precursoras do cicloexadieno e cicloexeno, em sucessivas etapas elementares em quase-equilíbrio até obter uma espécie monoadsorvida do cicloexano que posteriormente é dessorvida da superfície metálica do catalisador (GERMAIN, 1969).

Em trabalhos anteriores, a adsorção de benzeno sobre óxidos foi observada (SAUNDER e HIGHTOWER, 1970 e SCURREL e KEMBALL, 1976) e o *spillover* de hidrogênio é conhecido (CONNER *et al.*, 1970), resultando conseqüentemente em um aumento da taxa de reação. Baseados nestas experiências, LIN e VANNICE (1993b) sugeriram que a taxa de reação observada nos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ é a soma de duas contribuições, da superfície metálica e do suporte.

A hidrogenação de benzeno é considerada uma reação insensível à estrutura dos catalisadores de Pt. Segundo LIN e VANNICE (1993a) a natureza da adsorção do benzeno sobre Pt(111), Pt(100) e Pt(110) geralmente é assumida como formada por ligações π entre o anel benzênico paralelo à superfície metálica e o metal. As ligações π são formadas pela transferência de elétrons do anel aromático para orbitais vazios *d* do metal. Superfícies de

partículas de Pt com diferentes orientações cristalográficas não apresentam diferenças nas suas coberturas de saturação bem como na estrutura das espécies de benzeno adsorvidas, segundo foram observadas por diversas técnicas espectroscópicas. Além disso, BASSET *et al.* (1975) observaram que a atividade por sítio de metal na hidrogenação de benzeno, não depende do precursor metálico utilizado na preparação dos catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ (e.g., H₂PtCl₆, Pt[NO₂]₂[NH₃]₂, Pt[NH₃]Cl₂), da fração de átomos metálicos expostos, da superfície da alumina (105 - 330 m²g⁻¹ _{γ -Al₂O₃}) nem do conteúdo residual de íons Cl⁻ (0 - 0,05% Cl⁻ p/p). Em relação à energia de ativação aparente BASSET *et al.* (1975) obtiveram valores de 40,6 ± 2,1 kJ/mol e sugeriram que independe do método de preparação utilizado. LIN e VANNICE (1993a) encontraram que a energia de ativação para a hidrogenação de benzeno em catalisadores de Pt, preparados sobre diferentes suportes óxidos (e.g., Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) são semelhantes, apresentando valores entre 41,9 e 54,4 kJ/mol.

No entanto, FLORES *et al.* (1992) observaram que a taxa de reação da hidrogenação de benzeno sobre catalisadores de Pt apresenta uma queda de 10 - 15% durante 2 horas de ensaio catalítico em fluxo contínuo. PEREIRA (1996) evidenciou experimentalmente que a desativação dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ obedecem a uma lei cinética de 2^a ordem.

Diversos fatores foram atribuídos à queda da taxa de reação. A partir de estudos de dessorção a temperatura programada (TPD), TSA e MUETTERTIES (1982) e CAMPBELL *et al.* (1989) observaram a formação de hidrogênio molecular a partir de benzeno quimissorvido sobre superfícies de Pt. Isto permite sugerir que o benzeno adsorvido sobre Pt pode formar espécies deficientes em H. Assim, LIN e VANNICE (1993a); GONZALES *et al.* (1994) e POONDI e VANNICE (1996) sugeriram que a desativação progressiva dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ na hidrogenação de benzeno deve-se à formação de uma camada muito fina de espécies carbonáceas deficientes em H ou complexos desidrogenados de benzeno, predominantemente grupos fenil (C₆H₅), sobre os sítios ativos metálicos. Por outro lado, BASSET *et al.* (1975); DELMON (1997) e RIBEIRO *et al.* (1997) sugeriram que efeitos denominados eletrônicos podem alterar as propriedades da quimissorção da Pt como função do tamanho das partículas metálicas na

faixa de 0,5 até 2 nm devido à sua maior interação com o suporte óxido. Isto é, quanto maior a interação metal-suporte existe a possibilidade da transferência de elétrons do metal para os átomos oxigênio do suporte, obtendo-se partículas metálicas de caráter elétron-deficiente, a onde, as espécies carbonáceas deficientes em H são fortemente adsorvidos (KONINGSBERGER e VAARKAMP, 1995)

Outro fator que pode alterar a taxa de reação é a presença de íons Cl^- e íons Na^+ . Segundo FLORES *et al.* (1992) em catalisadores de Pt com baixos teores de Cl^- residual ($\leq 0,3\%$ Cl^- p/p) a taxa de reação é semelhante a catalisadores livres de impurezas. No entanto, em catalisadores de Pt com altos teores de íons Cl^- ($\geq 1\%$ Cl^- p/p) a taxa de reação tende a diminuir, independente do tamanho das partículas metálicas, exceto para sólidos com baixas frações de átomos metálicos expostos ($F_{\text{Pt}} \leq 0,30$). Isto é devido a que os átomos de Cl tendem a se localizar preferencialmente na periferia das partículas de Pt na interface com o suporte, alterando assim as propriedades eletrônicas da superfície da fase ativa.

Em relação aos catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados com íons Na^+ , foi observado que a taxa de reação da hidrogenação de benzeno diminui significativamente devido à baixa área da fase ativa oferecida por este tipo de sólidos (BURSIAN *et al.*, 1977).

Em conclusão, a hidrogenação de benzeno sobre catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é considerada como uma reação insensível à estrutura da fase ativa, e.g., a taxa de giro e a energia de ativação são independentes da fração de átomos metálicos expostos, do tipo de precursor metálico, do conteúdo residual de íons Cl^- e da superfície da alumina. A desativação destes catalisadores é devida à formação de espécies complexas desidrogenadas de benzeno sobre a superfície metálica e segue uma cinética de 2ª ordem. A taxa de reação da hidrogenação de benzeno em catalisadores de Pt suportados é alterada em presença de altas concentrações de íons Cl^- e íons Na^+ .

CAPITULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

O propósito deste capítulo é descrever os materiais, processos e aparelhagem utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ e estabelecer os fatores de preparação a serem investigados e os métodos de planejamento experimental a serem utilizados.

2.1 Preparação dos Catalisadores

Neste trabalho, os catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ foram preparados pela técnica de impregnação até umidade incipiente, utilizando como precursor catalítico, soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico. Diferentes fatores de preparação foram variados com a finalidade de avaliar a sua influência nas propriedades finais dos catalisadores.

2.1.1 Suporte

Como suporte foi utilizado gama alumina (γ -Al₂O₃, Harshaw, de área BET 210 m²g⁻¹, volume de poro de 0,7 cm³g⁻¹, diâmetro médio de poros de 14 nm e sob forma de bastonetes cilíndricos de 3 mm de diâmetro com alturas variáveis de 3 a 4 mm). A γ -Al₂O₃ foi moída e peneirada em uma corrente de água destilada e deionizada para obter duas diferentes granulometrias do suporte: 28-48 mesh e 100-200 mesh que correspondem a tamanho médio do grão de 450 μ m e 110 μ m, respectivamente. A γ -Al₂O₃ foi secada a 400K durante 24 h e calcinada em ar estático a 800 K durante 4 h, em uma mufla (EDGCON-3P).

O volume específico do ponto úmido da γ -Al₂O₃, pretratado termicamente, foi determinada a duas temperaturas 300 K e 350 K, no dispositivo experimental de impregnação da Figura 2.1. Uma solução de nitrato de níquel (5M, coloração verde escura) foi adicionada gota a gota sobre a γ -Al₂O₃, até que a aparência externa dos grãos do suporte

tornarem úmidas de coloração esverdeadas. Os volumes de solução obtidos a 300K e 350K foram de $0,9 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$ e $1,1 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}^{-1}$, respectivamente. Os pontos úmidos determinados à mesma temperatura para os diferentes tamanhos de grão de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110 μm e 450 μm) foram iguais.

2.1.2 Impregnação

No dispositivo experimental, mostrado na Figura 2.1, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi impregnada com soluções aquosas do ácido hexacloroplatínico, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9 % Aldrich Chem. Co., lote 26023-84-7, 37,5% Pt, álcali e outros sais $\leq 0,05\%$) à temperatura de 300 ou 350 K, até atingir o ponto úmido. A quantidade nominal de platina no precursor (1; 2,5; 4,5; 6,5 e 8% Pt p/p) foi escolhida arbitrariamente e adaptada aos planejamentos H_2PtCl_6 experimentais mostrados nas Tabelas 2.1, 2.2, e 2.3. para determinar a influência dos íons Na^+ , alguns sólidos foram preparados a partir de misturas de soluções aquosas de e NaOH (99% p.a., MERCK) contendo as quantidades necessárias de platina e sódio, tal que, a razão atômica nominal de Na/Pt foi de 1 ou 2 (Tabelas 2.1. e 2.3). O fundamento teórico para escolha destes parâmetros foi descrito nas seções 1.1.2 e 1.2.1. O cálculo das concentrações de H_2PtCl_6 e NaOH é mostrado no Apêndice A.

Para avaliar o efeito do tempo de envelhecimento nas amostras após impregnação, algumas foram deixadas dentro do dispositivo experimental por uma hora à temperatura de impregnação^[2]. Outras logo após impregnação foram para a etapa de secagem.

^[2] O tamanho médio do grão do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), utilizados neste trabalho, é inferior em uma ordem de magnitude do tamanho médio das pastilhas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizadas por LEE e ARIS (1985). Por outro lado, segundo LEE e ARIS (1985) e PAPAGEORGIOU et al. (1996) em processos de adsorção de H_2PtCl_6 e ácido cítrico a mudança relativa das concentrações na solução impregnante é pequena após 60 minutos. Portanto, pressupõe-se que o tempo despendido para encher os poros do suporte com as soluções aquosas de H_2PtCl_6 será inferior ao tempo obtido pelos autores citados ($t_c < 25$ segundos) e o tempo de envelhecimento de uma hora, após impregnação até umidade incipiente, foi assumido como suficiente para que o precursor metálico seja completamente adsorvido nas paredes dos poros do suporte óxido. Um Tempo de envelhecimento maior, seria equivalente à secagem dos sólidos a temperatura ambiente (ca. 300 K). Isto é, segundo LEE e ARIS (1985) o líquido impregnante seria extraído dos poros por forças capilares e evaporado lentamente na boca do poro do suporte, sendo depositado o precursor sólido preferentemente na periferia do grão do suporte.

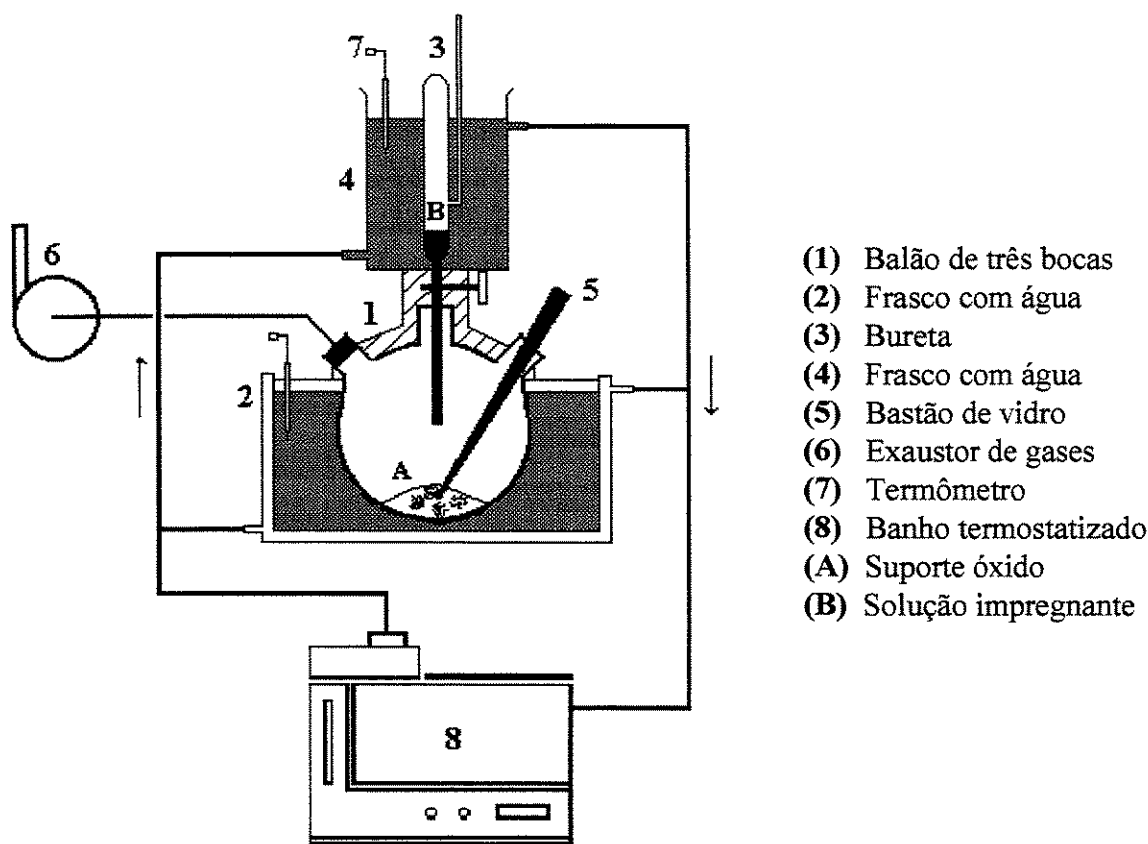


Figura 2.1 Dispositivo experimental de impregnação

2.1.3 Secagem

A influência da etapa de secagem sobre as propriedades dos catalisadores foi investigada utilizando duas técnicas. A primeira foi feita em uma estufa (FANEM, Modelo 315-SE) à temperatura de 393K em presença de ar estático durante 4 ou 10 horas. Um segundo grupo de catalisadores foi secado em uma estufa (EDGCON 5P) sob vácuo (ca. 10 kPa) a 333 K durante 2 horas.

2.1.4 Ativação

Os catalisadores foram tratados termicamente no dispositivo experimental mostrado na Figura 2.2. Inicialmente as amostras foram calcinadas a diferentes temperaturas (500, 550, 625, 700 e 750 K) sob fluxo de uma mistura gasosa contendo 20 % v/v de O_2 (Air-Liquide, 99,99% min., < 3 ppm H_2O , < 20 ppm N_2) e 80 % v/v de N_2

(Air-Líquide, 99,995 % min., < 10 ppm H₂O, < 10 ppm O₂) com uma vazão de 40, 60 ou 80 cm³min⁻¹ durante 2, 3 ou 4 h. Em seguida as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente sob fluxo de N₂ (30 cm³min⁻¹). As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ (Inst. Física-UNICAMP, 99,999% min., < 3 ppm N₂, < 1 ppm H₂O, < 1 ppm O₂, não apresenta traços de CO₂ e CH₄ até o limite de detecção 50 ppb) nas mesmas temperaturas, vazões de gás e tempos utilizados na calcinação. A taxa de aquecimento foi de 10 K.min⁻¹. Para estudar as propriedades dos catalisadores não calcinados, alguns sólidos foram reduzidos sem serem calcinados.

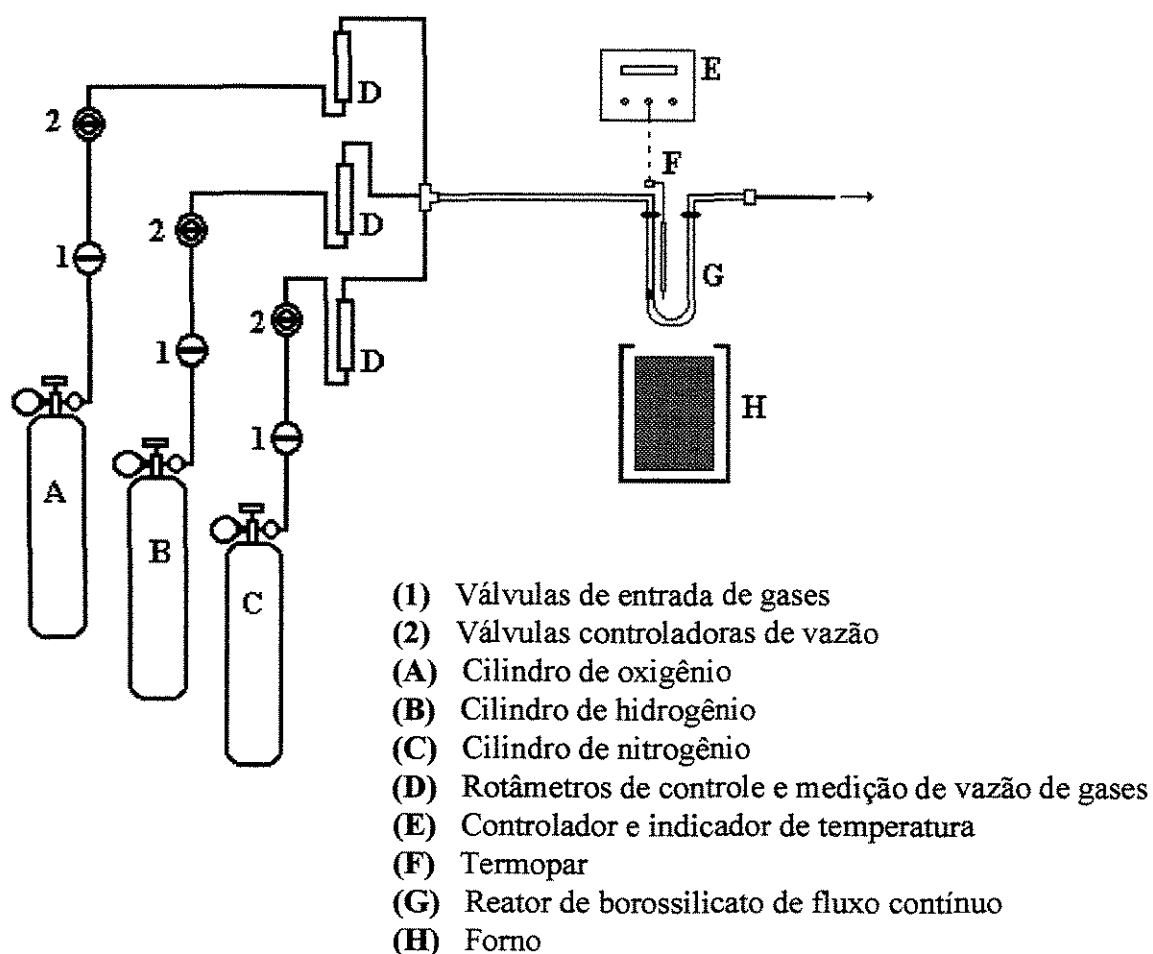


Figura 2.2 Dispositivo experimental de ativação

Em seguida, os sólidos foram resfriados sob fluxo de H₂ (30 cm³min⁻¹) até temperatura ambiente, passivados com uma mistura gasosa de 1%O₂ e 99%N₂ (120 cm³min⁻¹) por 30 minutos e armazenados em dessecador.

2.2 Planejamento Experimental

Para estimar os efeitos, das diferentes condições experimentais previstas nos itens anteriores, foram utilizados os Métodos Estatísticos de Taguchi e Métodos de Superfície de resposta. Os conceitos e os procedimentos de análise dos dados experimentais, por estas técnicas, são mostrados no Apêndice B.

No total foram utilizados três planejamentos experimentais sequencialmente apresentados a seguir.

2.2.1. Planejamento L12

Corresponde a um dos Métodos Estatísticos de Taguchi (Arranjo Ortogonal L12). Este planejamento permite estimar os efeitos de onze fatores, selecionados em dois níveis, com doze ensaios experimentais. Os fatores experimentais selecionados, bem como, as suas unidades e os valores de seus níveis são mostrados na Tabela 2.1. A combinação dos fatores em dois níveis é mostrada na Tabela 2.2.

Neste planejamento experimental a preparação das soluções aquosas mistas de H_2PtCl_6 e NaOH e impregnação nos suportes foram feitos em luz vermelha, envelhecidas durante uma hora à temperatura de impregnação na ausência de luz e secadas em estufa a 393 K em atmosfera de ar estático.

2.2.2 Planejamento L8

Esta técnica também é um dos Métodos Estatísticos de Taguchi (Arranjo Ortogonal L8). É possível identificar os efeitos de 7 fatores selecionados, em dois níveis, com oito ensaios experimentais. Os fatores experimentais selecionados, bem como, as suas unidades e os valores de seus níveis são mostrados na Tabela 2.3. A combinação dos fatores em dois níveis é mostrada na Tabela 2.4.

Este segundo planejamento experimental foi feito de forma a complementar o primeiro. As influências de 5 fatores qualitativas de preparação foram avaliadas. Assim, entre os fatores qualitativos foram consideradas as presenças ou ausências: (i) da luz

Tabela 2.1 Fatores de processo e seus níveis (planejamento L12)

FATORES	UNIDADE	NÍVEL (-1)	NÍVEL (+1)
SUPORTE			
ξ_{1A} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	μm	110	450
IMPREGNAÇÃO (luz vermelha, envelhecimento 1 h)			
ξ_{2A} : Teor metálico de Pt	% Pt p/p	2,5	6,5
ξ_{3A} : Razão atômica de Na/Pt *	átomo/átomo	1	2
ξ_{4A} : Temperatura	K	300	350
SECAGEM (393 K, ar estático)			
ξ_{5A} : Tempo	h	4	10
CALCINAÇÃO			
ξ_{6A} : Temperatura	K	550	700
ξ_{7A} : Fluxo de ar	$\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	40	80
ξ_{8A} : Tempo	h	2	4
REDUÇÃO			
ξ_{9A} : Temperatura	K	550	700
ξ_{10A} : Fluxo de H_2	$\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	40	80
ξ_{11A} : Tempo	h	2	4

* Apêndice A, Tabela A.1.

Tabela 2.2 Matriz do planejamento L12

CAT.	FATORES CODIFICADOS										
	X_{1A}	X_{2A}	X_{3A}	X_{4A}	X_{5A}	X_{6A}	X_{7A}	X_{8A}	X_{9A}	X_{10A}	X_{11A}
A-01	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A-02	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A-03	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1
A-04	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
A-05	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
A-06	+1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1
A-07	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
A-08	-1	-1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1
A-09	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-1
A-10	-1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	+1
A-11	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1
A-12	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1

Sendo: X_{iA} , variável codificada do fator ξ_{iA} ; -1 e +1, valores dos níveis da variável codificada X_{iA} (Apêndice B, Equação B.7).

Tabela 2.3 Fatores de processo e seus níveis (planejamento L8)

FATORES	UNIDADE	NÍVEL (-1)	NÍVEL (+1)
ξ_{1B} : Presença de luz visível	-	sem	com
ξ_{2B} : Razão atômica Na/Pt *	átomo/átomo	sem Na	1
ξ_{3B} : Tempo envelhecimento (1h)	-	sem	com
ξ_{4B} : Tipo secagem	-	ar estático	vácuo
ξ_{5B} : Etapa de calcinação (625 K)	-	sem	com
ξ_{6B} : Tamanho médio do grão, γ -Al ₂ O ₃	μm	110	450
ξ_{7B} : Teor metálico de Pt	% Pt p/p	2,5	6,5

* Apêndice A, Tabela A.2.

Tabela 2.4 Matriz do planejamento L8

CAT.	FATORES CODIFICADOS						
	X _{1B}	X _{2B}	X _{3B}	X _{4B}	X _{5B}	X _{6B}	X _{7B}
B-01	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1	- 1
B-02	- 1	- 1	- 1	+1	+1	+1	+1
B-03	- 1	+1	+1	- 1	- 1	+1	+1
B-04	- 1	+1	+1	+1	+1	- 1	- 1
B-05	+1	- 1	+1	- 1	+1	- 1	+1
B-06	+1	- 1	+1	+1	- 1	+1	- 1
B-07	+1	+1	- 1	- 1	+1	+1	- 1
B-08	+1	+1	- 1	+1	- 1	- 1	+1

Sendo: X_{iB}, variável codifica do fator ξ_{iB} ; -1 e +1, valores dos níveis da variável codificada X_{iB} (Apêndice B, Equação B.7).

visível, que pode alterar a taxa de hidrólise das soluções aquosas de H₂PtCl₆ e, por sua vez, influenciar no perfil de distribuição da fase ativa no suporte; (ii) de íons Na⁺, expressada em função da razão atômica Na/Pt; (iii) do tempo de envelhecimento após da impregnação; e (iv) da etapa de calcinação prévia a redução dos sólidos. Como último fator qualitativo foi feito o estudo comparativo de duas técnicas de secagem (em ar estático e em vácuo).

Todos os sólidos utilizados neste planejamento de experimentos foram impregnados à temperatura ambiente. Os níveis dos fatores qualitativos foram representados pela presença ou ausência destes fatores no processo de preparação dos catalisadores metálicos suportados. Na etapa de secagem foi escolhida em forma arbitrária como nível (-) aquela feita em ar estático (393 K, 10 h) e como nível (+) a secagem feita em vácuo (13,33 kPa, 33 K, 2 h). Em relação às condições de calcinação e redução a

Tabela 2.5 Fatores de processo e seus níveis (planejamento de superfície de resposta)

FATORES	UNIDADE	NÍVEIS				
		(-α)	(-1)	(0)	(+1)	(+α)
ξ_{1C} : Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
ξ_{2C} : Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
ξ_{3C} : Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

Tabela 2.6 Matriz do planejamento de superfície de resposta

CAT.	FATORES CODIFICADOS		
	X_{1C}	X_{2C}	X_{3C}
PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO			
C-01	- 1	- 1	- 1
C-02	+1	- 1	- 1
C-03	- 1	+1	- 1
C-04	+1	+1	- 1
C-05	- 1	- 1	+1
C-06	+1	- 1	+1
C-07	- 1	+1	+1
C-08	+1	+1	+1
PONTOS CENTRAIS			
C-09	0	0	0
C-10	0	0	0
C-11	0	0	0
PLANEJAMENTO EM ESTRELA			
C-12	$-\lambda$	0	0
C-13	$+\lambda$	0	0
C-14	0	$-\lambda$	0
C-15	0	$+\lambda$	0
C-16	0	0	$-\lambda$
C-17	0	0	$+\lambda$

Sendo: X_{iC} , variável codificada do fator ξ_{iC} ; $-\lambda$, -1 , 0 , 1 e $+\lambda$, valores dos níveis da variável codificada X_{iC} (Apêndice B, Equação B.7)

temperatura, vazão de gases oxidantes ou redutores e o tempo foram 625 K, 60 cm³min⁻¹ e 3 h, respectivamente.

2.2.3 Planejamento de Superfície de Resposta

Dos fatores estudados nos planejamentos anteriores foram selecionados o teor metálico, a temperatura de calcinação e a temperatura de redução com o propósito de

Tabela 2.7 Parâmetros utilizados no planejamento de superfície de resposta

PARÂMETROS	UNIDADE	VALOR
IMPREGNAÇÃO		
- Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	μm	112
- Presença de luz visível	-	sim
- Presença de íons Na^+	-	não
- Temperatura	K	300
SECAGEM		
- Temperatura	K	300
- Tempo	h	10
CALCINAÇÃO		
- Vazão de ar	$\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	60
- Tempo	h	3
REDUÇÃO		
- Vazão de ar	$\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	60
- Tempo	h	3

modelá-los através da técnica do planejamento de superfície de resposta. Esta técnica, projetada para 3 fatores, consiste de um planejamento fatorial completo (8 ensaios) com pontos centrais (3 ensaios) mais um planejamento em estrela (6 ensaios) (BARROS *et al.*, 1995).

Os fatores experimentais selecionados, bem como, as suas unidades e valores de seus níveis são mostrados na Tabela 2.5. A combinação destes fatores em 5 níveis dentro de uma estrutura de um planejamento de superfície de resposta, é mostrada na Tabela 2.6.

Durante a preparação dos catalisadores para este planejamento experimental, os parâmetros dos fatores que foram considerados constantes são mostrados na Tabela 2.7.

2.3 Caracterização Estrutural dos Sólidos

A adsorção seletiva e dissociativa de gases na quimissorção de oxigênio (O_q), titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio (H_t) e quimissorção de hidrogênio (H_q) são amplamente utilizadas para estimar as propriedades estruturais da fase ativa de catalisadores metálicos suportados (VANNICE *et al.*, 1970 e O'REAR *et al.*, 1990).

Neste trabalho, a fração de átomos metálicos expostos, a área metálica específica, o tamanho médio de partículas metálicas e o número de sítios ativos, foram calculados com

base na titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio.

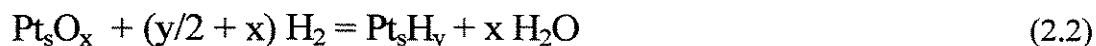
2.3.1 Procedimento Experimental

Os parâmetros de caracterização dos catalisadores de Pt foram determinados em um aparelho volumétrico da Micromeritics Instrument Corporation – ASAP 2010 (Figura 2.3), segundo o procedimento experimental proposto por O'REAR *et al.* (1990) (Tabela 2.8). Em todos os casos foi utilizada uma massa de ca. 300 mg de amostra. A ativação das amostras foi realizada à temperatura de redução. As medidas de adsorção de gases foram feitas a 310 K.

Durante o processo de medição de adsorção de gases por quimissorção ou titulação, foram obtidos 14 valores de pressão de equilíbrio entre 1 e 67 kPa. Para a análise de dados neste trabalho foram considerados os valores das pressões de equilíbrio obtidas entre 10 e 50 kPa com os quais foi possível construir a 1ª isoterma, correspondente à adsorção total do gás de análise (reversível + irreversível) sobre o catalisador. A seguir, foi feito vácuo na temperatura de análise por 15 minutos, e uma 2ª isoterma foi construída utilizando-se a mesmo procedimento experimental. A 2ª isoterma corresponde ao gás adsorvido reversivelmente. Assim, a diferença entre as duas isotermas e a sua subsequente extrapolação à pressão zero permitiram determinar a quantidade de gás de análise adsorvido irreversivelmente.

2.3.2 Determinação dos Parâmetros de Caracterização

Segundo VANNICE *et al.* (1970) e O'REAR *et al.* (1990) as reações químicas que acontecem nas etapas de quimissorção de O₂ (O_q), titulação de O adsorvido com H₂ (H_t) e quimissorção de H₂ (H_q) sobre catalisadores de platina suportados são

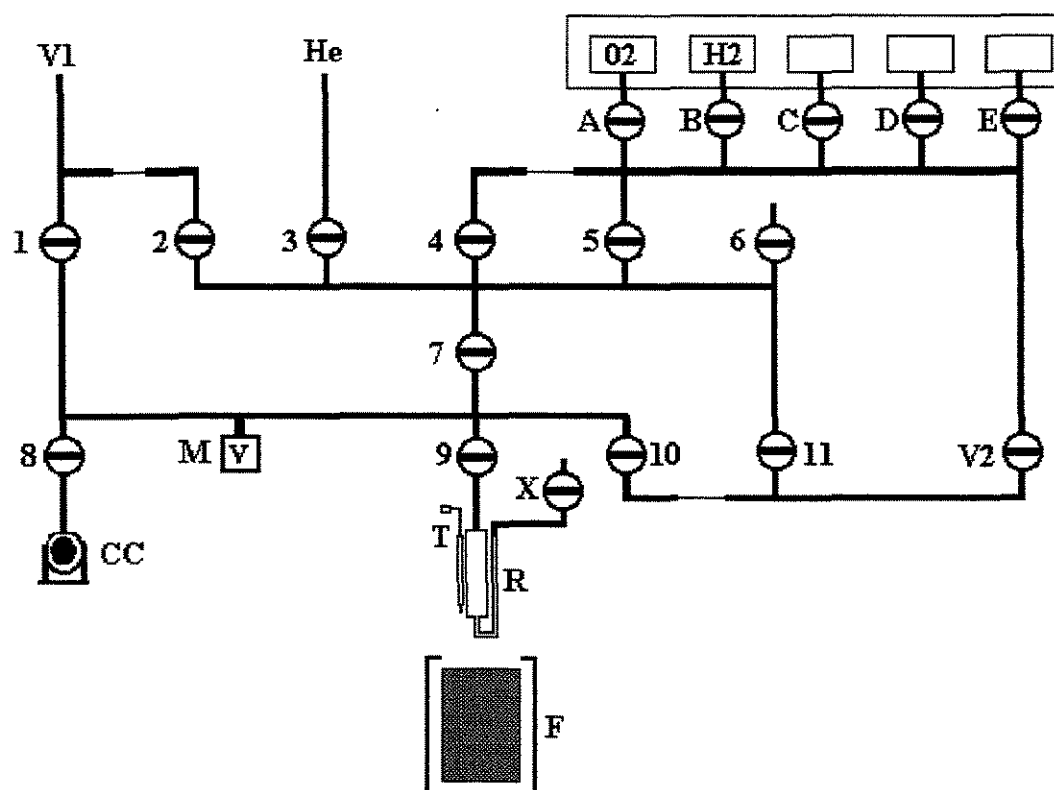


sendo: x, átomos de oxigênio quimissorvidos/átomo Pt; y, átomos H quimissorvidos/átomo Pt; S, átomos expostos de Pt por grama de catalisador.

Tabela 2.8 Procedimento experimental de quimissorção e titulação

ETAPA	PROCEDIMENTO	PROPÓSITO
1	Evacuar a T ambiente por ½ h (ca. $1,33 \times 10^{-6}$ kPa)	Remover ar
2	Evacuar (ca. 400 K) por 1 h	Remover umidade
3	Aquecer de 400K até T_R ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) em fluxo de H_2 (ca. $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	Reduzir a Pt
4	Manter 1 h a T_R em fluxo de H_2	Reduzir a Pt
5	Evacuar 1 h a $T_R+10\text{K}$	Remover H_2 da fase gás e H_2 adsorvido
6	Resfriar a T_A sob vácuo	Preparar para adsorção
7	Medir O_q a T_A	
8	Evacuar a T_A por ¼ h	Remover O_2 da fase gás e O_2 adsorvido
9	Medir H_t a T_A	
10	Aquecer a T_R ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) em fluxo de H_2	Reduzir a Pt
11	Manter 1 h a T_R em fluxo de H_2	Reduzir a Pt
12	Evacuar 1 h a $T_R+10\text{K}$	Remover H_2 da fase gás e H_2 adsorvido
13	Resfriar a T_A em evacuação	Preparar para adsorção
14	Medir H_q a T_A	

T_R , temperatura de redução; T_A , temperatura de análise (310K); O_q , quimissorção de O_2 ; H_t , titulação de O adsorvido com H_2 ; H_q , quimissorção de H_2 .



- | | | | |
|----------------|---|------|-----------------------|
| (1, 2, ... 11) | Sistema de válvulas do encanamento | (CC) | Câmara de calibração |
| (A, B, ... E) | Válvulas de entrada dos gases de quimissorção | (M) | Manômetro diferencial |
| (He) | Entrada do gás hélio | (T) | Termopar |
| (V1) | Vácuo primário | (R) | Tubo da amostra |
| (V2) | Vácuo secundário | (X) | Válvula de sadia |
| | | (F) | Forno |

Figura 2.3 Aparelho volumétrico - ASAP 2010C

As quantidades de O_q , H_t e H_q podem ser relacionadas aos coeficientes estequiométricos das reações de quimissorção e titulação da seguinte maneira:

$$O_q [\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}] = S \times \frac{(x / 2)}{6,023 \times 10^{17}} \quad (2.4)$$

$$H_t [\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}] = S \times \frac{(y / 2 + x)}{6,023 \times 10^{17}} \quad (2.5)$$

$$H_q [\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}] = S \times \frac{(y/2)}{6,023 \times 10^{17}} \quad (2.6)$$

sendo: O_q , a quantidade de O_2 quimissorvido ($\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$); H_t , quantidade de H_2 quimissorvida na titulação O com H_2 ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$); H_q , quantidade de H_2 quimissorvido ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Segundo O'REAR *et al.* (1990), a quimissorção de H_2 e O_2 e titulação de O adsorvido com H_2 sobre Pt em pó e livre de contaminantes, numa faixa de temperaturas entre 195 e 346 K e de pressões entre 1 a 50 kPa, permitiram determinar os valores de x e y como sendo $0,71 \pm 0,06$ e $1,10 \pm 0,08$, respectivamente. Estes resultados foram observados também em catalisadores de Pt suportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir das relações estabelecidas em 2.4 a 2.6 pode-se obter os seguintes parâmetros de caracterização dos catalisadores metálicos suportados:

(i) **Razão de titulação (R_t) e razão de quimissorção (R_q):**

$$R_t = \frac{H_t}{2O_q + H_q} \quad (2.7)$$

$$R_q = \frac{O_q}{H_q} \quad (2.8)$$

estes parâmetros permitem avaliar a existência de possíveis interferências durante as medições de O_q , H_q e H_t . Por exemplo, segundo O'Rear *et al.* (1990) quando R_t difere da unidade mais do que 5%, há a probabilidade de sinterização de partículas metálicas na etapa de redução ou presença de impurezas.

(ii) **Fração de átomos metálicos expostos^[3] (F_{Pt})**, conhecido o teor metálico do

^[3] A Equação 2.9 é a proposta por O'REAR *et al.* (1990) dividida por 100 e multiplicada por 2. Neste trabalho, a dispersão metálica foi expressa em termos de fração de átomos metálicos expostos e as unidades dos valores de H_t estão em μmol de gás H_2 por grama de catalisador.

catalisador (%w_{Pt} p/p) e utilizando os fatores estequiométricos $x = 0,71$ e $y = 1,10$ (O'Rear *et al.*, 1990), a partir da Equação 2.5 pode-se obter a fração de átomos metálicos expostos pela seguinte relação:

$$F_{Pt} = \frac{\text{átomos Pt expostos}}{\text{total átomos Pt}} = \frac{0,0195 \times 2H_t}{(2x + y)\%w_{Pt}} \quad (2.9)$$

(iii) *Tamanho médio das partículas metálicas (d_p):*

$$d_p [\text{nm}] = \frac{1}{F_{Pt}} \quad (2.10)$$

(iv) *Área metálica por grama do catalisador (S_M)*, pode ser estimada a través da Equação 2.5, considerando que a área média exposta por átomo de Pt é de $8 \times 10^{20} \text{ m}^2 \cdot \text{átomo}_{Pt}^{-1}$ (Operator's Manual - ASAP 2010)

$$S_M [\text{m}^2 \text{g}_{cat}^{-1}] = \frac{0,048184 \times 2H_t}{2x + y} \quad (2.11)$$

(v) *Área metálica por grama de metal (S'_M):*

$$S'_M [\text{m}^2 \text{g}_{cat}^{-1}] = \frac{S_M}{\%w_{Pt}} \times 100 \quad (2.12)$$

(vi) *Número de sítios ativos (Y)*, é igual ao número de átomos de hidrogênio adsorvidos por grama de catalisador. Pode-se obter a partir das Equações 2.2 e 2.5, segundo:

$$Y [\text{átomos H g}_{cat}^{-1}] = 6,023 \times 10^{17} \times \frac{y \times 2H_t}{2x + y} \quad (2.13)$$

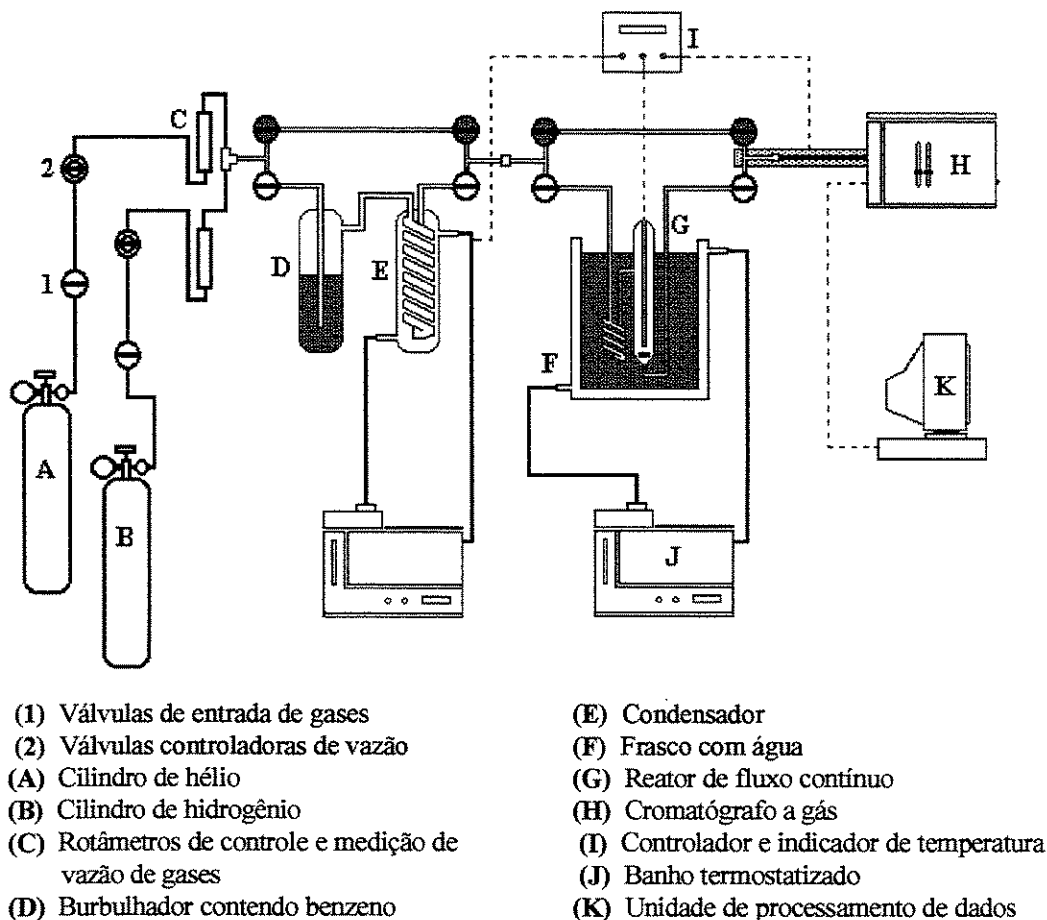


Figura 2.4 Dispositivo experimental para hidrogenação de benzeno em fase gasosa

2.4 Testes Catalíticos

Neste trabalho, a reação de hidrogenação de benzeno foi empregada, como uma técnica a mais de caracterização para os catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.4.1 Procedimento Experimental

As medidas da velocidade específica de reação foram realizadas num sistema reacional de fluxo contínuo em fase gasosa (Figura 2.4) e à pressão atmosférica local (95,33 kPa). Benzeno (C_6H_6 , Merck, 99,5%) foi borbulhado com uma mistura gasosa de He (White-Martins, SS, 99,999% min., < 1 ppm O_2 , < 5 ppm N_2 , < 2 ppm H_2O) e H_2 , mantidos numa proporção molar de 4,4:1 num saturador a temperatura ambiente do laboratório

(ca. 298 ± 1 K). Em seguida, a mistura foi passada por um condensador a $280 \pm 0,2$ K. Nesta temperatura, a pressão de vapor de C_6H_6 , em equilíbrio com o líquido é de 5,17 kPa, segundo a Equação de Antoine (BOUBLÍK *et al.*, 1984):

$$\log_{10} P^\circ_{Bz} \text{ (kPa)} = 6,01788 - \frac{1203,677}{T(^{\circ}\text{C}) + 219,904} \quad (2.14)$$

A mistura de He e H_2 saturada com C_6H_6 , passou então no reator contendo ca. 20-80 mg de catalisador a $323 \pm 0,2$ K. Os gases resultantes da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás modelo CG-35 (Instrumentos Científicos Ltda.) previsto com coluna de 10% Dinonilftalato sobre Chromosorb W-HP 80/100 mesh e os dados foram coletados e processados em um programa da BORWIN V1.21.10 (VALENÇA, 1996). As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos e no cromatógrafo são mostradas na Tabela 2.10. O tempo de obtenção de um cromatograma foi de 11 minutos e para cada ensaio foram obtidos 12 cromatogramas, os quais foram coletados consecutivamente após 20 minutos do início da reação. Para evitar problemas de difusão e determinar a taxa intrínseca de reação, as conversões de C_6H_6 foram mantidas abaixo de 5%.

2.4.2 Determinação dos Parâmetros da Reação

Foram determinados os seguintes:

(i) *Velocidade inicial específica de reação* (v_0). Dos cromatogramas obtidos consecutivamente durante a reação de hidrogenação de benzeno sobre os catalisadores em estudo, foi possível determinar a conversão de benzeno a cicloexano no tempo “t”, utilizando a relação (VALENÇA, 1993):

$$v_t = \frac{P^\circ_{Bz} \cdot V_T}{R \cdot T_{amb} \cdot m_{cat}} \chi_{(t)} \frac{P}{(P - 3P^\circ_{Bz} \cdot \chi_{(t)})} \quad (2.15)$$

sendo: v_t , velocidade específica de formação de cicloexano no tempo “t” nas CNTP ($\mu\text{mol } C_6H_{12} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}$); P°_{Bz} , pressão parcial de benzeno, C_6H_6 (kPa); P, pressão atmosférica local

(kPa); V_T , vazão total dos gases na saída do reator, medida a temperatura ambiente (cm^3s^{-1}); $\chi_{(t)}$, conversão de benzeno a cicloexano no tempo “t”; R, constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kPa cm}^3 \mu\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T_{amb} , temperatura ambiente (K); m_{cat} , massa do catalisador (g).

Por balanço de massa, no sistema reacional, a vazão total dos gases na saída do reator (V_T) em função de parâmetros experimentalmente conhecidos, pode ser determinada através da Equação 2.16:

$$V_T = \frac{(V_{\text{H}_2}^{\circ} + V_{\text{He}}^{\circ}) (P - 3P_{\text{Bz}}^{\circ} \cdot \chi)}{(P - P_{\text{Bz}}^{\circ})} \quad (2.16)$$

sendo: $V_{\text{H}_2}^{\circ}$, a vazão do gás de H_2 na alimentação ao reator (cm^3s^{-1}); V_{He}° , a vazão do gás de He na alimentação ao reator (cm^3s^{-1}). A vazão dos gases foi medida a temperatura ambiente. A partir dos resultados obtidos da Equação 2.15, foi construído o gráfico v_t ($\mu\text{mol C}_6\text{H}_{12} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$) versus t (min) de transcorrida a reação e extrapoladas para o tempo zero^[4]. Assim, obteve-se a velocidade inicial específica de formação de cicloexano (v_o) no tempo $t = 0$.

(ii) Taxa de giro (TOR):

$$\text{TOR (s}^{-1}\text{)} = \frac{v_o}{Y} \quad (2.17)$$

(iii) Energia de ativação (E_A), foi determinada a partir dos valores de v_o obtidos a temperaturas de 313, 323 e 333 K, de acordo com a lei de Arrhenius:

$$v_o = A \exp (-E_A \cdot R^{-1} \cdot T_r^{-1}) \quad (2.18)$$

sendo: A, o fator pre-exponencial da Equação de Arrhenius ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$); E_A , a energia de

^[4] Para construir o gráfico v_t versus t foram selecionados todos aqueles pontos experimentais que apresentaram um desvio inferior a $\pm 7\%$ do valor estimado por regressão linear de $v_t = f(t)$.

Tabela 2.9 Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos e no cromatógrafo

DESCRIÇÃO	VALOR
Condições operacionais nos testes catalíticos :	
Vazão do gás H ₂	9,8 cm ³ min ⁻¹
Vazão do gás He	43,2 cm ³ min ⁻¹
Temperatura ambiente	298 K ± 1 K
Temperatura do saturador	298 K ± 1 K
Temperatura do condensador	280 K ± 0,2 K
Temperatura do reator	323 K ± 0,2 K
Pressão atmosférica local	95,33 kPa
Pressão parcial de C ₆ H ₆	5,17 kPa
Pressão parcial do gás H ₂	17,06 kPa
Pressão parcial do gás He	73,10 kPa
Massa do catalisador no reator	20 - 80 mg
Condições operacionais do cromatógrafo :	
Temperatura do looping	333 K
Temperatura do vaporizador	443 K
Temperatura das colunas	343 K
Temperatura do detector	520 K
Corrente no filamento do detector	154 mA
Tempo de acompanhamento de cada cromatograma	11 min

ativação aparente (kJ mol⁻¹); T_r, temperatura de reação (K).

(iv) *Coefficiente de desativação* (C_d), a desativação dos catalisadores obedece a uma lei cinética de 2^a ordem e neste trabalho foi definida segundo FOGLER (1992) como:

$$\frac{da_{(t)}}{dt} = C_d a_{(t)}^2 \quad (2.19)$$

sendo: a_(t), atividade do catalisador definida como a razão entre a velocidade específica de reação no tempo t = t e a velocidade inicial específica de reação no tempo t = 0 (v_[t]/v_[t=0]); t,

tempo de transcurso da reação (min); C_d , coeficiente de desativação do catalisador (min^{-1}).

Desenvolvendo a Equação 2.19, tem-se a seguinte relação linear:

$$\frac{1}{a_{(t)}} = 1 + C_d t \quad (2.20)$$

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos, o grau de significância dos fatores de preparação e as relações matemáticas entre os fatores e as respostas foram obtidos a partir de métodos de análise estatística comumente utilizadas em planejamento de experimentos. Os princípios e critérios de análise estatística são apresentados no Apêndice B.

O processamento dos dados experimentais foi feito utilizando o software STATISTICA V 5.0. Os resultados da análise estatística são mostrados no Apêndice C.

3.1 Caracterização dos Sólidos por Métodos Volumétricos

Nas medidas de O_q , H_t e H_q as duas isotermas (1°: irreversível + reversível e 2° : reversível) na faixa de pressões de equilíbrio entre 10 e 50 kPa sempre foram paralelas (e.g., Figura 3.1). Os resultados das medidas volumétricas são mostrados nas Tabelas 3.1, 3.2, e 3.3.

3.1.1 Quimissorção e Titulação de Gases

Da análise estatística dos dados experimentais do planejamento L12, o fator que maior influência apresentou na quantidade de gases adsorvidos, na O_q , H_t e H_q , foi o teor metálico (Tabela C.1). Assim, a quantidade de gás adsorvido pelos catalisadores preparados com 6,5% Pt foi maior em ca. 100% em relação àqueles preparados com 2,5% Pt. O efeito do teor metálico foi igual para os três métodos volumétricos. No entanto, pode-se observar que para sólidos com o mesmo teor metálico, há diferenças nos volumes de gases adsorvidos (e.g., catalisadores A-01, A-02 e A-03 da Tabela 3.1). Estas diferenças em O_q , H_t e H_q foram atribuídas à influência dos outros fatores de preparação.

A quantidade de O_2 quimissorvido foi também influenciada, em menor grau, pela

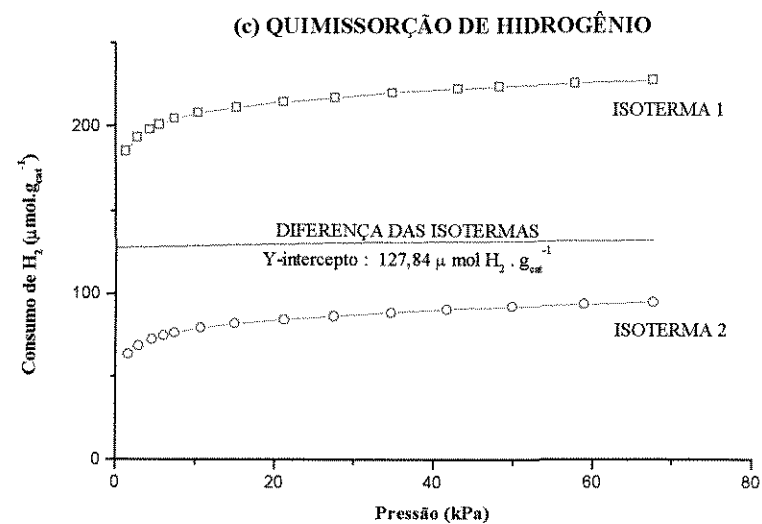
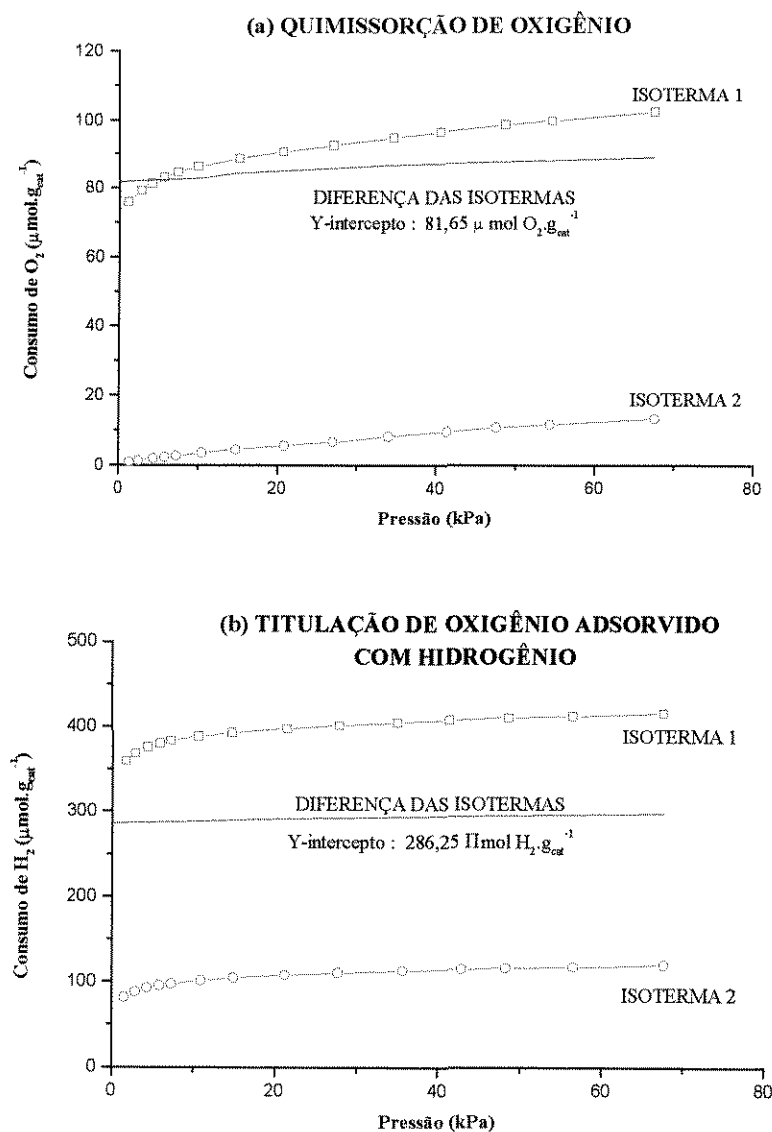


Figura 3.1 Isothermas de (a) O_q , (b) H_t e (c) H_q obtidas em catalisadores de $Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (catalisador C-04)

Tabela 3.1 Quimissorção e titulação de gases (planejamento L12)

CATAL.	FATORES											QUIMISS.	TITUL.	QUIMISS.	RAZÃO	RAZÃO
	ξ_{A1} μm	ξ_{A2} % p/p	ξ_{A3} átm/átm	ξ_{A4} K	ξ_{A5} h	ξ_{A6} K	ξ_{A7} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	ξ_{A8} h	ξ_{A9} K	ξ_{A10} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	ξ_{A11} h	DE O ₂ $\mu\text{mol O}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	O-ADS. H ₂ $\mu\text{mol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	DE H ₂ $\mu\text{mol H}_2\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	TITUL. $\text{H}_2/(2\text{O}_2 + \text{H}_2)^{-1}$	QUIM. O_2/H_2
A-01	450	2,5	1	300	4	550	40	2	550	40	2	27,62	91,35	37,70	0,98	0,73
A-02	450	2,5	1	300	4	700	80	4	700	80	4	32,67	107,19	32,84	1,09	0,99
A-03	450	2,5	2	350	10	550	40	2	700	40	2	34,75	113,00	28,43	1,15	1,22
A-04	450	6,5	1	350	10	550	80	4	550	80	4	64,23	203,30	84,55	0,95	0,76
A-05	450	6,5	2	300	10	700	40	4	550	40	4	60,41	210,95	83,00	1,03	0,73
A-06	450	6,5	2	350	4	700	80	2	700	80	2	75,67	243,70	68,06	1,11	1,11
A-07	110	2,5	2	350	4	550	80	4	550	80	4	27,12	90,16	41,90	0,94	0,65
A-08	110	2,5	2	300	10	700	80	2	550	80	2	30,41	104,29	44,84	0,99	0,68
A-09	110	2,5	1	350	10	700	40	4	700	40	4	36,52	109,99	36,26	1,01	1,01
A-10	110	6,5	2	300	4	550	40	4	700	40	4	64,15	198,73	58,26	1,07	1,10
A-11	110	6,5	1	350	4	700	40	2	550	40	2	59,01	201,74	83,54	1,00	0,71
A-12	110	6,5	1	300	10	550	80	2	700	80	2	60,54	200,41	60,65	1,10	1,00

FATORES

ξ_{A1} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 ξ_{A2} : Teor metálico de Pt
 ξ_{A3} : Razão atômica de Na/Pt
 ξ_{A4} : Temperatura de impregnação
 ξ_{A5} : Tempo de secagem

ξ_{A6} : Temperatura de calcinação
 ξ_{A7} : Fluxo de ar
 ξ_{A8} : Tempo de calcinação
 ξ_{A9} : Temperatura de redução
 ξ_{A10} : Fluxo de H₂
 ξ_{A11} : Tempo de redução

QUIMISSORÇÃO DE OXIGÊNIO

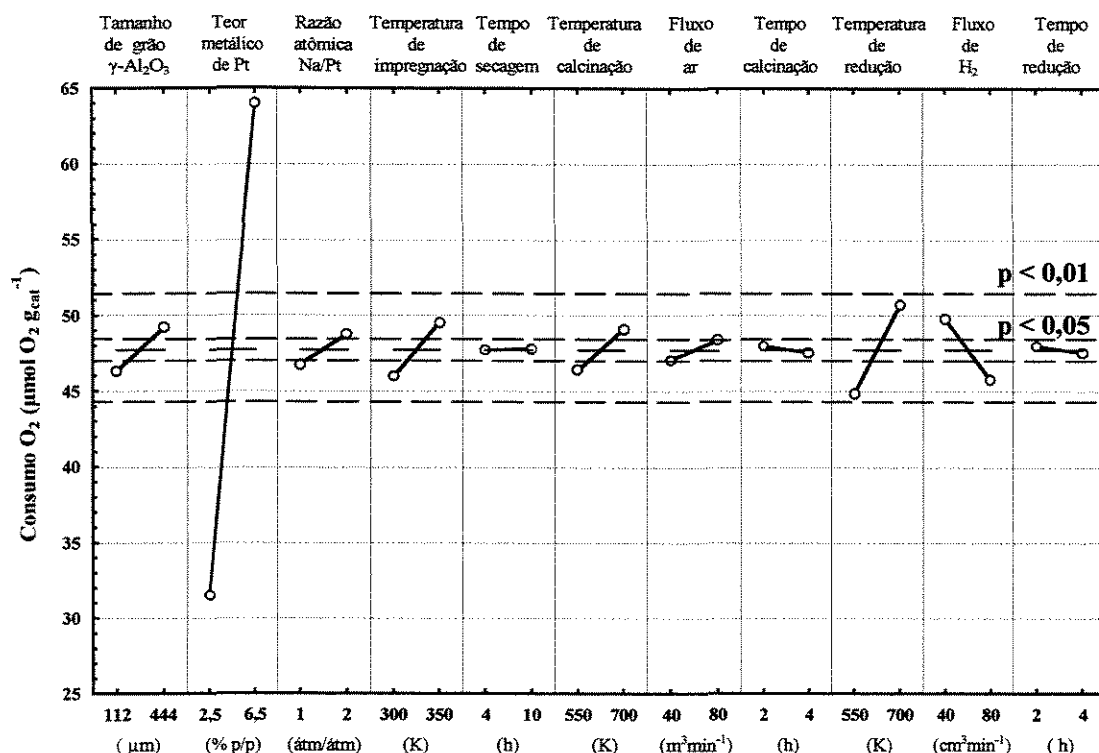


Figura 3.2 Efeitos dos fatores de preparação na O_q (planejamento L12)

temperatura de redução, apresentando uma tendência de aumento em ca. 13% nos catalisadores reduzidos a 700K em relação àqueles reduzidos a 550K (Tabelas 3.1 e C.1). Esta variação é pequena comparada com a influência do teor metálico (Figura 3.2). A variação observada na adsorção dissociativa de O_2 durante as medidas de O_q , em catalisadores com os mesmos teores metálicos, pode se devida à formação de diferentes óxidos metálicos sobre a superfície não uniforme da fase ativa, como consequência da preparação destes sólidos sob diferentes condições de impregnação e tratamentos térmicos (BERGERET e GALLEZOT, 1997). Por exemplo, a tendência do aumento da capacidade de adsorver átomos de oxigênio sobre a superfície dos sólidos com a temperatura de redução pode ser devida a uma provável remoção de átomos de oxigênio da superfície da alumina. Isto é, durante as medidas de O_q , uma parte de oxigênio adsorvida pode ser consumida na reconstituição da superfície do suporte (O'REAR *et al.*, 1990). Também, existe a probabilidade de se formar novas espécies oxidadas de estequiometria variável com impurezas presentes na superfície dos catalisadores (e.g., Cl residual, spillover de

QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

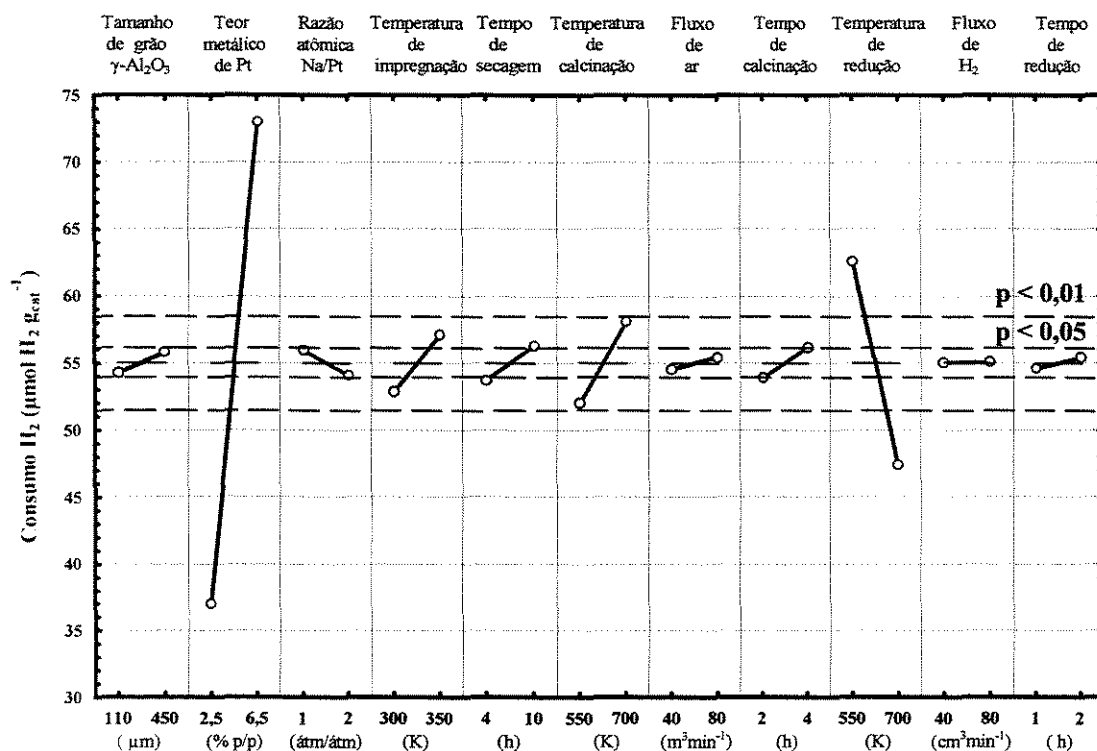


Figura 3.3 Efeitos dos fatores de preparação na H_q (planejamento L12)

hidrogênio). Portanto, pelo maior consumo de oxigênio nas medidas de O_q , estes resultados poderiam mostrar, aparentemente, uma maior superfície ativa.

A quantidade de H_2 quimissorvido na superfície dos sólidos foi a variável resposta que apresentou maior sensibilidade às mudanças dos fatores de preparação dos catalisadores de $Pt/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A H_q foi influenciada significativamente, além do teor metálico, pelas temperaturas de redução e calcinação (Figura 3.3). Para os sólidos reduzidos a 700 K, as medidas de H_q apresentaram uma diminuição de 24% no consumo de hidrogênio em relação àqueles reduzidos a 550 K (Tabela C.1). Nesta faixa de temperaturas, a diminuição de H_q com o aumento da temperatura de redução foi também observada por KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995) e VAARKAMP *et al.* (1996) em catalisadores de 1%Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p \approx 1$ nm). Este efeito foi atribuído à mudança da morfologia e diminuição tanto das distâncias interatômicas quanto do número de coordenação das partículas metálicas com o aumento da temperatura de redução (Seção 1.2.3.2). Três espécies diferentes de H adsorvido em sítios de Pt de diferentes

geometrias em um catalisador de 1% Pt/ γ -Al₂O₃ foram observados a 298K por TPD, utilizando como molécula sonda D₂ (deutério). Além disso, durante a redução em fluxo contínuo de H₂ a 673 K uma quarta espécie de H fortemente quimissorvido foi detectada formando ligações Pt-H-O-Al (FERREIRA et al., 1997). Essas espécies só foram removidas a 720 K sob vácuo.

Em relação às medidas de H_q em catalisadores calcinados a 700K apresentaram uma tendência de aumento na quantidade de H quimissorvido de 12% em relação aos catalisadores calcinados a 550 K (Tabela C.1). Isto, foi atribuído ao aumento da fração de átomos metálicos expostos com o incremento da temperatura de calcinação. Segundo LIESKE *et al.* (1980) e LIETZ *et al.* (1983) catalisadores calcinados a 573K formam complexos [Pt^{IV}(OH)_xCl_y] e a 723K formam complexos [Pt^{IV}O_xCl_y]. Estas últimas espécies caracterizam-se por resultarem em altas frações de átomos de metal expostos. Em suma, a adsorção de hidrogênio nos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ depende amplamente das condições de preparação utilizadas.

No planejamento L12, a quantidade de H₂ adsorvido na H_t foi a variável resposta que apresentou menor sensibilidade à mudança dos fatores de preparação, sendo afetada unicamente pelo teor metálico (Figura 3.4). Segundo PRIMET *et al.*, (1973) nas medidas de O_q a maioria dos átomos de oxigênio adsorvem nos átomos de Pt⁰, formando ligações terminais Pt-O (fracas) que podem ser facilmente substituídos por átomos de hidrogênio, durante as medidas de H_t, obtendo-se assim, ligações do tipo Pt-H. Por outro lado, durante as medidas de O_q, parte de oxigênio consumida pode ser utilizada para reconstituir os átomos de oxigênio removidos do suporte óxido por redução ou podem formar complexos óxidos de ligações múltiplas (fortes) com impurezas residentes na superfície dos suportes (e.g., íons Cl⁻). Estas últimas espécies óxidas são dificilmente decompostas durante as medidas de H_t. Isto, permite sugerir que, as quantidades de hidrogênio consumido nas medidas de H_t são mais intimamente relacionadas a superfície ativa dos sólidos.

No planejamento L12, as mudanças de tamanho de grão da γ -Al₂O₃ (110 até 450 μ m), razão atômica Na/Pt (1 até 2), temperatura de impregnação (300 até 350 K), tempo de secagem (4 até 10 h), fluxos de ar ou hidrogênio

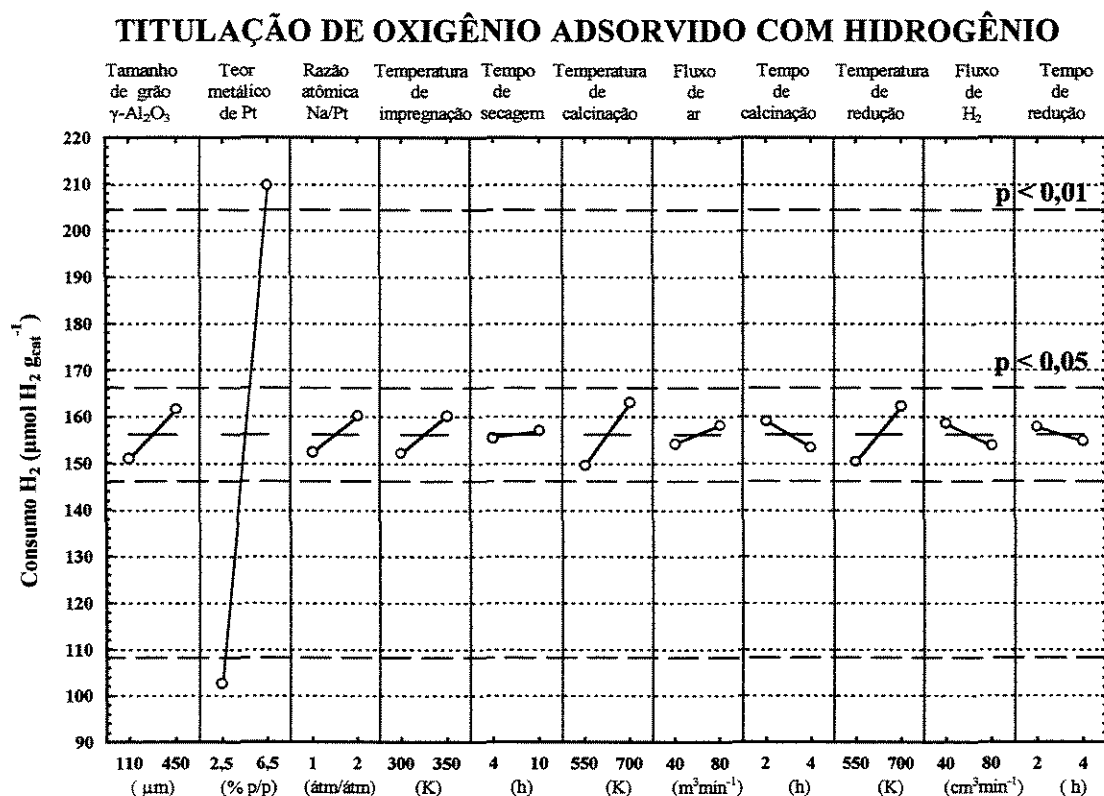


Figura 3.4 Efeitos dos fatores de preparação na H_t (planejamento L12)

(40 até $80 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$) e tempos de calcinação e redução (2 até 4 h), apresentaram efeitos pequenos que se podem confundir com o erro experimental (Tabela C.1).

Da análise estatística dos dados experimentais do planejamento L8 (Tabela 3.2), foi observado que as condições de preparação que maior influencia apresentaram nas medidas de O_q , H_t e H_q foram o teor metálico, a etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ (Figuras 3.5, 3.6 e 3.7).

A influência do teor metálico de Pt, nas medidas volumétricas de adsorção de gases foi semelhante, embora em menor grau, o observado no planejamento L12. Os catalisadores calcinados antes da redução, apresentaram valores de O_q , H_t e H_q , em média, 50% maiores em relação àqueles ativados por redução direta (Tabela C.2). Na Tabela 3.2 pode-se observar que o efeito da etapa de calcinação foi mais significativo nos sólidos preparados com altos teores metálicos (6,5 % Pt p/p). Segundo

Tabela 3.2 Quimissorção e titulação de gases (planejamento L8)

CATAL.	ξ_{B1}	ξ_{B2} átm/átm	FATORES					ξ_{B7}	QUIMISS.	TITUL.	QUIMISS.	RAZÃO	RAZÃO
			ξ_{B3}	ξ_{B4}	ξ_{B5}	ξ_{B6} μm	% p/p		DE O ₂ $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	O-ADS. H ₂ $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	DE H ₂ $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	TITUL. H ₂ /(2O ₂ + H ₂) ⁻¹	QUIM. O ₂ /H ₂
B-01	sem	sem Na	sem	ar estático	sem	110	2,5		31,35	100,77	42,31	0,96	0,74
B-02	sem	sem Na	sem	vácuo	com	450	6,5		57,77	194,85	77,92	1,01	0,74
B-03	sem	1	com	ar estático	sem	450	6,5		39,00	115,18	42,95	0,95	0,91
B-04	sem	1	com	vácuo	com	110	2,5		33,64	113,88	48,94	0,98	0,69
B-05	com	sem Na	com	ar estático	com	110	6,5		79,28	275,37	109,67	1,03	0,72
B-06	com	sem Na	com	vácuo	sem	450	2,5		36,07	119,74	46,11	1,01	0,78
B-07	com	1	sem	ar estático	com	450	2,5		31,99	105,53	45,25	0,97	0,71
B-08	com	1	sem	vácuo	sem	110	6,5		47,56	119,11	36,80	0,90	1,29

Temperaturas de calcinação e redução = 625 K; fluxo de gases ar ou H₂ = 60 cm³min⁻¹; tempos de tratamentos térmicos = 3 h.

FATORES ξ_{B1} : Presença de luz visível ξ_{B2} : Razão atômica de Na/Pt ξ_{B3} : Tempo de envelhecimento (1h) ξ_{B4} : Tipo de secagem ξ_{B5} : Etapa de calcinação ξ_{B6} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ξ_{B7} : Teor metálico de Pt

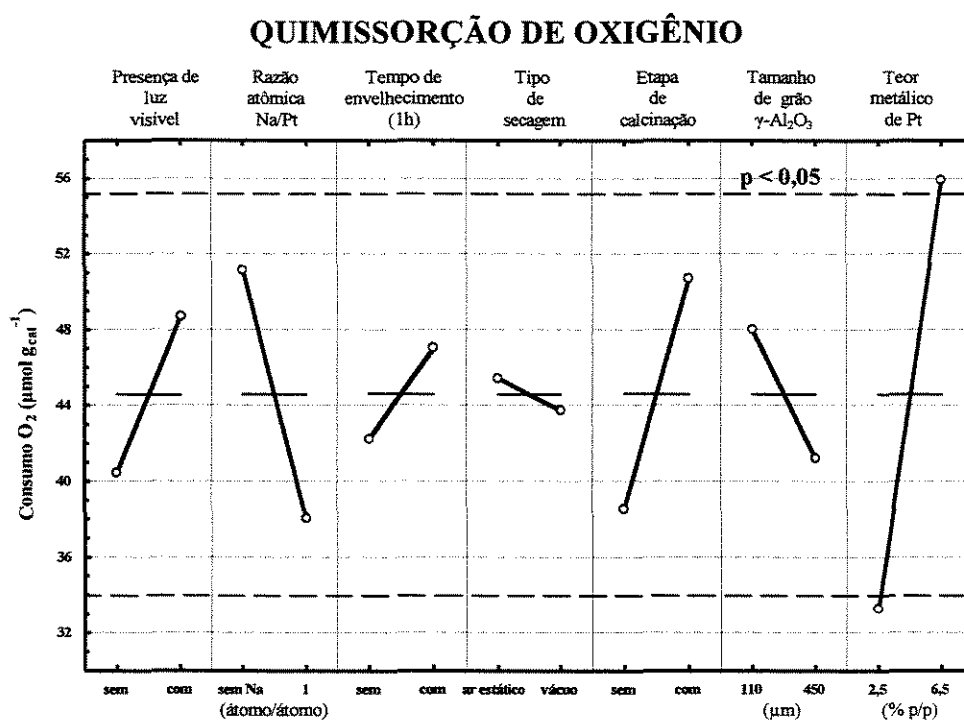


Figura 3.5 Efeitos dos fatores de preparação na O_q (planejamento L8)

TITULAÇÃO DE OXIGÊNIO ADSORVIDO COM HIDROGÊNIO

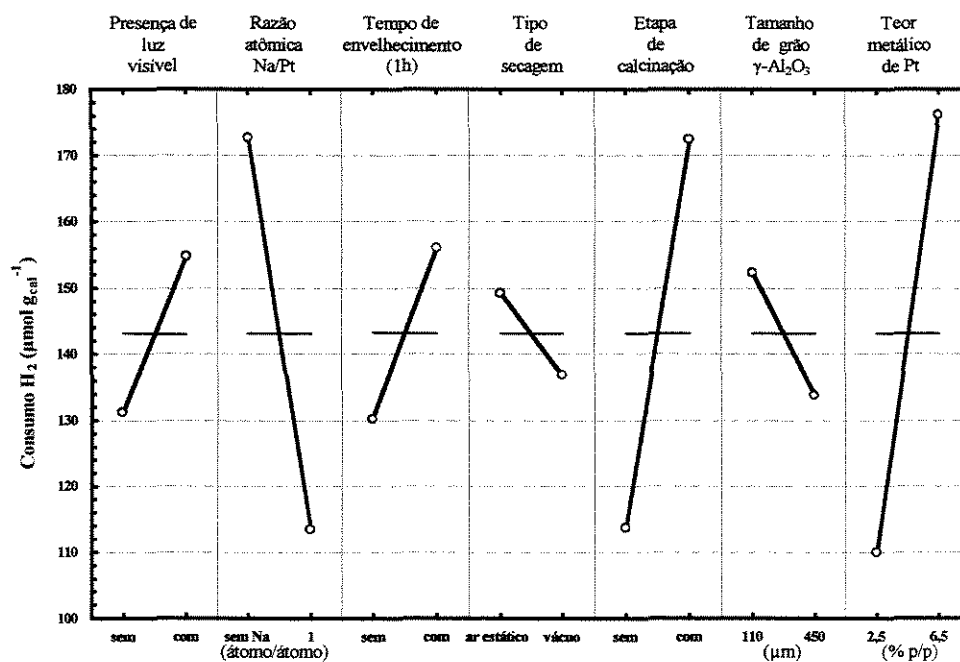


Figura 3.6 Efeitos dos fatores de preparação na H_t (planejamento L8)

QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

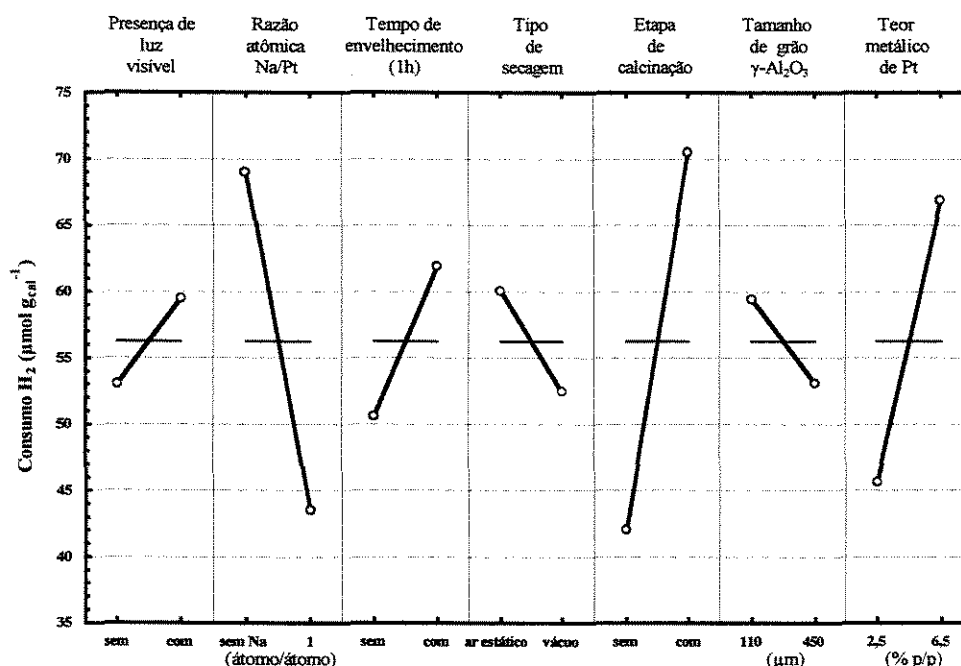


Figura 3.7 Efeitos dos fatores de preparação na H_q (planejamento L8)

BASSET *et al.* (1975); GUTIÉRREZ *et al.* (1993) e WANG e YEH (1998) em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos inferiores a 4% Pt (p/p) as partículas metálicas tendem a ser altamente dispersas com tamanho médio inferior a 2,2 nm. Portanto, o efeito da calcinação, na dispersão das partículas metálicas em catalisadores com baixos teores metálicos, pode ser pequeno. No entanto, em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos maiores do que 4% Pt (p/p), o efeito da calcinação tende a ser acentuado.

Nas medidas de O_q , H_t e H_q em catalisadores preparados com uma razão atômica de Na/Pt ≈ 1 , apresentaram em média, uma queda de 32% na capacidade de adsorção de gases em relação àqueles sólidos preparados livre de íons Na^+ . Este efeito foi também mais apreciável para os sólidos preparados com altos teores metálicos (6,5% Pt p/p). Isto, foi atribuído à queda no número de sítios de adsorção com a diminuição da fração de átomos metálicos expostos, ocasionada pela introdução de íons Na^+ , durante a preparação dos mesmos (Seção 1.2.3.2).

No planejamento L8, os efeitos da presença ou ausência da luz visível e do tempo de envelhecimento, o tipo de secagem e o tamanho do grão da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram considerados

estatisticamente não significativos, por apresentar na sua determinação altos coeficientes de probabilidade de erro (Tabela C.2). No entanto, a tendência destes fatores sugere que é conveniente preparar os catalisadores em presença da luz visível. Segundo BLASIUS *et al.* (1961), as soluções de H_2PtCl_6 são facilmente hidrolisados em presença de luz podendo atingir o equilíbrio químico em poucas horas. Em ausência da luz a hidrólise é lenta e para se atingir o equilíbrio químico pode levar até 15 dias (Seção 1.1.2). Na literatura, não existe um registro sobre a influência da luz visível na adsorção do precursor metálico na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Neste trabalho, os materiais que foram preparados em presença da luz visível, apresentaram um aumento, em média, de 17% na capacidade de adsorção de gases, em relação àqueles preparados em ausência de luz. Considerando os mecanismos de adsorção das espécies complexas de Pt (Equações 1.14 até 1.17) propostas por MANG *et al.* (1993) e SHELIMOV *et al.* (1999) pode-se sugerir que a hidrólise do H_2PtCl_6 favorece a sua adsorção eletrostática (Seção 1.2.1) na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, permitindo, por sua vez, à maior dispersão da fase ativa.

Foi observado, também, em catalisadores preparados com baixos teores metálicos (ca. 2,5% Pt p/p) e envelhecidos durante uma hora, num dessecador, após a impregnação do precursor metálico no suporte (Seção 2.1.2) que a quantidade de gases adsorvidos, durante as medidas de O_q , H_t e H_q , é maior em relação àqueles sólidos que foram preparados com o mesmo teor metálico, sem tempo de envelhecimento (Tabela 3.2). Este efeito, não foi significativo em catalisadores preparados com altos teores metálicos (ca. 6,5% Pt p/p). Os resultados permitem sugerir que, catalisadores preparados com baixos teores metálicos, após impregnação requerem de um tempo de envelhecimento ($\geq 1\text{h}$) para atingir o equilíbrio de adsorção na superfície do suporte. Na preparação de catalisadores com altos teores metálicos, pela utilização de soluções precursoras concentradas, durante a etapa de impregnação, os complexos metálicos tendem a saturar rapidamente a superfície do suporte, não sendo significativo o tempo de envelhecimento.

Em relação as mudanças no tempo de secagem e no tamanho do grão do suporte, na preparação dos catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram os fatores que menos influenciaram nas propriedades físico-química dos sólidos.

Em suma, no planejamento L12 os fatores que apresentaram maior influência nas medidas de O_q , H_t e H_q foram o teor metálico e as temperaturas de calcinação e redução. No planejamento L8 foi evidenciado que para catalisadores preparados com baixos teores metálicos (ca. 2,5% Pt p/p), a presença de íons Na^+ (< 0,5% Na p/p) e a etapa de calcinação não apresentam efeito significativo nas propriedades adsorptivas dos gases em O_q , H_t e H_q . No entanto, em catalisadores preparados com altos teores metálicos (ca. 6,5% Pt p/p) é recomendado utilizar a etapa de calcinação e evitar o uso de NaOH para o ajuste do pH das soluções do precursor metálico. Baseado nestas considerações foi construído o planejamento de superfícies de resposta, com a finalidade de modelar a influência do teor metálico e das temperaturas de calcinação e redução nas propriedades dos sólidos.

Da análise estatística dos dados experimentais do planejamento de superfície de respostas (Tabela 3.3) foi observado que a O_q , H_t e H_q , comportam-se segundo um modelo polinomial de 2ª ordem, em função do teor metálico e das temperaturas de calcinação e redução (Tabela C.3). O ajuste estatístico dos dados de O_q e H_t apresentou um coeficiente de determinação de 0,98 e H_q apresentou maior erro experimental, com um coeficiente de determinação de 0,89. As superfícies de respostas das medidas volumétricas de adsorção (Figuras 3.8, 3.9 e 3.10), foram obtidas através das seguintes relações polinomiais (Tabela C.3):

$$\hat{y}_{O_q} = 59,3 + 21,0X_1 + 3,0X_2 + 2,6X_3 + 0,1X_1X_2 + 1,0X_1X_3 - 0,4X_2X_3 - 1,9X_1^2 + 0,9X_2^2 + 2,9X_3^2 \quad (3.1)$$

(±2,3) (±1,1) (±1,1) (±1,1) (±1,4) (±1,4) (±1,4) (±1,2) (±1,2) (±1,2)

$$\hat{y}_{H_t} = 177,8 + 71,2X_1 + 10,1X_2 + 5,2X_3 + 5,0X_1X_2 - 5,1X_1X_3 + 1,2X_2X_3 - 0,4X_1^2 + 4,7X_2^2 + 9,0X_3^2 \quad (3.2)$$

(±9,4) (±4,4) (±4,4) (±4,4) (±5,8) (±5,8) (±5,8) (±4,9) (±4,9) (±4,9)

$$\hat{y}_{H_q} = 50,5 + 24,6X_1 + 5,1X_2 - 10,8X_3 + 3,9X_1X_2 - 7,5X_1X_3 + 0,8X_2X_3 + 4,0X_1^2 + 2,3X_2^2 + 5,2X_3^2 \quad (3.3)$$

(±8,1) (±3,8) (±3,8) (±3,8) (±5,0) (±5,0) (±5,0) (±4,2) (±4,2) (±4,2)

sendo: $\hat{y}_{O_q}$, quantidade de oxigênio consumido na O_q ($\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$); $\hat{y}_{H_t}$, quantidade de hidrogênio consumido na H_t ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$); $\hat{y}_{H_q}$, quantidade de hidrogênio consumido na H_q ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$); os números entre parêntesis são os valores de desvio padrão dos coeficientes de regressão; X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis codificadas do teor metálico, da temperatura de calcinação e da temperatura de redução, respectivamente. As mesmas que

Tabela 3.3 Quimissorção e titulação de gases (planejamento de superfície de resposta)

CAT.	TEOR METÁLICO %Pt P/P	TEMP. CALC. K	TEMP. REDUÇÃO K	QUIMISS. DE O ₂ $\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	TITULA. O ads. H ₂ $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	QUIMISS. DE H ₂ $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$	RAZÃO DE TITULA.	RAZÃO DE Oq/Hq
C-01	2,55	550	550	37,40	120,90	47,38	0,99	0,79
C-02	6,48	550	550	76,35	261,78	109,67	1,00	0,70
C-03	2,47	700	550	43,28	112,90	43,73	0,87	0,99
C-04	6,48	700	550	81,65	286,25	127,84	0,98	0,64
C-05	2,47	550	700	38,19	118,09	28,33	1,13	1,35
C-06	6,48	550	700	80,13	251,05	66,97	1,10	1,20
C-07	2,48	700	700	41,61	127,22	34,03	1,09	1,22
C-08	6,48	700	700	84,84	267,98	82,01	1,06	1,03
C-09	4,49	625	625	57,17	185,16	57,01	1,08	1,00
C-10	4,49	625	625	62,64	173,90	51,78	0,98	1,21
C-11	4,49	625	625	57,68	175,50	45,49	1,09	1,27
C-12	0,99	625	625	18,06	59,56	23,77	0,99	0,76
C-13	8,03	625	625	92,26	287,79	84,60	1,07	1,09
C-14	4,49	500	625	56,81	159,52	39,06	1,04	1,45
C-15	4,49	750	625	69,33	216,62	59,36	1,09	1,17
C-16	4,49	625	500	60,03	173,80	66,49	0,93	0,90
C-17	4,49	625	750	77,56	226,55	48,49	1,11	1,60

Vazão de gases ar ou H₂ = 60 cm³min⁻¹; tempos de tratamentos térmicos = 3 h.

podem ser decodificadas segundo a Equação B.7 (Apêndice B) a partir das seguintes relações:

$$X_1 = \frac{\xi_1 - 4,5}{2} \quad (3.4)$$

$$X_2 = \frac{\xi_2 - 625}{75} \quad (3.5)$$

$$X_3 = \frac{\xi_3 - 625}{75} \quad (3.6)$$

catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, as estequiometrias que deveriam ser utilizadas para O:Pt_s e H:Pt_s são $0,71 \pm 0,06$ e $1,1 \pm 0,08$, respectivamente.

Os sólidos utilizados por O'REAR *et al.* (1990) para determinar as estequiometrias de O:Pt_s e H:Pt_s foram ativados sob fluxo de H₂ a 773K. Os parâmetros da razão de titulação (R_t) que relaciona as medidas de O_q, H_t e H_q ($R_t = H_t \cdot [2O_q + H_q]^{-1}$) foram obtidos próximo à unidade com uma variação de $\pm 2\%$ e o valor da razão de quimissorção (R_q), definida como O_q/H_q, foi de 0,65.

Segundo O'REAR *et al.* (1990) a variação de R_t é aceitável até $\pm 5\%$ da unidade. Variações maiores de R_t podem indicar problemas de remoção de átomos de oxigênio da superfície da alumina ou de sinterização das partículas metálicas, que geralmente acontecem a altas temperaturas de redução ($> 773K$), podendo-se obter valores altos de oxigênio consumido durante as medidas de O_q. No procedimento proposto por O'REAR *et al.* (1990) (Tabela 2.9) após a medida de H_t, durante a etapa de reativação do catalisador por redução, pode acontecer sinterização das partículas metálicas, tal que o consumo de hidrogênio, durante a medida de H_q, pode resultar em menor valor, alterando assim, o valor calculado de R_t . Em relação à R_q , este freqüentemente varia entre 0,4 e 0,8. Estas variações, geralmente, são ligadas às mudanças do perfil de distribuição do tamanho das partículas metálicas da fase ativa. Os mesmos autores, sugeriram que R_q pode atingir valores de até 1,2 devido à presença de impurezas. Por exemplo, VANNICE *et al.* (1970) e O'REAR *et al.* (1990) observaram que a presença de íons K⁺ sobre Pt não suportada, resulta em um aumento de O_q e as medidas de H_q tendem a apresentar valores menores. Nestas condições experimentais, a razão de quimissorção, O_q/H_q, apresenta valores próximos ou maiores à unidade.

Segundo o planejamento L12 (Tabela 3.1), o único fator de que influenciou significativamente sobre R_t e R_q foi a temperatura de redução (Figuras 3.11 e 3.12). Os sólidos reduzidos a 700 K aumentaram seus valores de R_t e R_q em 11% (de 0,98 até 1,09) e 51% (de 0,71 até 1,07), respectivamente, em relação àqueles reduzidos a 550 K (Tabela C.1). Dos resultados apresentados na Tabela C.1, pode-se observar que a

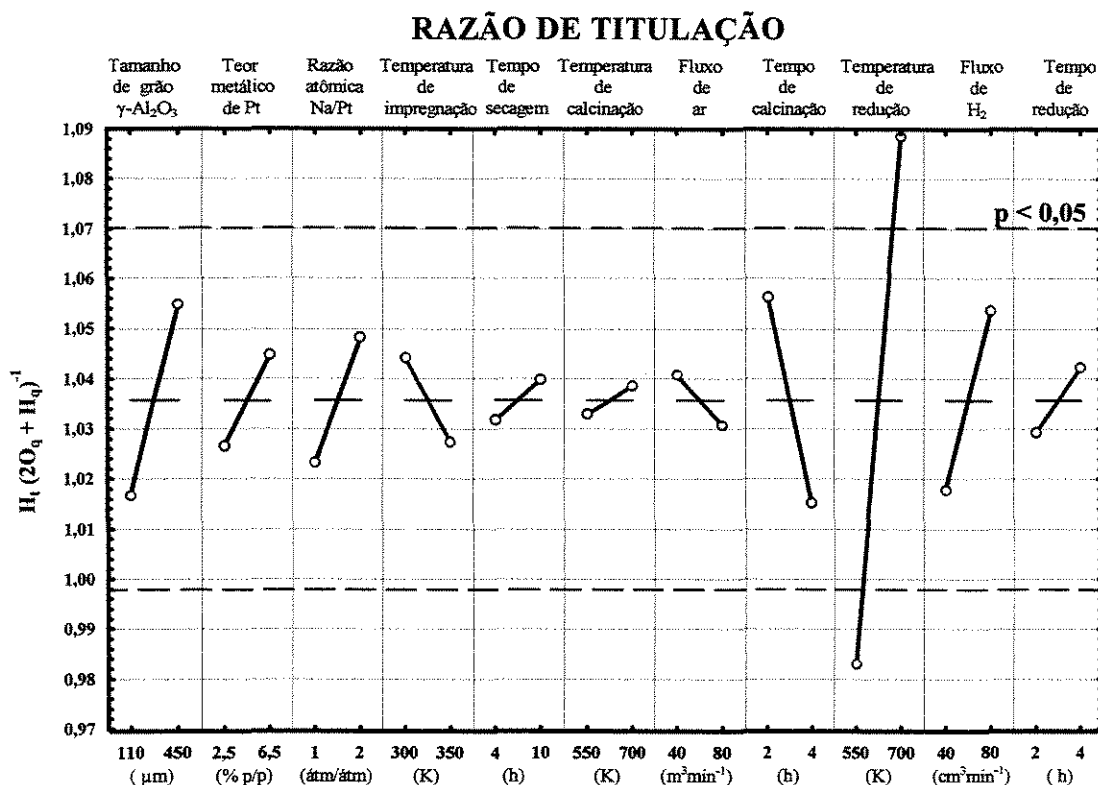


Figura 3.11 Efeitos dos fatores de preparação na R_t (planejamento 12)

influência da temperatura de redução na H_q foi de duas ou de três vezes maior do que a influência sobre a O_q e H_t , respectivamente. Foi observado também que H_q diminui com o aumento da temperatura de redução. Destas observações, pode-se concluir que a mudança dos valores de R_t e R_q foi devida, principalmente, à influência da temperatura de redução nas medidas de H_q .

No planejamento L8 (Tabela C.2), a onde a temperatura de redução foi mantida constante (625 K) para todos os sólidos, a presença de íons Na^+ foi o fator que maior influência apresentou sobre a R_t . Os catalisadores preparados com uma razão atômica de $\text{Na/Pt} \approx 1$, apresentaram um valor de R_t 5% menor que aqueles que foram preparados livre de íons Na^+ . Este último resultado, segundo O'REAR *et al.*, (1990) pode ser considerado como uma variação não significativa. Em relação à R_q , os fatores que maior influência apresentaram foram o teor metálico, a etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ (Figuras 3.13 e 3.14). Assim, o aumento do valor de R_q foi favorecido com o aumento do teor metálico, a ausência da etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ . Estas condições

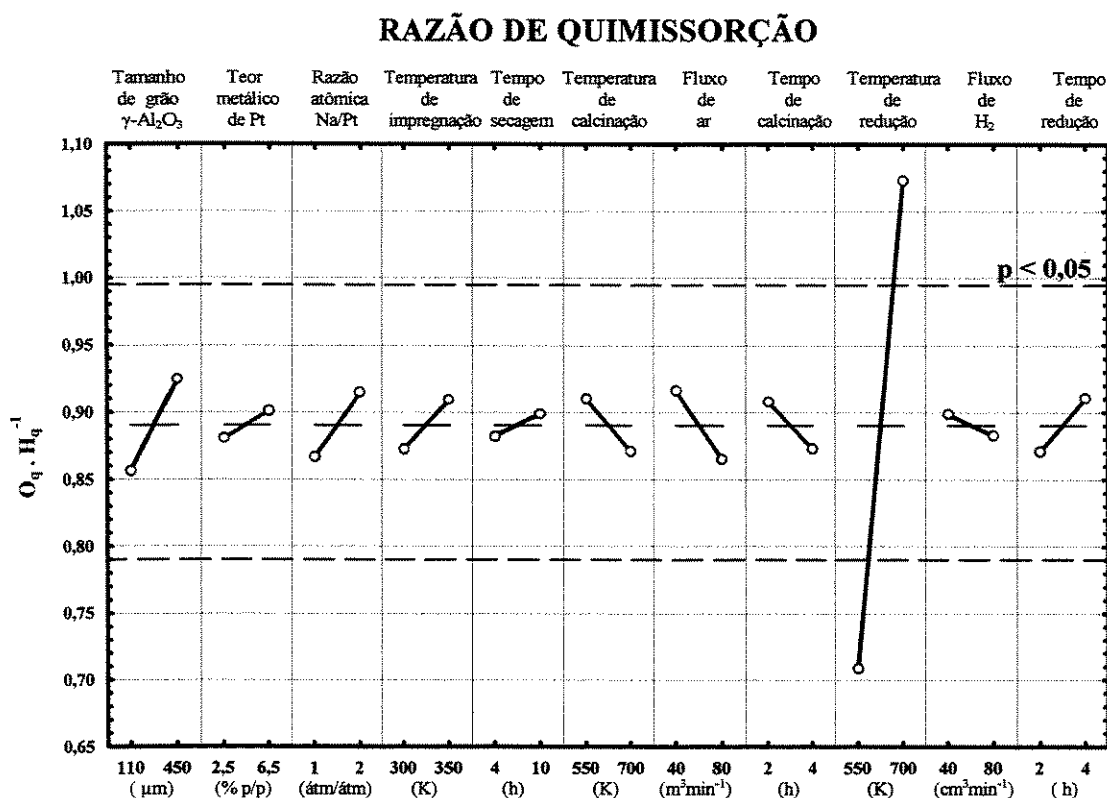


Figura 3.12 Efeitos dos fatores de preparação na R_q (planejamento L12)

de preparação conduzem ao aumento do tamanho médio das partículas metálicas (Tabela 3.6).

No planejamento de superfície de respostas, R_t e R_q apresentaram uma tendência de um modelo polinomial de 2ª, em função do teor metálico e das temperaturas de calcinação e redução. Os valores de R_t e R_q foram ajustados com um coeficiente de determinação de 0,75 (Tabela C.3).

As superfícies de respostas de R_t e R_q foram obtidas a partir das seguintes relações polinomiais :

$$\hat{y}_{R_t} = 1,04 + 0,02X_1 - 0,01X_2 + 0,06X_3 + 0,01X_1X_2 - 0,02X_1X_3 + 0,01X_2X_3 \quad (3.7)$$

$(\pm 0,01) \quad (\pm 0,01) \quad (\pm 0,01) \quad (\pm 0,01) \quad (\pm 0,02) \quad (\pm 0,02) \quad (\pm 0,02)$

$$\hat{y}_{R_q} = 1,17 - 0,02X_1 - 0,05X_2 + 0,21X_3 - 0,12X_1^2 + 0,01X_2^2 - 0,01X_3^2 \quad (3.8)$$

$(\pm 0,10) \quad (\pm 0,05) \quad (\pm 0,05) \quad (\pm 0,05) \quad (\pm 0,05) \quad (\pm 0,05) \quad (\pm 0,05)$

RAZÃO DE TITULAÇÃO

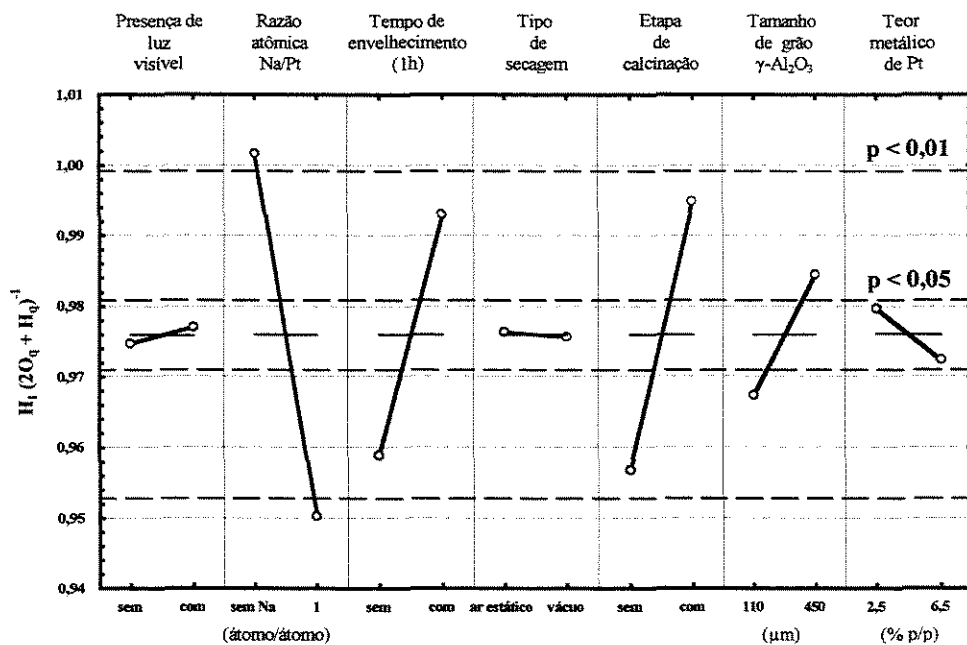


Figura 3.13 Efeitos dos fatores de preparação na R_t (planejamento L8)

RAZÃO DE QUIMISSORÇÃO

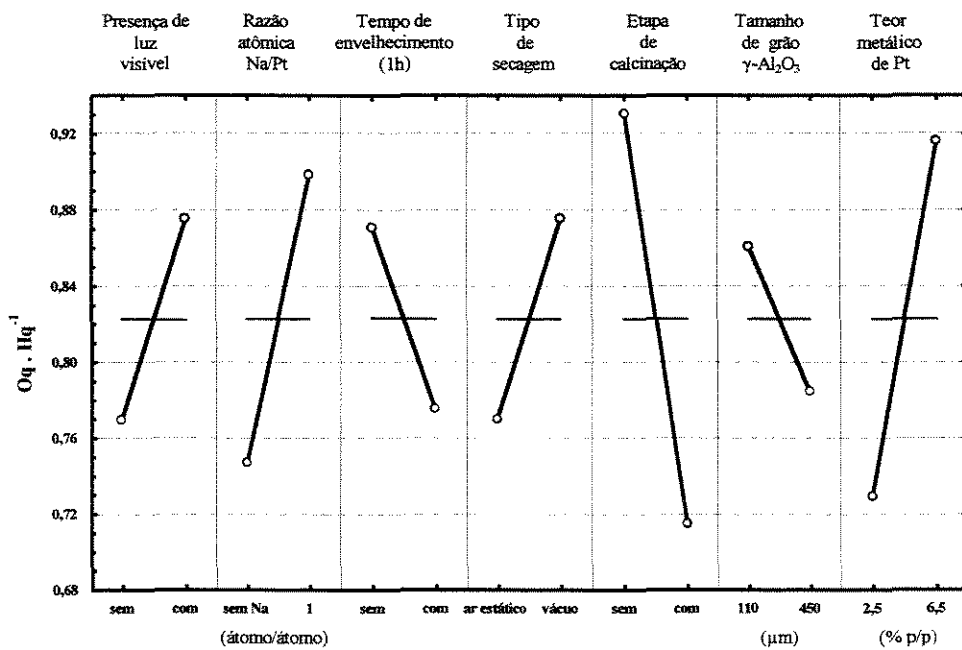


Figura 3.14 Efeitos dos fatores de preparação na R_q (planejamento L8)

sendo: $\hat{y}_{R_t}$, razão de titulação; $\hat{y}_{R_q}$, razão de quimissorção; os números entre parêntesis são os valores de desvio padrão dos coeficientes de regressão; X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis codificadas do teor metálico, da temperatura de calcinação e da temperatura de redução, respectivamente (Equações 3.4, 3.5 e 3.6).

Semelhante ao planejamento L12 a mudança dos valores de R_t e R_q foi devida à maior influência da temperatura de redução nas medidas de H_q e não à sinterização das partículas metálicas, nem, à presença de impurezas (e.g., íon Na^+) como foi proposto por O'REAR *et al.* (1990). Isto porque neste planejamento, os sólidos foram reduzidos abaixo de 750 K, obtendo-se uma variação no tamanho médio das partículas metálicas de Pt entre 1,1 nm e 1,8 nm (Tabela 3.7). Além disso, os catalisadores foram preparados livres de impurezas. Para o planejamento de superfície de respostas, nas Figuras 3.15 e 3.16, pode-se observar a influência da temperatura de redução nos valores de R_t e R_q .

Em conclusão, nos três planejamentos desenvolvidos, o valor médio de R_t foi de $1,01 \pm 0,11$ e de R_q igual a $0,94 \pm 0,47$. Estes valores, diferem dos valores estimados por O'REAR *et al.*, (1990) que foram para $R_t = 1,00 \pm 0,05$ e $R_q = 0,65 \pm 0,20$. No entanto, neste trabalho, foi observado anteriormente que as variações de R_t e R_q foram devidas a mudança dos valores de H_q . Portanto, isto não impede que os parâmetros de caracterização dos sólidos possam ser determinados a partir dos valores de H_t , a mesma que apresentou menor sensibilidade à mudança dos fatores de preparação.

Para verificar, se os parâmetros estequiométricos de adsorção de gases ($\text{O}:\text{Pt}_s = 0,71$ e $\text{H}:\text{Pt}_s = 1,1$), proposto por O'REAR *et al.* (1990), podem ser utilizados na estimação dos parâmetros de caracterização dos sólidos preparados neste trabalho, foram selecionados os catalisadores que apresentaram valores de R_t próximo à unidade com uma variação de até $\pm 2\%$ (Tabela 3.4), com a finalidade de filtrar o efeito do fator temperatura de redução.

Das reações químicas propostas nas Equações 2.4, 2.5 e 2.6 e dos valores de $\text{O}:\text{Pt}_s$ e $\text{H}:\text{Pt}_s$ obtidos por O'REAR *et al.* (1990), pode-se obter as seguintes relações estequiométricas:

RAZÃO DE TITULAÇÃO

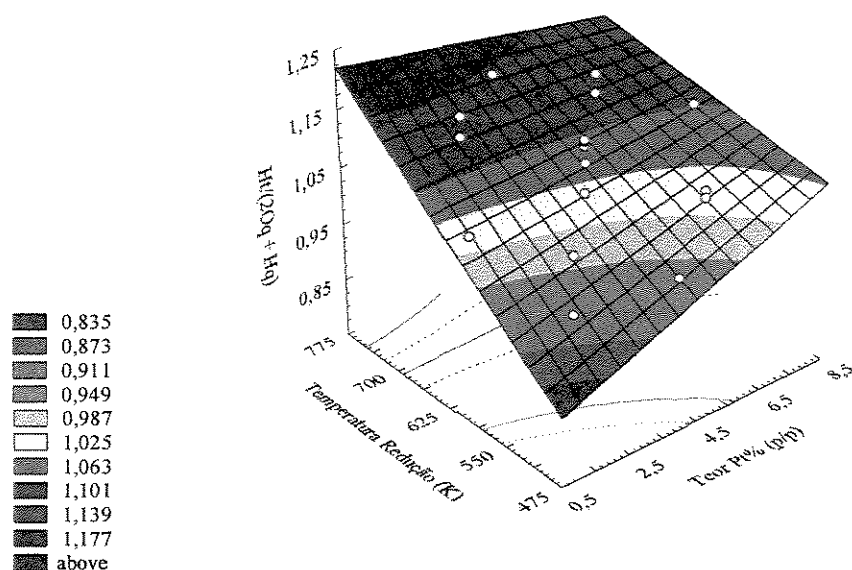


Figura 3.15 Superfície de respostas de R_t em função da temperatura de redução e do teor metálico de Pt

RAZÃO DE QUIMISSORÇÃO

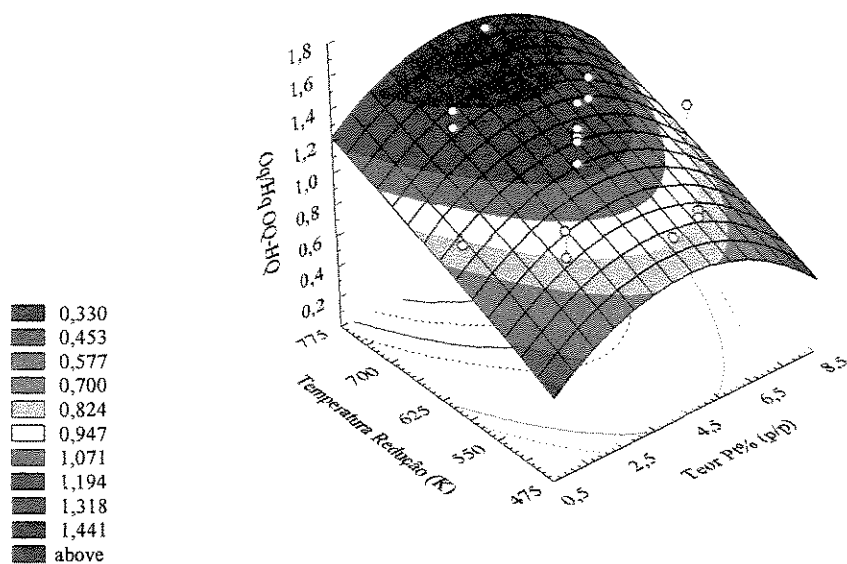


Figura 3.16 Superfície de respostas de R_q em função da temperatura de redução e do teor metálico de Pt

Tabela 3.4 Parâmetros estequiométricos de titulação e quimissorção de gases em catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃

CATALISADOR	R _t	O _q /H _q	H _t /O _q	H _t /H _q
A-08	0,9870	0,6783	3,4293	2,3260
A-11	1,0009	0,7064	3,4187	2,4149
B-02	1,0071	0,7414	3,3727	2,5006
B-06	1,0126	0,7822	3,3199	2,5967
C-01	0,9896	0,7893	3,2329	2,5518
C-02	0,9977	0,6962	3,4287	2,3869
C-04	0,9832	0,6387	3,5059	2,2392
C-12	0,9945	0,7600	3,2975	2,5060
$\bar{y}$	0,9979	0,7306	3,3680	2,4566
s	0,0101	0,0530	0,0879	0,1206
I	± 0,0198	± 0,1040	± 0,1723	± 0,2364
I %	± 1,9795	± 14,2308	± 5,1166	± 9,6239

Parâmetros estatísticos: $\bar{y}$, valor médio das respostas; s, desvio padrão; I, intervalo de variação (com 95% de confiança) = ± 1,96 (desvio padrão); I%, intervalo relativo de variação (%) = I. $\bar{y}^{-1}$ 100.

$$\frac{O_q}{H_q} = \frac{x}{y} = 0,65 \quad (3.9)$$

$$\frac{H_t}{O_q} = \frac{\frac{y}{2} + x}{\frac{x}{2}} = 3,55 \quad (3.10)$$

$$\frac{H_t}{H_q} = \frac{\frac{y}{2} + x}{\frac{y}{2}} = 2,29 \quad (3.11)$$

sendo: $x = O/Pt_s = 0,71$ e $y = H/Pt_s = 1,1$.

Na Tabela 3.4, os valores médios dos parâmetros estequiométricos O_q/H_q , H_t/O_q e H_t/H_q foram $0,72 \pm 0,09$, $3,37 \pm 0,15$ e $2,43 \pm 0,20$, respectivamente. Estes resultados experimentais, foram próximos aos valores obtidos nas Equações 3.9, 3.10 e 3.11, respectivamente. Isto, permite sugerir que os parâmetros de caracterização dos catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 podem ser determinados a partir dos parâmetros estequiométricos propostos por O'REAR *et al.* (1990).

3.1.3 Medidas dos Parâmetros de Caracterização

Com base nos resultados apresentados nas duas seções anteriores e em concordância com BENSON e BOUDART (1965), VANNICE *et al.* (1970), O'REAR *et al.* (1990) e BERGERET e GALLEZOT (1997), os parâmetros de caracterização dos sólidos, tais como, a fração de átomos metálicos expostos (F_{Pt}), o tamanho médio de partículas metálicas (d_p), a área metálica específica (por grama de catalisador, S_M , e por grama de metal, S'_M), e o número de sítios ativos (Y) foram determinados a partir das quantidades de gás hidrogênio consumido na H_t .

Da análise estatística dos dados experimentais obtidos nos planejamentos L12, L8 e da superfície de respostas, os efeitos dos fatores de preparação estimados para F_{Pt} e d_p foram semelhantes em magnitude porém de sentido contrário, devido a que esses apresentam uma relação inversa segundo a Equação 2.10. Os efeitos dos fatores de preparação estimados para F_{Pt} e S'_M foram iguais em magnitude e sentido, por apresentar uma relação direta segundo a Equação 2.12. Os efeitos dos fatores de preparação estimados para S_M e Y foram iguais em magnitude e sentido aos efeitos observados para H_t , devido a que estas respostas apresentam uma relação direta segundo as Equações 2.11 e 2.13. Tais afirmações, podem ser verificadas comparando os efeitos estimados dos fatores de preparação para as variáveis respostas citadas, os quais são mostrados nas tabelas C.1, C.2 e C.3 do Apêndice C.

O exame dos resultados do planejamento L12 (Tabela 3.5) permite constatar que a fração de átomos de metal expostos foi influenciada pelo teor metálico (Figura 3.17). Os sólidos preparados com 2,5%Pt ($d_p \approx 1,60$ nm), apresentaram um valor médio de fração de átomos metálicos expostos igual a 0,63. Os sólidos preparados com teores de 6,5%Pt

Tabela 3.5 Parâmetros de caracterização (planejamento L12)

CATAL.	ξ_{A1} μm	ξ_{A2} % p/p	ξ_{A3} átm/átm	ξ_{A4} K	FATORES							ξ_{A11}	FRAÇÃO TAMANHO		ÁREA METÁLICA		Nº SÍTIOS ATIVOS
					ξ_{A5} h	ξ_{A6} K	ξ_{A7} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	ξ_{A8} h	ξ_{A9} K	ξ_{A10} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	h		ÁTM. MET. EXPOSTOS	PART. MET. nm	$\text{m}^2\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{m}^2\text{g}_{\text{metal}}^{-1}$	$\text{átmHg}_{\text{cat}}^{-1}\times 10^{19}$
A-01	450	2,5	1	300	4	550	40	2	550	40	2		0,56	1,79	3,49	138,14	4,80
A-02	450	2,5	1	300	4	700	80	4	700	80	4		0,66	1,52	4,10	162,09	5,64
A-03	450	2,5	2	350	10	550	40	2	700	40	2		0,69	1,44	4,32	171,15	5,94
A-04	450	6,5	1	350	10	550	80	4	550	80	4		0,49	2,06	7,77	120,08	10,69
A-05	450	6,5	2	300	10	700	40	4	550	40	4		0,50	1,99	8,07	124,20	11,09
A-06	450	6,5	2	350	4	700	80	2	700	80	2		0,58	1,72	9,32	143,95	12,81
A-07	110	2,5	2	350	4	550	80	4	550	80	4		0,55	1,81	3,45	136,56	4,74
A-08	110	2,5	2	300	10	700	80	2	550	80	2		0,64	1,57	3,99	157,70	5,48
A-09	110	2,5	1	350	10	700	40	4	700	40	4		0,67	1,48	4,21	166,60	5,78
A-10	110	6,5	2	300	4	550	40	4	700	40	4		0,47	2,11	7,60	117,00	10,45
A-11	110	6,5	1	350	4	700	40	2	550	40	2		0,48	2,07	7,71	119,16	10,61
A-12	110	6,5	1	300	10	550	80	2	700	80	2		0,48	2,09	7,66	117,99	10,54

FATORES

ξ_{A1} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 ξ_{A2} : Teor metálico de Pt
 ξ_{A3} : Razão atômica de Na/Pt
 ξ_{A4} : Temperatura de impregnação
 ξ_{A5} : Tempo de secagem

ξ_{A6} : Temperatura de calcinação
 ξ_{A7} : Fluxo de ar
 ξ_{A8} : Tempo de calcinação
 ξ_{A9} : Temperatura de redução
 ξ_{A10} : Fluxo de H_2
 ξ_{A11} : Tempo de redução

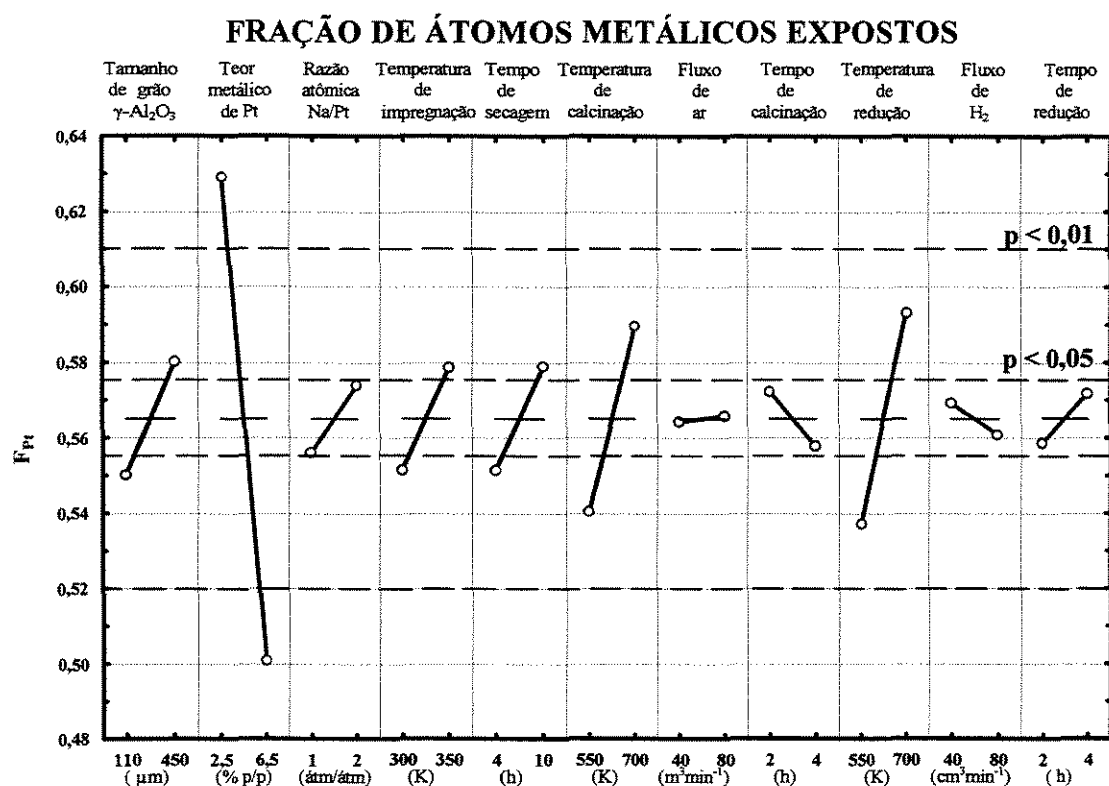


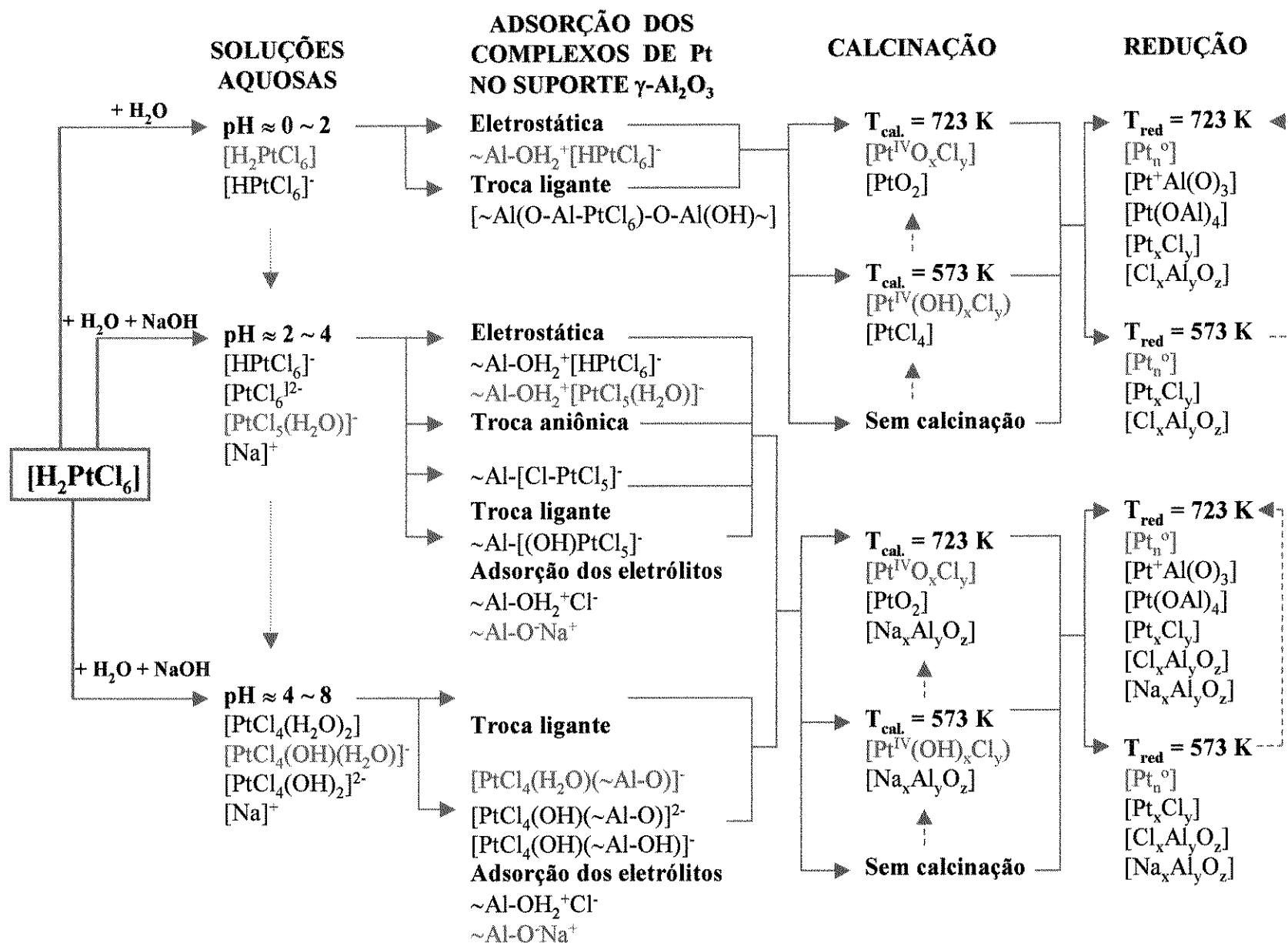
Figura 3.17 Efeitos dos fatores de preparação na F_{Pt} (planejamento L12)

($d_p \approx 2,10 \text{ nm}$), na fração de átomos metálicos expostos, mostraram uma queda de 20% em relação àqueles preparados com 2,5%Pt (Tabela C.1). Tal comportamento está de acordo com os da literatura, isto é, quanto maior o teor metálico menor a fração de átomos metálicos expostos, devido à nucleação das partículas metálicas (BERGERET e GALLEZOT, 1997). As temperaturas de calcinação e redução apresentaram efeitos duas vezes menores e de sentido contrário ao efeito observado com o aumento do teor metálico. Os catalisadores calcinados e reduzidos a 700K apresentaram uma tendência de aumento em 10% na fração de átomos metálicos expostos em relação àqueles tratados a 550K. Segundo LIESKE *et al.* (1980) e LIETZ *et al.* (1983) as espécies formadas durante a calcinação a ca. 700K, $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]$, resultam em partículas metálicas mais dispersas após a redução, do que, as espécies formadas após calcinação a ca. 550K, $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ (Figura 3.18). Os demais fatores de preparação, não apresentaram efeitos significativos na fração de átomos metálicos expostos, os mesmos que foram considerados estatisticamente desprezíveis.

Dos resultados do planejamento L8 (Tabela 3.6) a fração de átomos metálicos expostos foi afetado pelo aumento do teor metálico, pela presença de íons Na^+ e pela etapa de calcinação (Figura 3.19). O efeito do teor metálico foi similar ao observado no planejamento L12. Isto é, o aumento do teor metálico ocasionou uma diminuição da fração de átomos metálicos expostos (BERGERET e GALLEZOT, 1997). Em relação à etapa de calcinação, os sólidos preparados com 6,5%Pt (p/p) e calcinados antes da redução, apresentaram maior fração de átomos metálicos expostos (ca. 100%) que àqueles preparados com o mesmo teor metálico e reduzidos sem prévia calcinação. Da Figura 3.18, pode-se observar que após das etapas de impregnação e secagem, diferentes espécies complexas podem estar presentes na superfície dos sólidos e.g. $\sim\text{Al}-\text{OH}_2^+[\text{HPtCl}_6]^-$, $\sim\text{Al}-\text{OH}_2^+[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\sim\text{Al}-\text{O})]^-$. Segundo LIESKE *et al.* (1983); LIETZ *et al.* (1983) e GUTIÉRREZ *et al.* (1993) estes complexos de platina, decompõem mais lentamente quando as amostras são aquecidas em presença de ar do que em hidrogênio. Assim, os catalisadores calcinados antes da redução tendem a apresentar uma fração de átomos metálicos expostos maior (Seção 1.2.3.1). No entanto, quando estas espécies são reduzidas diretamente, sem a etapa previa de calcinação, a sinterização das partículas metálicas depende da quantidade do precursor, da temperatura de redução e da presença de vapor de água (CHU e RUCKENSTEIN, 1978).

Na Tabela 3.6 pode-se observar também que a dispersão da fase ativa nos sólidos preparados com 2,5% Pt (p/p) independe da etapa de calcinação. Isto concorda com os resultados obtidos por BASSET *et al.* (1945); GUTIÉRREZ *et al.* (1993) e WANG e YEY (1998). Esses autores observaram que catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 preparados com teores metálicos inferiores a 4% Pt (p/p) formam partículas metálicas altamente dispersas ($d_p < 2,2$ nm). Nestas condições, os fatores que favorecem a sinterização das partículas metálicas são anulados devido à maior interação metal-suporte.

Os sólidos preparados com 6.5%Pt (p/p) e ca. 0,9%Na (p/p) (razão atômica Na/Pt ≈ 1) apresentaram uma queda de ca. 50% na fração de átomos metálicos expostos em relação àqueles catalisadores preparados com o mesmo teor metálico de Pt e livre de impurezas (Tabela 3.6). Segundo DESYATOU *et al.* (1993) quando a concentração dos íons Na^+ sobre a gama alumina é $\geq 0,5\%$ (p/p) existe a tendência de se formar sítios



As formulações ressaltadas em vermelho representam as espécies predominantes. Os complexos de Pt não são adsorvidos no suporte a pH $> 8,2$ (ponto isoelétrico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Figura 3.18 Esquema proposto neste trabalho, baseado na literatura, das espécies mais prováveis a se formar após cada etapa de preparação dos catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tabela 3. 6 Parâmetros de caracterização (planejamento L8)

CATAL.	ξ_{B1}	ξ_{B2} átm/átm	ξ_{B3}	FATORES				FRAÇÃO TAMANHO		ÁREA METÁLICA		Nº SÍTIOS
				ξ_{B4}	ξ_{B5}	ξ_{B6} μm	ξ_{B7} % p/p	ÁTM.MET.	PART.MET.	$\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{g}_{\text{metal}}^{-1}$	átmHg _{cat} ⁻¹ × 10 ¹⁹
								EXPOSTOS	nm			
B-01	sem	sem Na	sem	ar estático	sem	110	2,5	0,63	1,58	3,85	156,08	5,30
B-02	sem	sem Na	sem	vácuo	com	450	6,5	0,46	2,17	7,45	113,75	10,25
B-03	sem	1	com	ar estático	sem	450	6,5	0,27	3,67	4,40	67,24	6,06
B-04	sem	1	com	vácuo	com	110	2,5	0,69	1,45	4,35	170,64	5,99
B-05	com	sem Na	com	ar estático	com	110	6,5	0,66	1,52	10,53	162,43	14,48
B-06	com	sem Na	com	vácuo	sem	450	2,5	0,74	1,35	4,58	183,11	6,30
B-07	com	1	sem	ar estático	com	450	2,5	0,65	1,53	4,04	161,38	5,55
B-08	com	1	sem	vácuo	sem	110	6,5	0,28	3,52	4,56	70,26	6,26

Temperaturas de calcinação e redução = 625 K; fluxo de gases ar ou $\text{H}_2 = 60 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; tempos de tratamentos térmicos = 3 h.

FATORES ξ_{B1} : Presença de luz visível ξ_{B2} : Razão atômica de Na/Pt ξ_{B3} : Tempo de envelhecimento (1h) ξ_{B4} : Tipo de secagem ξ_{B5} : Etapa de calcinação ξ_{B6} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ξ_{B7} : Teor metálico de Pt

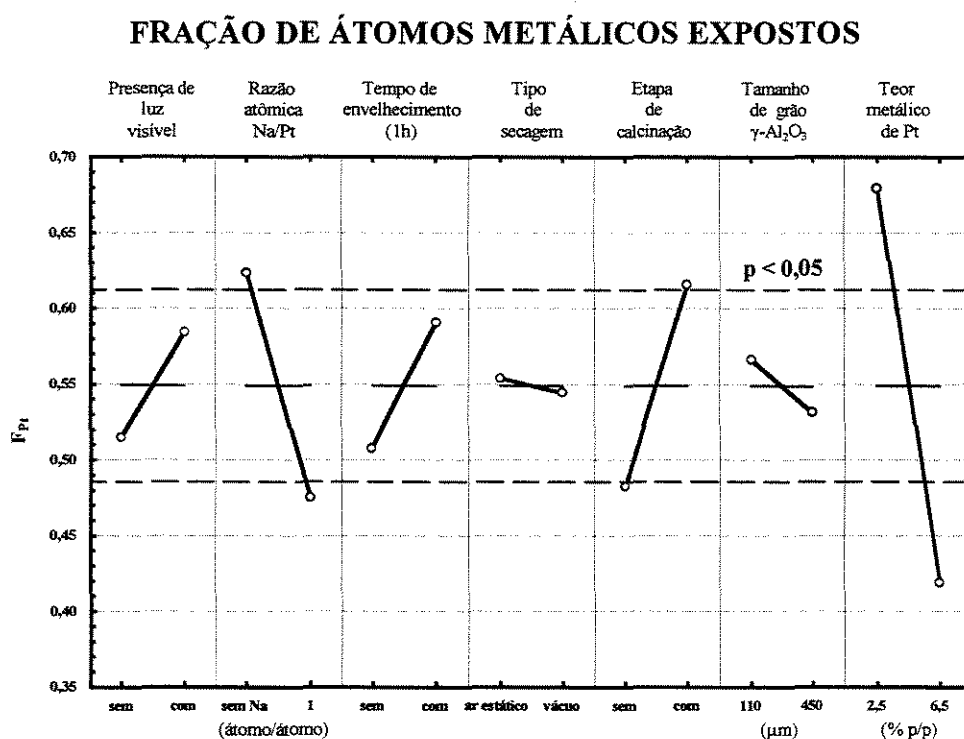


Figura 3.19 Efeitos dos fatores de preparação na F_{Pt} (planejamento L8)

básicos fortes sobre a superfície do suporte, diminuindo significativamente o número de sítios ácidos de Lewis (Seção 1.1.1), nos quais são adsorvidos os complexos do precursor metálico (Seção 1.2.1), alterando-se assim, o perfil de distribuição das partículas metálicas. Os valores da fração de átomos metálicos expostos, nos sólidos preparados com 2,5% Pt (p/p) e ca. 0,3% Na (p/p) apresentando uma razão atômica de Na/Pt ≈ 1 , não foram significativamente diferentes de aqueles sólidos preparados com o mesmo teor metálico e livre de impurezas. No entanto, como já foi referido na Seção 3.1.1, durante a preparação de catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 com baixos teores metálicos, o tempo de envelhecimento após a etapa de impregnação tende a favorecer a dispersão metálica. Por exemplo, na Tabela 3.6 observa-se que os catalisadores preparados com 2,5%Pt (p/p) e envelhecidos num dessecador após a impregnação apresentam tamanhos de partículas menores que àqueles sólidos preparados sem tempo de envelhecimento.

Da análise estatística do planejamento de superfície de respostas (Tabela 3.7) os parâmetros de caracterização dos sólidos foram ajustados a modelos polinomiais de 2ª ordem. Os dados experimentais da fração de átomos metálicos expostos, tamanho médio das partículas

Tabela 3.7 Parâmetros de caracterização do planejamento de superfície de resposta

CAT.	TEOR METÁLICO %Pt p/p	TEMP. CALC. K	TEMP. REDUÇÃO K	FRAÇÃO ÁTM.MET. EXPOSTOS	TAMANHO PART. MET. nm	ÁREA METÁLICA		Nº SÍTIOS ATIVOS átmHg _{cat} ⁻¹ ×10 ¹⁹
						m ² g _{cat} ⁻¹	m ² g _{metal} ⁻¹	
C-01	2,55	550	550	0,73	1,36	4,62	181,16	6,36
C-02	6,48	550	550	0,63	1,60	10,01	154,42	13,77
C-03	2,47	700	550	0,71	1,42	4,32	174,17	5,94
C-04	6,48	700	550	0,68	1,46	10,95	168,86	15,05
C-05	2,47	550	700	0,74	1,36	4,52	182,17	6,21
C-06	6,48	550	700	0,60	1,67	9,60	148,09	13,20
C-07	2,48	700	700	0,79	1,26	4,87	196,27	6,69
C-08	6,48	700	700	0,64	1,56	10,25	158,08	14,09
C-09	4,49	625	625	0,64	1,57	7,08	157,78	9,74
C-10	4,49	625	625	0,60	1,67	6,65	148,19	9,14
C-11	4,49	625	625	0,61	1,65	6,71	149,55	9,23
C-12	0,99	625	625	0,93	1,08	2,28	229,75	3,13
C-13	8,03	625	625	0,55	1,80	11,01	136,98	15,13
C-14	4,49	500	625	0,55	1,82	6,10	135,94	8,39
C-15	4,49	750	625	0,75	1,34	8,28	184,59	11,39
C-16	4,49	625	500	0,60	1,67	6,65	148,10	9,14
C-17	4,49	625	750	0,78	1,28	8,66	193,05	11,91

metálicas e área por grama de metal foram ajustados com um coeficiente de determinação de 0,80 em quanto que os dados da área metálica por grama de catalisador e número de sítios ativos foram ajustados com um coeficiente de determinação de 0,98 (Tabela C.3).

Nas Figuras 3.20 e 3.21 são mostradas as superfícies de resposta para a fração de átomos metálicos expostos e tamanho médio de partículas metálicas, obtidas em função do teor metálico (%Pt p/p) e da temperatura de redução (K), as quais obedecem as seguintes relações polinomiais:

$$\hat{y}_{\text{FPt}} = 0,62 - 0,08X_1 + 0,03X_2 + 0,02X_3 + 0,04X_1^2 + 0,01X_2^2 + 0,02X_3^2 \quad (3.12)$$

(±0,03) (±0,02) (±0,02) (±0,02) (±0,02) (±0,02) (±0,02)

$$\hat{y}_{\text{dp}} = 1,63 + 0,16X_1 - 0,08X_2 - 0,05X_3 - 0,07X_1^2 - 0,02X_2^2 - 0,06X_3^2 \quad (3.13)$$

(±0,07) (±0,03) (±0,03) (±0,03) (±0,04) (±0,04) (±0,04)

FRAÇÃO DE ÁTOMOS METÁLICOS EXPOSTOS

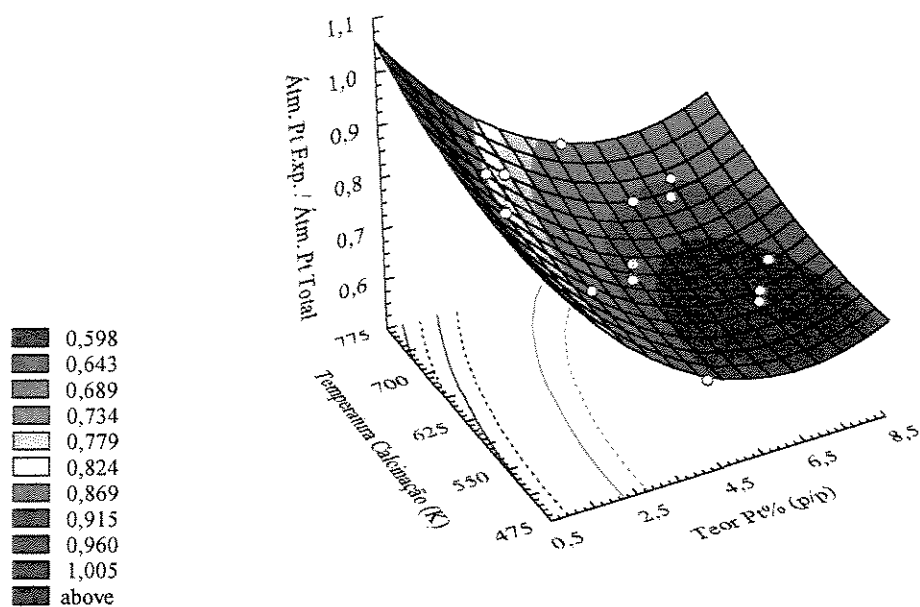


Figura 3.20 Superfície de resposta de F_{Pt} em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução

TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULAS METÁLICAS

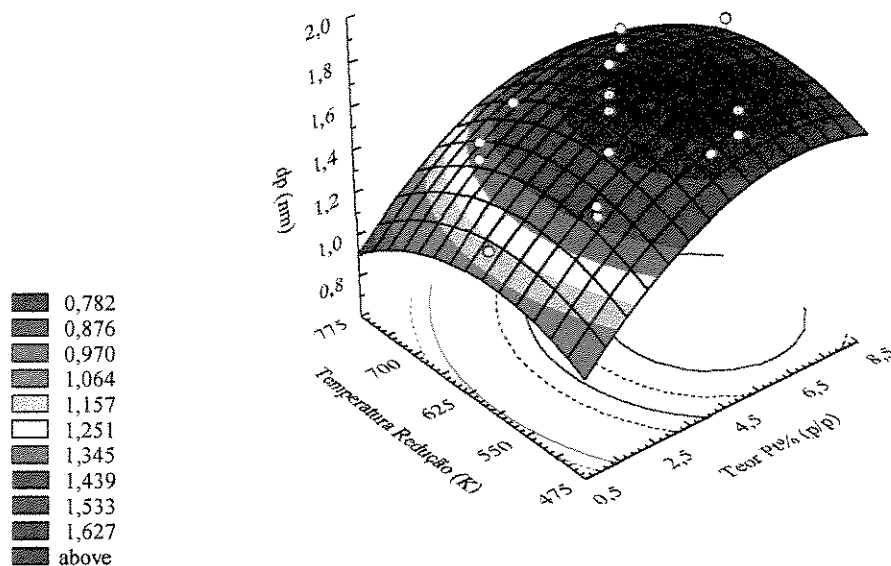


Figura 3.21 Superfície de resposta de d_p em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução

sendo: $\hat{y}_{\text{FPt}}$, fração de átomos metálicos expostos; $\hat{y}_{\text{dp}}$, tamanho médio de partículas metálicas; X_1 , X_2 e X_3 , variáveis codificadas do teor metálico, da temperatura de calcinação e da temperatura de redução, respectivamente (Equações 3.4, 3.5 e 3.6). Entre parêntesis encontram-se os valores de desvio padrão dos coeficientes de regressão.

Em concordância com o observado no planejamento L12, segundo a Figura 3.20, o aumento do teor metálico ocasiona uma diminuição na fração de átomos metálicos expostos. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação e redução favorece a fração de átomos metálicos expostos. Em sentido contrário, o aumento do teor metálico, ocasiona um aumento do tamanho médio das partículas metálicas. Neste trabalho, mesmo variando o teor metálico até 8%Pt (p/p), segundo a Figura 3.21 observa-se que o tamanho médio das partículas metálicas foi menor a 2 nm. Isto se deve ao fato de que os sólidos foram preparados livre de impurezas e calcinados antes da etapa de redução. Outra observação importante, em concordância com a literatura, é que catalisadores preparados com teores metálicos inferiores a 4% encontram-se bem dispersos ($F_{\text{Pt}} > 0,5$).

3.2 Caracterização dos Sólidos na Reação Hidrogenação de Benzeno

A reação da hidrogenação de benzeno foi feita a 323 K, em fase gasosa e a pressão atmosférica. Os parâmetros da reação foram calculados conforme a Seção 2.4.2 (e.g., Figura 3.22). Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 3.8, 3.9 e 3.10.

3.2.1 Velocidade Inicial Específica de Reação e Taxa de Giro

No planejamento L12 (Tabela 3.8) o teor metálico foi o fator que apresentou maior influência nas propriedades catalíticas dos sólidos na reação de hidrogenação de benzeno a cicloexano (Figuras 3.23 e 3.24). A v_o aumentou até 2,7 vezes quando o teor metálico foi variado de 2,5%Pt (p/p) até 6,5%Pt (p/p). Isto, foi atribuído ao incremento do número de sítios ativos com o teor metálico. Por sua vez, a taxa de giro foi 1,5 vezes maior nos catalisadores preparados com tamanho médio de partículas metálicas próximo a 2,1 nm (6,5% Pt p/p) em relação àqueles com 1,5 nm (2,5% Pt p/p) (Tabela C.1).

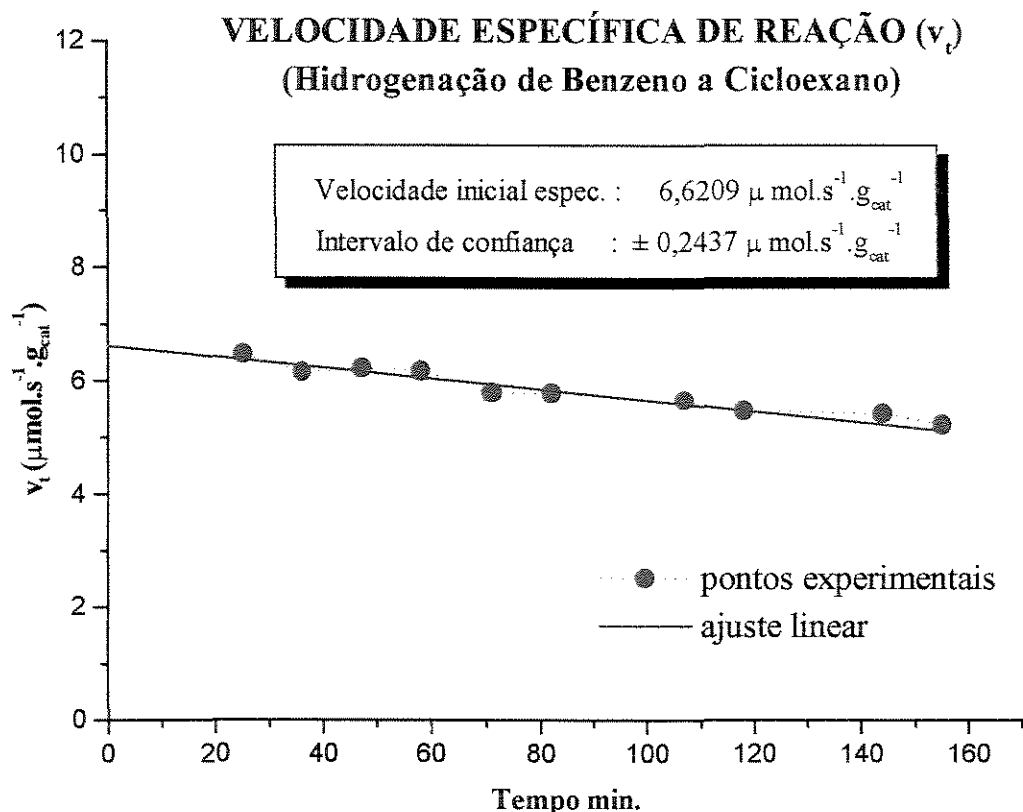


Figura 3.22 Velocidade inicial específica de reação no tempo $t = 0$ na hidrogenação de benzeno a cicloexano em catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (catalisador C-09)

BASSET *et al.* (1975) sugeriram que a reação de hidrogenação de benzeno, em catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não depende da morfologia da fase ativa (Seção 1.3.1). No entanto, em concordância com o observado neste trabalho, DELMON (1997) e RIBEIRO *et al.* (1997) sugeriram que catalisadores metálicos suportados com tamanhos de partículas menores a 2 nm podem apresentar uma queda na taxa de reação. A tendência observada, na variação da taxa de reação com o tamanho das partículas metálicas, sugere que pode ser devida à forte interação metal-suporte e à presença de impurezas (e.g. íons Cl^- , íons Na^+).

Segundo KONINGSBERGER e VAARKAMP (1995) e ZHANG e BEARD (1999) a forte interação entre o metal e o suporte pode resultar na transferência de

Tabela 3.8 Parâmetros de reação (planejamento L12)

CATAL.	FATORES											VELOC. INICIAL ESPEC.			323 K			
	ξ_{A1} μm	ξ_{A2} % p/p	ξ_{A3} átm/átm	ξ_{A4} K	ξ_{A5} h	ξ_{A6} K	ξ_{A7} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	ξ_{A8} h	ξ_{A9} K	ξ_{A10} $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$	ξ_{A11} h	$(\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1})$			TOR $\text{s}^{-1} \times 10^{-2}$	A $\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \times 10^8$	E_A kJ mol^{-1}	C_d $\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$
A-01	450	2,5	1	300	4	550	40	2	550	40	2	1,00	1,46	2,89	1,83	0,46	46,09	5,82
A-02	450	2,5	1	300	4	700	80	4	700	80	4	0,82	1,41	2,27	1,51	0,19	44,17	1,89
A-03	450	2,5	2	350	10	550	40	2	700	40	2	1,29	1,69	3,40	1,72	0,11	41,79	1,07
A-04	450	6,5	1	350	10	550	80	4	550	80	4	2,10	3,35	5,53	1,89	0,21	41,99	0,83
A-05	450	6,5	2	300	10	700	40	4	550	40	4	1,53	3,26	4,84	1,77	3,66	50,10	1,02
A-06	450	6,5	2	350	4	700	80	2	700	80	2	2,20	3,86	6,59	1,82	1,85	47,52	1,45
A-07	110	2,5	2	350	4	550	80	4	550	80	4	0,91	1,57	3,00	2,00	3,82	51,77	1,26
A-08	110	2,5	2	300	10	700	80	2	550	80	2	0,79	1,31	2,68	1,44	5,08	52,92	2,14
A-09	110	2,5	1	350	10	700	40	4	700	40	4	1,07	1,57	2,90	1,64	0,17	43,21	3,38
A-10	110	6,5	2	300	4	550	40	4	700	40	4	2,99	4,89	9,99	2,82	14,40	52,17	0,17
A-11	110	6,5	1	350	4	700	40	2	550	40	2	1,91	3,62	5,95	2,06	3,33	49,37	1,73
A-12	110	6,5	1	300	10	550	80	2	700	80	2	4,45	5,35	11,87	3,06	0,44	42,22	3,06

FATORES

ξ_{A1} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
 ξ_{A2} : Teor metálico de Pt
 ξ_{A3} : Razão atômica de Na/Pt
 ξ_{A4} : Temperatura de impregnação
 ξ_{A5} : Tempo de secagem

ξ_{A6} : Temperatura de calcinação
 ξ_{A7} : Fluxo de ar
 ξ_{A8} : Tempo de calcinação
 ξ_{A9} : Temperatura de redução
 ξ_{A10} : Fluxo de H_2
 ξ_{A11} : Tempo de redução

VELOCIDADE INICIAL ESPECÍFICA DE REAÇÃO (Hidrogenação de Benzeno a Cicloexano)

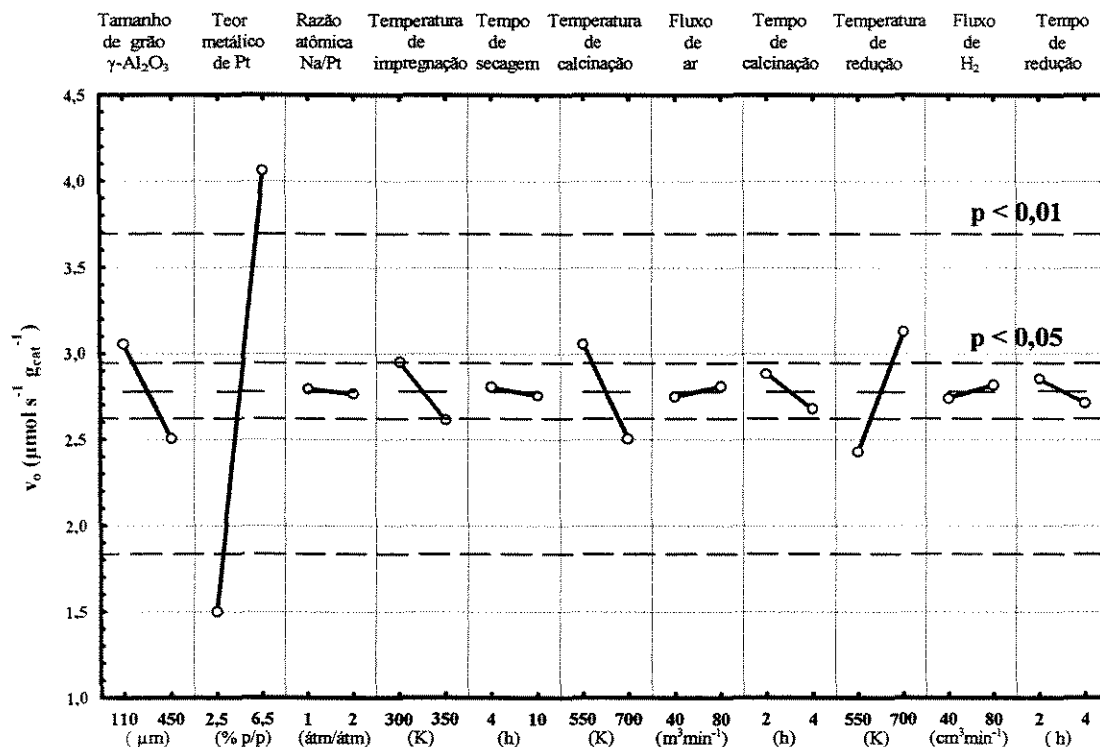


Figura 3.23 Efeitos dos fatores de preparação na v_0 (planejamento L12)

elétrons do metal para os átomos de oxigênio do suporte. Conseqüentemente, as partículas de Pt tornam-se ligeiramente elétron-deficiente (Seção 1.2.3.2). A adsorção do benzeno nos sítios ativos das partículas de Pt é feita através de ligações π (transferência de elétrons do anel de benzeno às partículas metálicas). Assim, a queda da taxa de giro em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com a diminuição no tamanho das partículas metálicas abaixo de 2 nm pode ser devida à forte adsorção de espécies de benzeno sobre as pequenas partículas metálicas (LIN e VANNICE, 1993a).

Em relação à presença de impurezas, BORGNA *et al.* (1999), em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados a partir de precursores clorados, observaram que com o aumento da temperatura de calcinação (573 K até 773 K) se apresenta uma crescente formação de espécies oxiclорadas de Pt difíceis de reduzir completamente (Seção 1.2.3.2). Segundo FLORES *et al.* (1992) os íons Cl^- são preferencialmente localizados na periferia das

TAXA DE GIRO (Hidrogenação de Benzeno a Cicloexano)

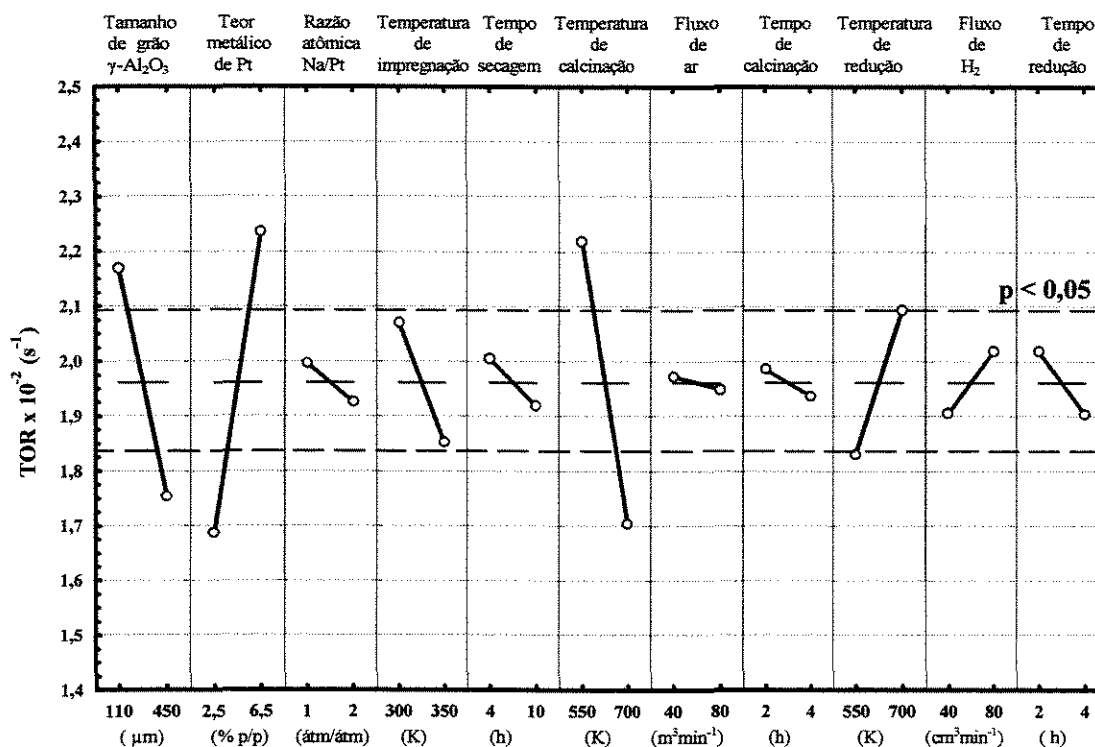


Figura 3.24 Efeitos dos fatores de preparação na taxa de giro (planejamento L12)

partículas de Pt na interface com o suporte e podem alterar as propriedades adsorptivas da superfície da fase ativa, diminuindo a atividade dos catalisadores (Seção 1.3.1). A respeito dos íons Na^+ , são preferentemente localizados nas vacâncias catiônicas octaédricas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e apresentando baixa eletronegatividade em comparação com os íons Al^{+3} (MOHAMMED *et al.*, 1993), ocasionando diminuição da acidez do suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtendo-se assim, catalisadores com baixas frações de átomos de metal expostos (Seção 1.3.1).

As temperaturas de calcinação e redução também influenciaram na v_0 e TOR. Os sólidos calcinados a 700K apresentaram menores valores de v_0 e TOR em 18% e 23%, respectivamente, em relação àqueles calcinados a 550K. Esta observação concorda com o sugerido nos parágrafos precedentes. Assim, quanto maior é a temperatura de calcinação menor é o tamanho médio das partículas metálicas e conseqüentemente com aumento da temperatura de calcinação, também, podem ser formadas espécies oxiclорadas de Pt difíceis de reduzir. Ambos os fatores, influenciam, diminuindo a taxa de reação nos sólidos. No

entanto, o aumento da temperatura de redução de 550K até 700K mostrou uma tendência contrária a temperatura de calcinação, favorecendo ao incremento de v_o e TOR em 29% e 14%, respectivamente. A extensão destes efeitos, em relação ao tamanho dos efeitos observados com o aumento do teor metálico, pode ser considerado pequeno (Tabela C.1).

Outro fator que também influenciou em menor grau a v_o e TOR foi o tamanho do grão do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com tamanhos do grão de 110 μm apresentaram maiores valores de v_o e TOR que aqueles preparados sobre tamanhos de grão de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 450 μm (Tabela C.1). Isto, permite sugerir que com o aumento do tamanho médio do grão do suporte, os catalisadores podem estar sendo afetados por efeitos de difusão. No entanto, a variação no tamanho do grão do suporte não resultou em uma variação estatisticamente significativa no valor da energia de ativação (Tabela C.1) normalmente observado quando os dados de reação são obtidos em condições de transferência de massa.

No planejamento L8 (Tabela 3.9) os fatores mais significativos foram: o teor metálico, a etapa de calcinação e a presença de íons Na^+ (Figuras 3.25 e 3.26). O efeito do teor metálico sobre v_o e TOR foi semelhante o observado no planejamento L12. Os catalisadores calcinados antes da redução, apresentaram valores de v_o e TOR superiores em 120% e 40%, respectivamente, em relação àqueles sólidos ativados por redução direta. Em contraposição, no planejamento L12 foi observado que para incremento da temperatura de calcinação, os valores de v_o e TOR tendem a diminuir. Destas observações experimentais, pode-se sugerir que as partículas metálicas resultantes da redução dos complexos óxidos obtidos a temperaturas moderadas de calcinação (550K), $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$, resultam mais convenientes que aqueles obtidos a altas temperaturas de calcinação (>700K), $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_x\text{Cl}_y]$, possivelmente porque estas últimas espécies resultam em partículas metálicas bem dispersas (LIESKE *et al.*, 1983 e LIETZ *et al.*, 1983), aumentando as probabilidades de uma maior interação metal-suporte e a possível formação de espécies oxiclорadas de Pt difíceis de reduzir, os mesmos que interferem na atividade dos sólidos,

Tabela 3.9 Parâmetros de reação (planejamento L8)

CATAL.	ξ_{B1}	ξ_{B2} átm/átm	ξ_{B3}	FATORES				323 K				C_d
				ξ_{B4}	ξ_{B5}	ξ_{B6} μm	ξ_{B7} % p/p	VELOC. INICIAL ESPEC.		TOR		
								$\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{moléc s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	$\text{s}^{-1}\times 10^{-2}$	$\text{min}^{-1}\times 10^{-3}$	
B-01	sem	sem Na	sem	ar estático	sem	110	2,5	1,21	0,73	1,37	0,65	
B-02	sem	sem Na	sem	vácuo	com	450	6,5	4,91	2,96	2,89	1,04	
B-03	sem	1	com	ar estático	sem	450	6,5	2,05	1,23	2,04	1,78	
B-04	sem	1	com	vácuo	com	110	2,5	2,09	1,26	2,10	1,58	
B-05	com	sem Na	com	ar estático	com	110	6,5	6,98	4,21	2,91	4,50	
B-06	com	sem Na	com	vácuo	sem	450	2,5	1,48	0,89	1,42	2,22	
B-07	com	1	sem	ar estático	com	450	2,5	1,26	0,76	1,37	1,34	
B-08	com	1	sem	vácuo	sem	110	6,5	1,83	1,10	1,76	2,39	

Temperaturas de calcinação e redução = 625 K; fluxo de gases ar ou $\text{H}_2 = 60 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$; tempos de tratamentos térmicos = 3 h.

FATORES ξ_{B1} : Presença de luz visível ξ_{B2} : Razão atômica de Na/Pt ξ_{B3} : Tempo de envelhecimento (1h) ξ_{B4} : Tipo de secagem ξ_{B5} : Etapa de calcinação ξ_{B6} : Tamanho médio do grão, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ξ_{B7} : Teor metálico de Pt

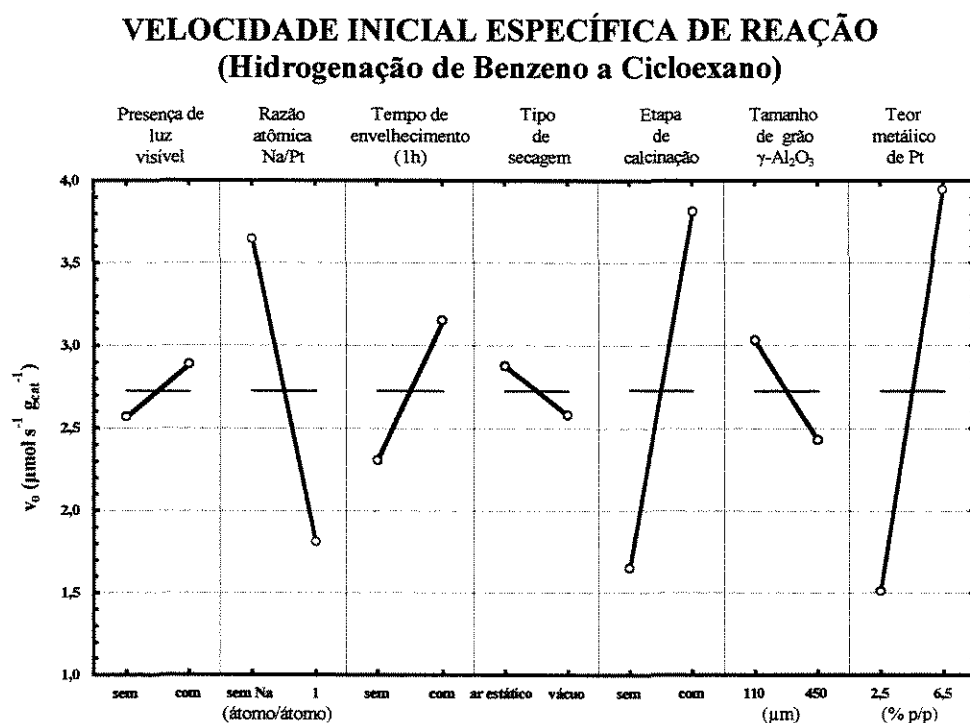


Figura 3.25 Efeitos dos fatores de preparação na v_0 (planejamento L8)

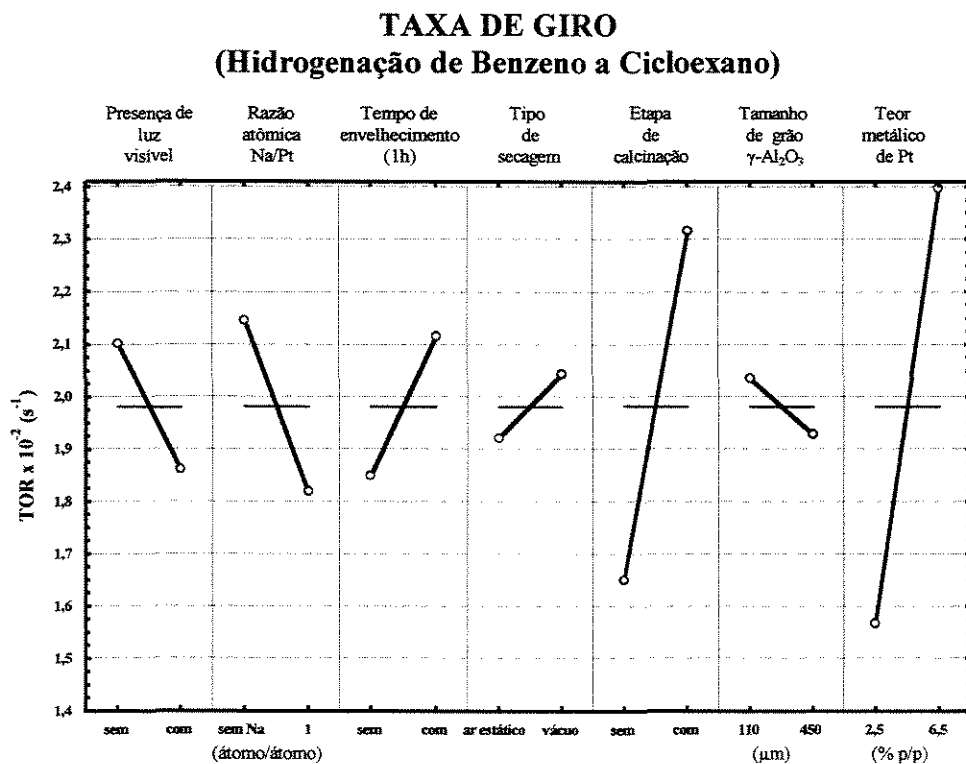


Figura 3.26 Efeitos dos fatores de preparação na taxa de giro (planejamento L8)

diminuindo-a (Seção 1.3.1). Por outro lado, o uso da etapa de calcinação a temperaturas moderadas também é mais conveniente em relação aos catalisadores ativados por redução direta, pois as espécies resultantes após secagem, e.g., $\sim\text{Al-OH}_2^+[\text{HPtCl}_6]^-$, por redução direta tendem a sinterizar, diminuindo assim, o número de sítios ativos (CHU e RUCKENSTEIN, 1978).

Em catalisadores com 6,5% Pt (p/p), preparados a partir de soluções aquosas de H_2PtCl_6 e NaOH, mantendo uma razão atômica de Na/Pt ≈ 1 (Tabela A.2), foram evidenciadas quedas na v_o e TOR de ca. 66% e 37%, respectivamente, em relação àqueles sólidos preparados com o mesmo teor metálico, sem adição de íons Na^+ (Tabela 3.9). O efeito da presença de íons Na^+ na v_o e TOR em catalisadores 2,5%Pt (p/p), mantendo a mesma razão atômica (Na/Pt ≈ 1), foi menos evidente por apresentar menores variações. No entanto, a taxa de reação nos catalisadores 2,5%Pt (p/p) foi maior para os sólidos preparados com tempo de envelhecimento de uma hora após a impregnação em relação àqueles preparados com o mesmo teor metálico e sem tempo de envelhecimento (Seções 2.1.2 e 3.1.1).

No planejamento de superfície de respostas (Tabela 3.10), os dados da v_o foram ajustados a um modelo polinomial de 2ª ordem, com um coeficiente de determinação de 0,90. Nas Figuras 3.27 e 3.28 são mostradas as superfícies de respostas da v_o obtidas em função do teor metálico e das temperaturas de calcinação e redução, segundo a seguinte relação polinomial:

$$\hat{y}_{v_o} = 6,05 + 2,50X_1 - 0,47X_2 + 0,44X_3 - 0,24X_1X_2 + 0,76X_1X_3 - 0,44X_2X_3 - 0,70X_1^2 - 0,55X_2^2 + 0,15X_3^2 \quad (3.14)$$

$(\pm 0,73) (\pm 0,34) (\pm 0,34) (\pm 0,34) (\pm 0,45) (\pm 0,45) (\pm 0,45) (\pm 0,38) (\pm 0,38) (\pm 0,38)$

sendo: $\hat{y}_{v_o}$, velocidade inicial específica de reação na hidrogenação de benzeno a cicloexano ($\mu\text{mol.s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); X_1 , X_2 e X_3 , variáveis codificadas do teor metálico, da temperatura de calcinação e da temperatura de redução, respectivamente (Equações 3.3, 3.4 e 3.5). Entre parênteses encontram-se os valores de desvio padrão dos coeficientes de regressão.

Através das Figuras 3.27 e 3.28 pode-se verificar as observações feitas nos planejamentos experimentais L8 e L12 ao início desta mesma seção. Assim, na Figura 3.27

Tabela 3.10 Parâmetros de reação (planejamento de superfície de resposta)

CAT.	TEOR METÁLICO %Pt P/P	TEMP. CALC. K	TEMP. REDUÇÃO K	323 K			
				VELOC. INICIAL $\mu\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	ESPEC. $\text{moléc s}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\times 10^{18}$	TOR $\text{s}^{-1}\times 10^{-2}$	C_d $\text{min}^{-1}\times 10^{-3}$
C-01	2,55	550	550	1,90	1,14	1,80	1,90
C-02	6,48	550	550	6,18	3,72	2,71	3,40
C-03	2,47	700	550	1,81	1,09	1,83	1,81
C-04	6,48	700	550	6,32	3,81	2,53	0,84
C-05	2,47	550	700	2,64	1,59	2,56	2,30
C-06	6,48	550	700	11,16	6,72	5,09	2,28
C-07	2,48	700	700	1,99	1,20	1,79	0,65
C-08	6,48	700	700	8,33	5,02	3,56	3,22
C-09	4,49	625	625	6,62	3,99	4,10	1,90
C-10	4,49	625	625	5,68	3,42	3,74	2,10
C-11	4,49	625	625	5,89	3,55	3,85	1,31
C-12	0,99	625	625	0,83	0,50	1,60	1,00
C-13	8,03	625	625	7,04	4,24	2,80	1,70
C-14	4,49	500	625	5,24	3,16	3,76	1,40
C-15	4,49	750	625	3,47	2,09	1,83	0,60
C-16	4,49	625	500	6,88	4,14	4,53	2,30
C-17	4,49	625	750	5,76	3,47	2,91	2,90

depreende-se que a região a onde v_o tende a ser maior é para altos teores metálicos de Pt (ca. 6,5%Pt p/p) e a temperaturas moderadas de calcinação (ca. 600K). Por outro lado, segundo a Figura 3.28 os valores de v_o aumentam com o aumento do teor metálico e da temperatura de redução.

No caso dos dados obtidos para a taxa de giro não foi possível ajustar satisfatoriamente a um dos modelos polinomiais linear ou de 2ª ordem propostos no Apêndice B, apresentando uma falta de ajuste de 35%. A falta de ajuste pode ser devido a vários fatores: (i) algumas variáveis importantes não foram consideradas quantitativamente no modelo estatístico em estudo (e.g., %Cl⁻ residual p/p); (ii) o ajuste dos dados experimentais obtidos não corresponde a um modelo linear nem quadrático, sendo mais bem representada por outros modelos matemáticos (e.g., cúbico); (iii) erro experimental. No entanto, tomando como referência os efeitos estimados para a taxa de giro no

VELOCIDADE INICIAL ESPECÍFICA DE REAÇÃO (Hidrogenação de Benzeno a Cicloexano)

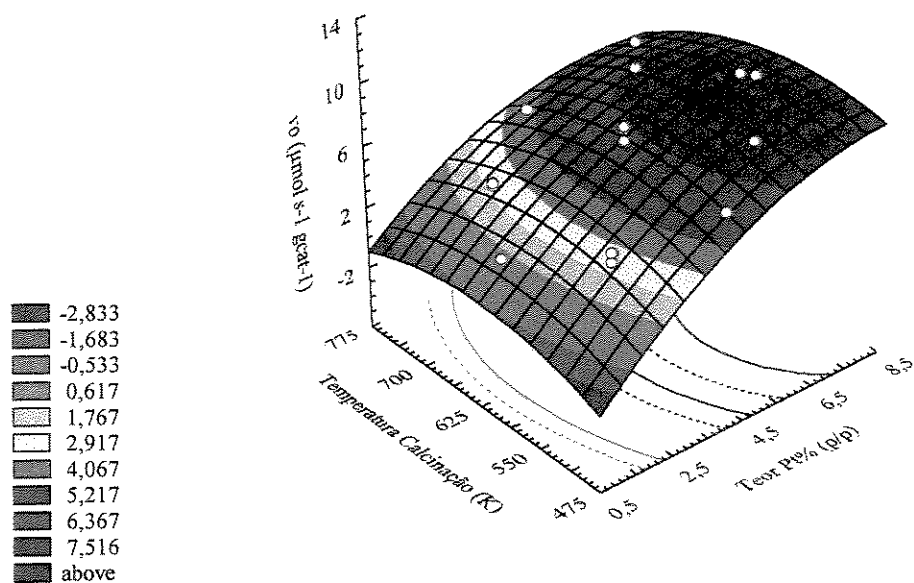


Figura 3.27 Superfície de resposta de v_0 em função do teor metálico de Pt e da temperatura de calcinação

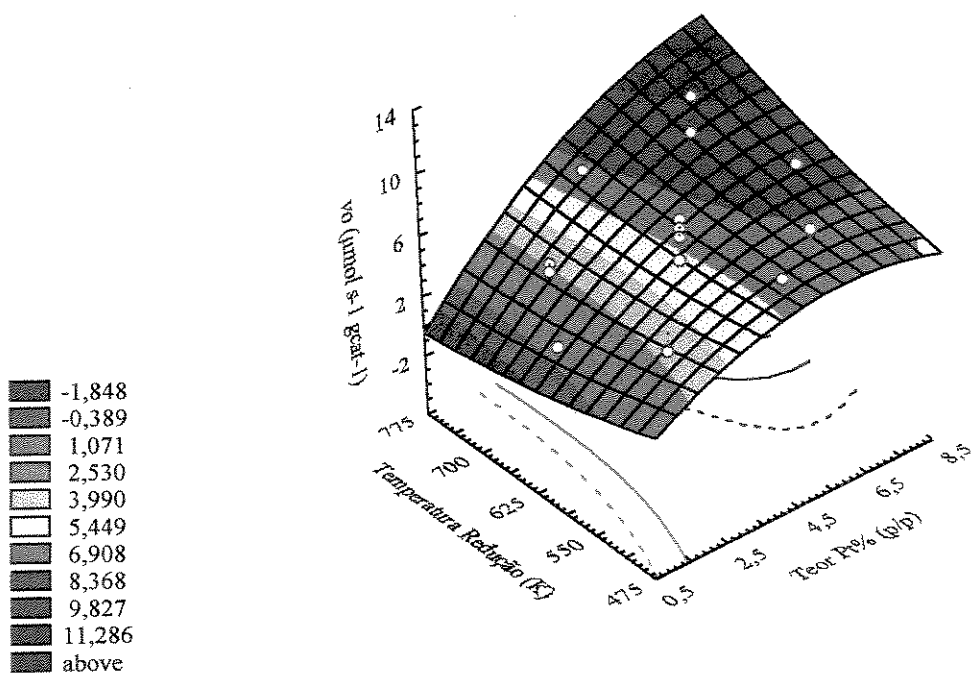


Figura 3.28 Superfície de resposta de v_0 em função do teor metálico de Pt e da temperatura de redução

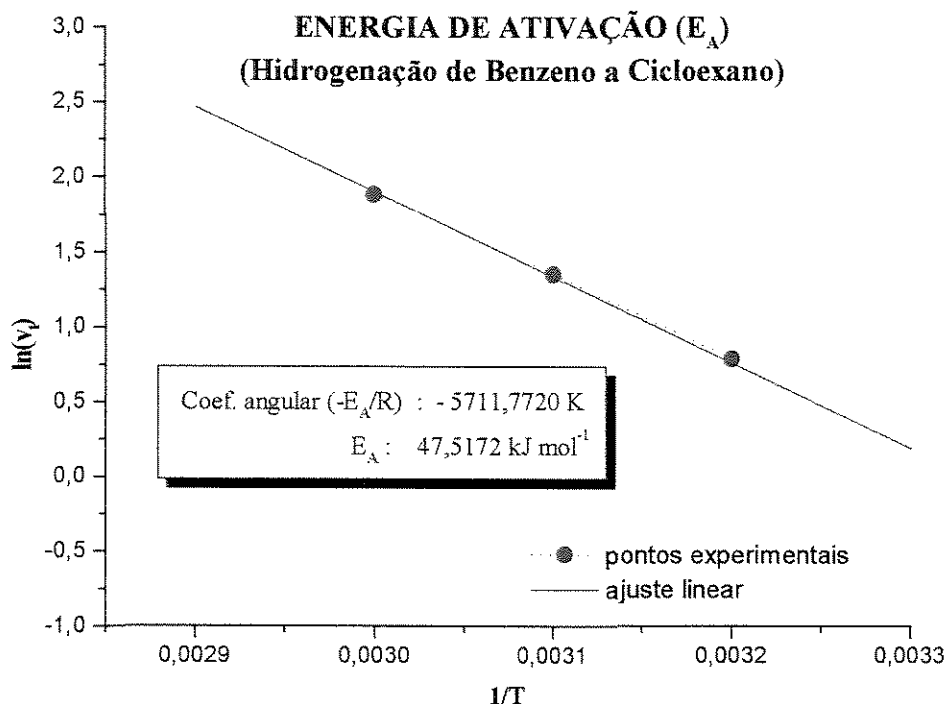


Figura 3.29 Influência da temperatura na v_o de acordo com a lei de Arrhenius (catalisador A-06)

planejamento de superfícies de resposta (Tabela C.3), pode-se sugerir que para maximizar a taxa de giro de catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ na reação de hidrogenação de benzeno é necessário que a temperatura de calcinação seja moderadas (~550 K) e a temperatura de redução seja alta (~ 773 K).

3.2.2 Energia de Ativação

A energia de ativação (E_A) para reação da hidrogenação de benzeno a cicloexano foi determinada utilizando a relação de Arrhenius (Seção 2.4.2) a partir das v_o obtidas a 313K, 323K e 333K (e.g., Figura 3.29).

Segundo o planejamento L12 (Tabela 3.8), a mudança na razão atômica de Na/Pt, foi o único fator que maior influência apresentou na energia de ativação (Figura 3.30). Os sólidos preparados a partir de uma solução precursora de Pt e Na mantendo uma razão

ENERGIA DE ATIVAÇÃO (Hidrogenação de Benzeno a Cicloexano)

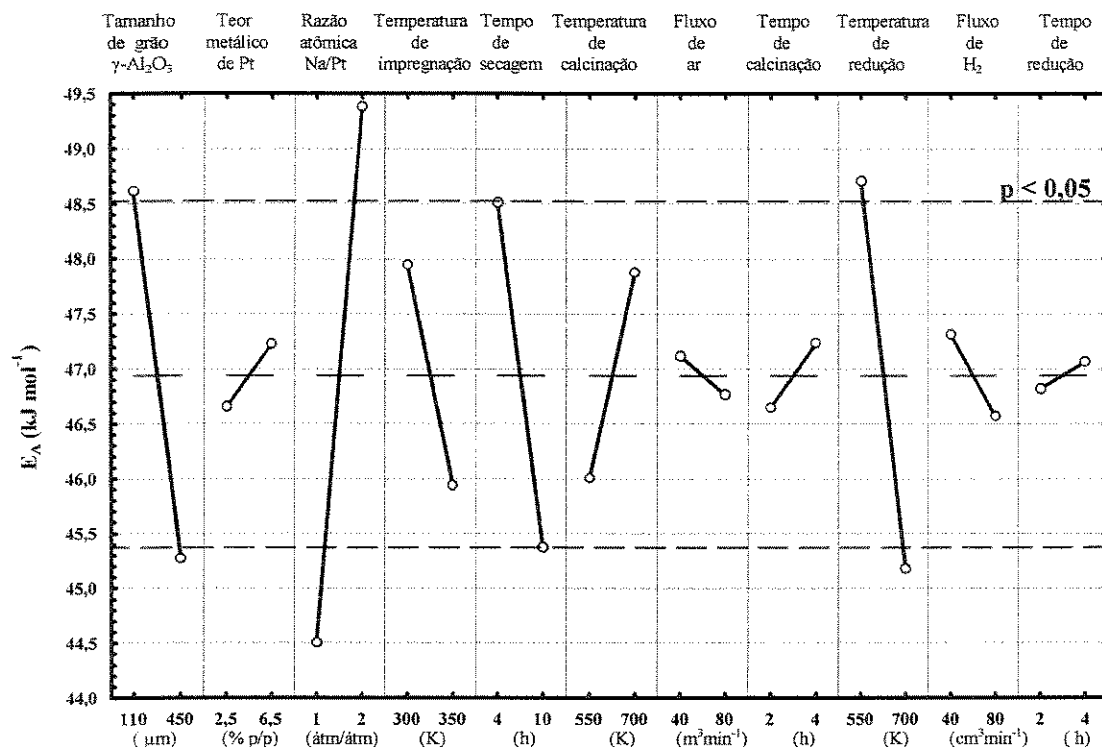


Figura 3.30 Efeitos dos fatores de preparação na E_A (planejamento L12)

atômica de Na/Pt ≈ 2 , apresentaram um aumento na energia de ativação de ca. 11% em relação àqueles catalisadores preparados com uma razão atômica de Na/Pt ≈ 1 . Os outros fatores, não mostraram nenhuma influência significativa sobre a energia de ativação.

Dos resultados mostrados na Tabela 3.8, o valor médio da E_A foi igual a $46,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Considerando que neste planejamento todos os catalisadores apresentaram diferentes conteúdos de teores de sódio (entre 0,3 e 1,5 %Na p/p, Tabela A.2), a E_A obtida neste trabalho foi próxima ao valor médio experimental de LIN e VANNICE (1993a), a mesma, que foi igual a $47,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ sobre catalisadores $0,78\%\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, livres de impurezas e ativadas por redução a 773K. No entanto, BASSET *et al.* (1975) para catalisadores de $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos entre 0,25 e 4%Pt (p/p), preparados a partir de diferentes precursores metálicos clorados (e.g., H_2PtCl_6) e não clorados (e.g., $\text{Pt}[\text{NO}_2]_2[\text{NH}_3]_2$), encontraram valores de energia de ativação para a hidrogenação de benzeno a cicloexano próximo a $41,3 \pm 1,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A partir destas observações pode-se

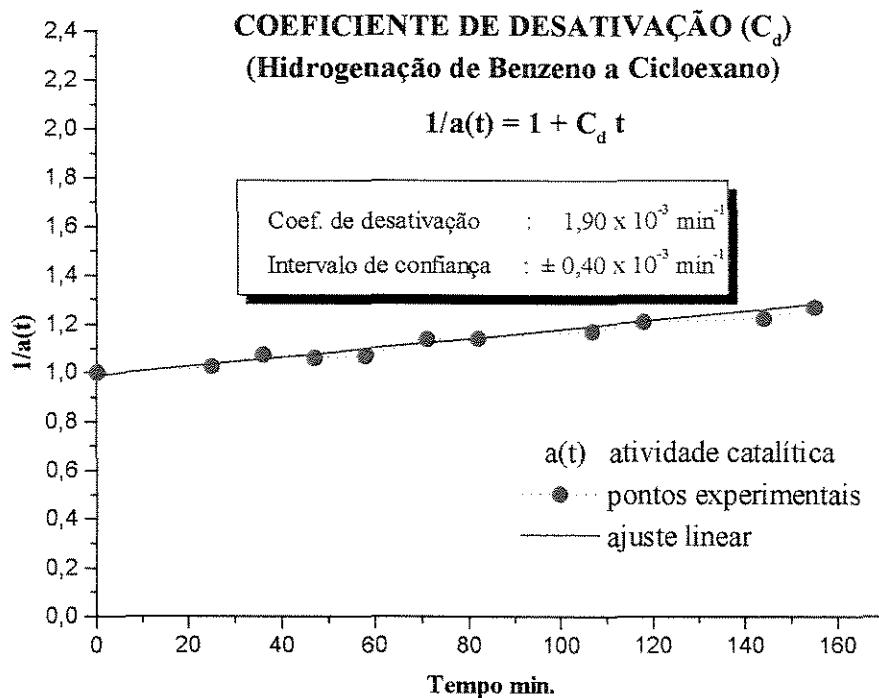


Figura 3.31 Determinação do coeficiente de desativação em catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ (catalisador C-09)

sugerir que a presença de impurezas pode modificar ligeiramente o valor da energia de ativação, possivelmente devida à modificação das propriedades eletrônicas das partículas metálicas (Seção 1.3.1). Este efeito, que alterou a energia de ativação em quase 11%, pode-se considerar estatisticamente desprezível. Assim, em concordância com BASSET *et al.* (1975) pode ser sugerido que a energia de ativação específica não depende dos fatores de preparação dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃.

3.2.3 Coeficiente de Desativação

O coeficiente de desativação (C_d) foi determinado a partir das medidas de velocidade de reação obtidas em função do tempo t a 323K (Equação 2.20). Segundo CUNHA (1995), PEREIRA (1996) e neste trabalho fica evidenciado que a desativação dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ na hidrogenação de benzeno obedece a uma lei cinética de segunda ordem (e.g., Figura 3.31). Segundo LIN e VANNICE (1993a),

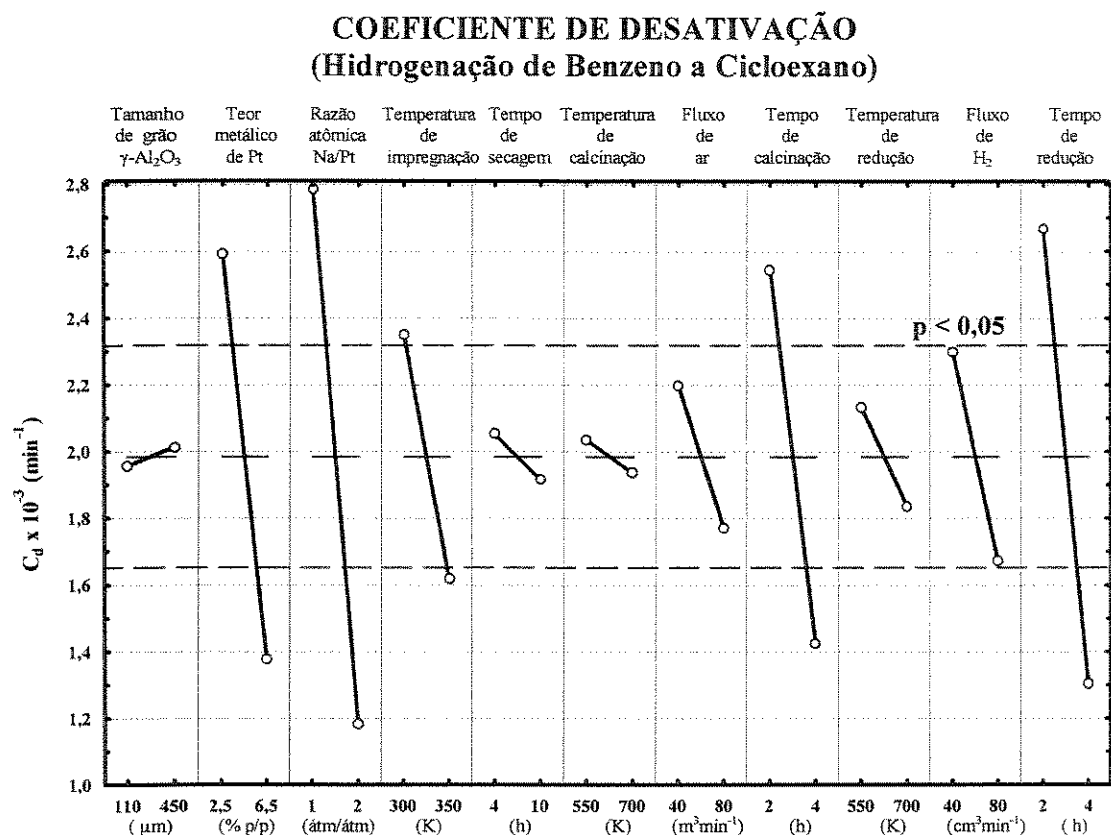


Figura 3.32 Efeitos dos fatores de preparação no C_d (planejamento L12)

GONZALES *et al.* (1994) e POONDI e VANNICE (1996) a desativação progressiva dos catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na hidrogenação de benzeno deve-se a formação de espécies de benzeno deficientes de hidrogênio sobre os sítios ativos (Seção 1.3.1). Assim, foi observado que a perda da atividade dos catalisadores foi, em média, de 17% durante 2 horas de reação contínua. Este valor foi próximo aos valores obtidos por FLORES *et al.* (1992), entre 10% e 15%, sobre o mesmo tipo de catalisadores.

A partir dos resultados da análise estatística do planejamento L12 (Tabela 3.8) os fatores que maior influência apresentaram na variabilidade do coeficiente de desativação foram o teor metálico, a presença de íons Na^+ e os tempos de calcinação e de redução (Figura 3.32). Em todos os casos, variando o teor metálico de 2,5 até 6,5 %Pt p/p, a razão atômica de Na/Pt de 1 até 2 e os tempos de calcinação e redução de 2 até 4 h, respectivamente, significou uma queda no coeficiente de desativação em ca. 50% (Tabela C.1).

COEFICIENTE DE DESATIVAÇÃO (Hidrogenação de Benzeno a Cicloexano)

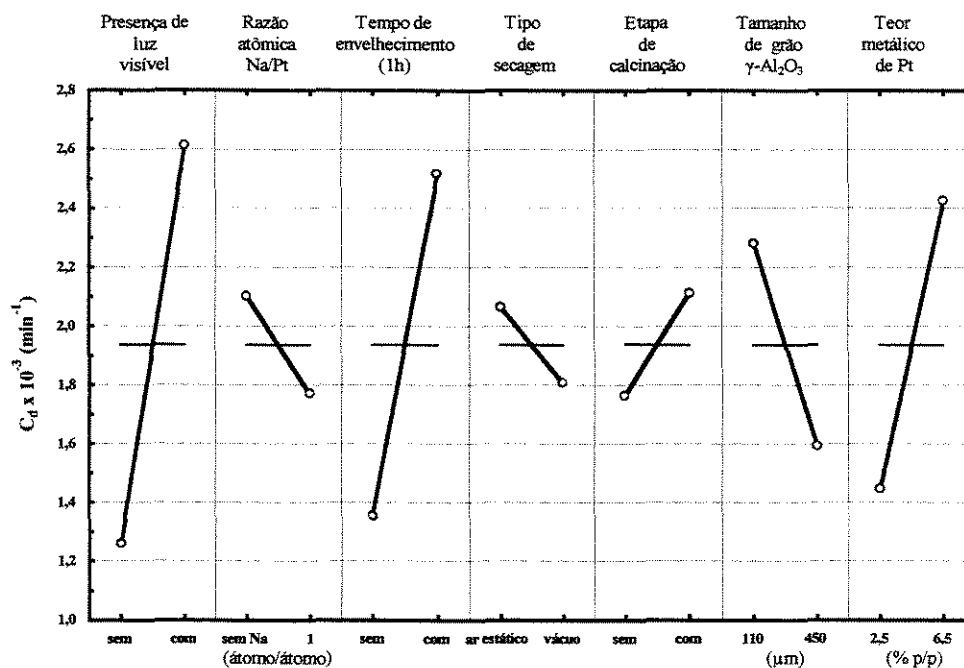


Figura 3.33 Efeitos dos fatores de preparação no C_d (planejamento L8)

No planejamento L8 (Tabela 3.9) os efeitos obtidos para o coeficiente de desativação (Tabela C.2) demonstram que foi sensível à presença da luz visível durante a etapa de impregnação da solução precursora no suporte, ao tempo de envelhecimento (1h) da amostra após impregnação, ao teor metálico e ao tamanho do grão do suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.33). No planejamento L8, o efeito do aumento do teor metálico no coeficiente de desativação foi contrario ao observado no planejamento L12. Assim, quanto maior foi o teor metálico maior foi o coeficiente de desativação (Tabela C.2). No entanto, no planejamento L8, os sólidos que foram preparados com uma razão atômica Na/Pt ≈ 1 apresentaram, em média, uma queda pequena de 3%. Portanto, comparando os resultados dos planejamentos L12 e L8, pode-se sugerir que a presença de íons Na^+ , favorece a diminuição do coeficiente de desativação.

Segundo LIN e VANNICE (1993b), a reação de hidrogenação de benzeno é sensível às propriedades eletrônicas do metal, o qual depende da acidez do suporte. Assim, em catalisadores de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a densidade eletrônica dos átomos de platina pode ser maior em presença de íons Na^+ , pois o sódio tem maior afinidade com os átomos de

oxigênio do suporte e este pode contribuir na diminuição da interação metal-suporte pela menor transferência de elétrons da platina aos átomos do oxigênio do suporte. Portanto, pode-se considerar que na reação de hidrogenação de benzeno, a energia de adsorção das espécies de benzeno, feita através de ligações π sobre as partículas metálicas, pode ser menor em presença de íons Na^+ ($\approx 1\%$ Na p/p), diminuindo assim, a desativação dos catalisadores com o transcorrer da reação. Em contraposição, a taxa de reação da hidrogenação de benzeno tende a ser maior em catalisadores preparados livre de impurezas.

A queda do coeficiente de desativação com o aumento do tempo e da vazão dos gases nas etapas de calcinação e redução, permitem sugerir que quanto maiores são os tempos de tratamentos térmicos e a vazão de gases, melhor é o estabelecimento do arranjo da estrutura geométrica e das propriedades eletrônicas da superfície ativa dos sólidos, favorecendo assim, a uma maior atividade do catalisador. No entanto, segundo McMILLAN e AGRAWAL (1988) e MARÉCOT *et al.* (1994) tempos prolongados (> 6 ou 10 h) de tratamentos térmicos a altas temperaturas (> 673 K) podem conduzir a sinterização das partículas metálicas, com a conseqüente diminuição no número de sítios ativos. Por outro lado, quanto maior é a vazão de gases nas etapas de calcinação e redução maior é a fração de átomos expostos (COROLLEUR *et al.*, 1972). Assim, uma fração alta de átomos expostos, com tamanhos de partículas metálicas menores a 2 nm, nem sempre favorece ao aumento da atividade dos sólidos na hidrogenação de benzeno. A mudança das temperaturas de calcinação e redução, na faixa de 550K a 700K não apresentaram efeitos significativos sobre o coeficiente de desativação.

A presença de luz visível, o tempo de envelhecimento de 1h após impregnação da solução precursora no suporte óxido e a diminuição do tamanho médio do grão do suporte óxido, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, favoreceram ao aumento do valor do coeficiente de desativação. Estes efeitos não foram reportados na literatura. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho (Tabela C.2), permitem sugerir que o coeficiente de desativação depende do mecanismo de adsorção das espécies ou complexos aniônicos adsorvidos durante a etapa de impregnação. Isto é, sob as condições de impregnação mencionadas, existe a probabilidade de obter um maior número de sítios que tendem a adsorver fortemente espécies de benzeno. Resultando, em conseqüência, uma maior desativação dos sólidos na hidrogenação de benzeno.

No planejamento de superfícies de resposta a influência dos fatores de preparação no coeficiente de desativação não foi possível se ajustar a um modelo polinomial de 2ª ordem apresentando uma falta de ajuste de ca. 40%.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, permitiram concluir:

Das técnicas de quimissorção e titulação :

A quimissorção de hidrogênio nos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ é aparentemente sensível à estrutura da fase ativa e depende significativamente do teor metálico e da temperatura de calcinação e redução. A quimissorção de oxigênio é influenciada pelos mesmos fatores que afetam a quimissorção de hidrogênio. A titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio mostrou menor sensibilidade aos fatores de preparação, sendo influenciado unicamente pelo teor metálico.

A variabilidade da razão de titulação depende unicamente da temperatura de redução. A razão de quimissorção é influenciada pela temperatura de redução, teor metálico e presença de íons Na⁺. Para os catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ foi evidenciado que as estequiometrias de adsorção dissociativa de gases são próximas aos valores obtidos por O'REAR *et al.* (1990), sendo: O/Pt = 0,71 e H/Pt = 1,1.

Dos parâmetros de caracterização:

Os parâmetros de caracterização dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, foram estimados a partir da titulação de oxigênio adsorvido com hidrogênio. A fração de átomos metálicos expostos diminuiu com o aumento do teor metálico e foi favorecido com a temperatura de calcinação e de redução. Catalisadores preparados com 6,5%Pt (p/p) e calcinados, antes da etapa de redução, apresentaram tamanhos de partículas metálicas inferiores a 2,2 nm. Nos sólidos ativados por redução, foram obtidos tamanhos de partículas metálicas de até 3,7 nm. A presença de íons Na⁺ contribuiu na diminuição da fração de átomos metálicos expostos. Os efeitos da etapa de calcinação e da presença de íons Na⁺ não foram significativos em sólidos preparados com baixos teores de Pt (ca. 2,5% Pt p/p) e de Na (< 0,5% p/p). O

tempo de envelhecimento (1 h) à temperatura de impregnação foi mais significativo nos sólidos preparados com 2,5%Pt (p/p).

Os fatores restantes apresentaram efeitos pouco significativos que podem confundir-se com erro experimental.

Dos parâmetros da atividade catalítica:

Na hidrogenação de benzeno (323K) sobre catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, a velocidade inicial específica de hidrogenação de benzeno, apresentou sensibilidade aos mesmos fatores de preparação que influenciaram na fração de átomos metálicos expostos. A taxa de reação aumento, enquanto o teor metálico e a temperatura de redução aumentaram. No entanto, diminuiu quando a temperatura de calcinação e a presença de íons Na⁺ aumentaram. Catalisadores não calcinados apresentaram, menor taxa de reação que aqueles calcinados antes da etapa de redução. Os sólidos calcinados a temperaturas moderadas (ca. 550 K) apresentaram maior taxa de reação que aqueles calcinados a ca. 700 K. Este efeito foi mais significativo nos sólidos com altos teores metálicos (6,5% Pt p/p). As taxas de reação, nos sólidos preparados com baixos teores metálicos, ca. 2,5% Pt p/p, foram favorecidos pelo tempo de envelhecimento (1 h) à temperatura de impregnação. A taxa de giro (TOR) apresentou uma queda, quando o diâmetro médio das partículas metálicas diminuiu de 2,2 até 1 nm. A energia de ativação foi influenciada pela presença de íons Na⁺. O coeficiente de desativação, diminuiu com o aumento do teor metálico em presença de íons Na⁺. Em menor grau, o coeficiente de desativação também diminuiu com aumento dos fluxos dinâmicos de ar e hidrogênio (40 até 80 cm³min⁻¹) e do tempo (2 até 4 h) nas etapas de calcinação e redução, respectivamente.

A perda da atividade dos catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, foi atribuída à forte adsorção de espécies de benzeno deficientes em H sobre os sítios ativos através de ligações π (transferência de elétrons do anel de benzeno ao metal. A aparente sensibilidade da hidrogenação de benzeno (323 K) à estrutura da fase ativa, foi atribuída: (i) ao aumento da interação metal-suporte, incrementando-se esta com a diminuição do tamanho das partículas metálicas, provocado pelo caráter elétron-deficiente das partículas metálicas (transferência de elétrons do metal aos átomos de oxigênio do suporte); (ii) à possível

formação de espécies $[\text{Pt}(\text{OAl})_4]$ ou $[\text{Pt}_n^+\text{Al}(\text{O})_3]$ após calcinação (ca. 700 K), que são difíceis de reduzir por completo mesmo a altas temperaturas de redução (ca. 770K) sob fluxo de hidrogênio; e (iii) à presença de íons Cl^- e íons Na^+ .

Dos métodos estatísticos:

Os métodos estatísticos de Taguchi (e.g., planejamentos L12 e L8), permitem identificar os fatores mais significativos e a extensão dos seus efeitos, os mesmos que podem ser utilizados como planejamentos de triagem, para projetar novos planejamentos experimentais de maior resolução com menor número de fatores a controlar. Os modelos estatísticos obtidos a partir dos planejamentos de superfície de respostas, permitem prever satisfatoriamente os resultados experimentais.

SUGESTÕES

Para o prosseguimento do presente trabalho pode-se sugerir os seguintes estudos:

Caraterização complementar por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para análise da distribuição, tamanhos e morfologia das partículas metálicas;

Utilizar uma reação sensível à estrutura da platina como a isomerização/hidrogenólise de metilciclopentano.

Utilizar uma reação sensível à presença de íons Na^+ em catalisadores de Pt/ γ - Al_2O_3 , como a redução de monóxido de nitrogênio com propano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLINGER, N., CAVA, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL, N. A., STEVENS, C. L. *Química orgânica*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S.A., 1978, 961 p.
- BARROS, B., SPACINO, I., BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas-SP: Unicamp, 1995, 299 p.
- BASSET, J. M., DALMAI, G., PRIMET, M., MUTIN, R. A study of benzene hydrogenation and identification of the adsorbed species with Pt/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 37, p. 22-36, 1975.
- BENSON, J. E., BOURDART, M. Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas. *Journal of Catalysis*, v. 4, p. 704-710, 1965.
- BERGERET, G., GALLEZOT, P. *Particle size and dispersion measurements*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 2, p. 439-464.
- BLASIUS, E., PREETZ, W., SCHMITT, R. Untersuchung des verhaltens der chorokomplexe der platinelemente in lösung und an anionenaustauschern. *Journal Inorganic Nuclear Chemical*, v. 19, p. 115-132, 1961.
- BORGNA, A., GARETTO, T. F., APESTEGUÍA, C. R., LE NORMAND, F., MORAWECK, B. Sintering of chlorinated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts: An in situ study by x-ray adsorption spectroscopy. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 433-441, 1999.
- BOUBLÍK, T., FRIED, V., HÁLA, E. *The vapor pressures of pure substances*. Netherlands: ELSEVIER, 1984, 972 p.
- BOUDART, M., Catalysis by supported metals. *Advances in Catalysis and Related Subjects*, v. 20, p. 153-166, 1969.
- BOUDART, M., *Principles of heterogeneous catalysis*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 1, p. 1-13.
- BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistic for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*. New York: Wiley, 1978, 653 p.

- BURSIAN, N. R., KOGAN, S. B., DVOROVA, N. M., ERDYAKOVA, L. P., KORCHAGINA, J. A., VOLNYKHINA, N. K. The effect of sodium and fluorine content on the activity of an aluminum-platinum catalyst in benzene hydrogenation and n-pentane isomerization reactions. *Kinetics and Catalysis*, v. 18, n. 1, p. 197-199, 1977.
- CAMPBELL, J. M., SEIMANIDES, S., CAMPBELL, C. T. Probing ensemble effects in surface reactions. 2. Benzene adsorption on clean and bismuth-covered Pt (111). *Journal of Physical Chemistry*, v. 93, p. 815-826, 1989.
- CHE, M., BENNETT, C. O., The influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. *Advances in Catalysis*, v. 36, p. 55-172, 1989.
- CHE, M., CLAUSE, O., MARCILLY, C. *Impregnation and ion exchange*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 1, p. 191-207.
- CHU, Y. F., RUCKENSTEIN, E. On the sintering of platinum on alumina model catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 55, p. 281-298, 1978.
- CONNER, W. C., PAJONK, G. M., TEICHNER, S. J., Spillover of sorbed species. *Advances in Catalysis*, v. 34, p. 1-19, 1986.
- COROLLEUR, C., GAULT, F.G., JUTTARD, D., MULLER, J. M. Effect of the metal particle size in supported catalysts on the selectivity and the reaction mechanisms. *Journal of Catalysis*, v. 27, n. 3, p. 466-468, 1972.
- CUNHA, D. S. *Catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ - Interação metal-suporte*. Lorena-SP: FAENQUIL, 1995, 141 p. Tese (Doutorado).
- DAVIS, J. A., JAMES, R. O., Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Surface of electrical double layer properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 63, n. 3, p. 480-499, 1978.
- DAVISON, C. M., JAMESON, R. F. Complexes formed between the metals and halide ions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 61, p. 2462-2467, 1965.
- DELMON, B. *Formation of final catalyst*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 1, p. 264-286.
- DESYATOV, I. V., PAUKSHTIS, E. A., MASHKINA, A. V. Reaction of tetrahydrofuran with H₂S in the presence of Na⁺/ γ -Al₂O₃. *Reaction Kinetic Catalysis Letter*, v. 51, n. 1, p. 45-50, 1993.

- FENELONOV, V.B., NEIMARK, A.V., KHEIFETS, L. I., SAMAKHOV, A. A. *Analysis of steps of impregnation and drying in preparation of supported catalysts*. In: *Preparation of Catalysts II*, Eds. DELMON, B., GRANGE, P., JACOBS, P.A., PONCELET, G. Amsterdam: Elsevier, 1979, p. 233-244.
- FERREIRA, P., GUERRERO, A., RODRÍGUEZ, I. Hydrogen adsorbed species at the metal/support interface on a Pt/Al₂O₃ catalyst. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 93, n. 19, p. 3563-3567, 1997.
- FLORES, A. F., BURWELL, R. L., BUTT, J. Structure sensitivity of benzene hydrogenation on supported Pt catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 88, n. 8, p. 1191-1196, 1992.
- FOGLER, H. S. *Elements of chemical reaction engineering*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1992, 838p.
- GERMAIN, J.E. *Catalytic conversion of hydrocarbons*. London: Academic Press Inc., 1969, 322 p.
- GEUS, J. W., VAN DILLEN, A. J. *Preparation of supported catalysts by deposition-precipitation*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 1, p. 240-257.
- GONZALES, R. D. Preparation of SiO₂ and Al₂O₃ supported clusters of Pt group metals. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 36, n. 1, p. 145-177, 1994.
- GUCZI, L., HOFFER, T., ZSOLDOS, Z. Promoter effect of niobia on Pt/Al₂O₃ catalysis. Part II. Effect of chlorine and Nb₂O₅ content on the structure and reactivity in CH₃OH/D₂ exchange. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 92, p. 167-186, 1994.
- GUTIÉRREZ, M. A., GONZÁLES, M. P., ARNAIZ, S., GONZÁLES, J. A., GONZÁLES, J. R. Surface features and catalytic performance of platinum/alumina catalysts in slurry-phase hydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 32, p. 2457-2463, 1993.
- HARTLEY, F. R. *Chemistry of the platinum group metals. Recent developments*. Amsterdam: ELSEVIER, 1991, 642 p.
- HAYEK, K., KRAMER, R., PAÁL, Z. Metal-support boundary sites in catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 162, p. 1-15, 1997.
- HUANG, C., STUMM, W. Specific adsorption of cations on hydrous γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 43, n. 2, p. 409-420, 1973.
- KIPERMAN, S. L. *Some problems of chemical in heterogeneous hydrogenation catalysis*. In: *Catalytic hydrogenation*, Ed. Cervený, L. Amsterdam: ELSEVIER, v. 27, p. 1-52, 1986.

- KNÖZINGER, H., TAGLAUER, E. *Spreading and wetting*. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, Eds. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, v. 1, p. 216-231.
- KOMIYAMA, M. Design and preparation of impregnated catalysts. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 27, n. 2, p. 341-372, 1985.
- KOMIYAMA, M., MERRILL, R. P., HARNSBERGER, H. F. Concentration Profiles in Impregnation of Porous Catalysts: Nickel on Alumina. *Journal of Catalysis*, v. 63, p. 35-52, 1980.
- KONINGSBERGER, D. C., VAARKAMP, M. Influence of the reduction temperature on the structure of the metal particles and the metal-support interface of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Physica B*, v. 208-209, p. 633-636, 1995.
- LE PAGE, J. F. *Applied heterogeneous catalysis: design and manufacture use of solid catalysts*. Paris : Éditions Technip, 1978, 515 p.
- LEE, Y., ARIS, R. The distribution of active ingredients in supported catalysts prepared by impregnation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 27, n. 2, p. 207-340, 1985.
- LIESKE, H., LIETZ, G., SPINDLER, H., VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen- treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 8-16, 1983.
- LIETZ, G., LIESKE, H., SPINDLER, H., HANKE, W., VÖLTER, J. Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen- treated Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. II. Ultraviolet-visible studies, sintering of platinum, and soluble platinum. *Journal of Catalysis*, v. 81, p. 17-25, 1983.
- LIN, S. A., VANNICE, M. A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. I. Benzene hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 539-553, 1993a.
- LIN, S. A., VANNICE, M. A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. III. Reaction models for metal surfaces and acidic sites on oxide supports. *Journal of Catalysis*, v. 143, p. 563-572, 1993b.
- LIPPENS, B. C., BOER, J. H. Study of Phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallography*, v. 17, p. 1312-1321, 1964.
- LOCHNER, R. H., MATAR, J. E. *Desing for quality: an introduction to the best of Taguchi and western methods of statistical experimental design*. New York: Chapman and Hall, 1990, 243 p.
- MALET, P., MUNUERA, G., CABALLERO, A. Effect of chlorine in the formation of PtRe alloys in PtRe/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 115, p. 567-579, 1989.

- MANG, T., BREITSCHIEDL, B., POLANEK, P., KNÖZINGER, H. Adsorption of platinum complexes on silica and alumina: Preparation of non-uniform metal distributions within support pellets. *Applied Catalysis A: General*, v. 106, p. 239-258, 1993.
- MARÉCOT, P., FAKCHE, A., KELLALI, B., MABILON, G., PRIGENT, M., BARBIER, J. Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 3, p. 283-294, 1994.
- MARTENS, J. H. A., PRINS, R. Influence of pH on the preparation of monometallic rhodium and platinum, and bimetallic rhodium-platinum catalysts supported on γ -alumina. *Applied Catalysis*, v. 46, n. 1, p. 31-44, 1989.
- MARTIN, M. A., SERMON, P. A., SING, K. S. W. *Impregnation of controlled-porosity silica with hexachloroplatinic acid: parameters affecting Pt dispersion and location and support modification*. In: *Preparation of Catalysts IV*, Eds. DELMON, B., GRANGE, P., JACOBS, P.A., PONCELET, G. Amsterdam: Elsevier, 1987, p. 29-41.
- McMILLAN, S. T., AGRAWAL, P. K., Gas-phase hydrogenation of butyronitrile over supported platinum catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 27, p. 243-248, 1988.
- MOHAMMED, A. B., IVANOV, V. A., LAVALLEY, J. C. Comparative study of the effects of sodium impurity and amorphisation on the lewis acidity of γ -alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 94, p. 71-83, 1993.
- MONTGOMERY, D. C. *Diseño y análisis de experimentos*. Mexico: Grupo Editorial Iberoamérica, 1991, 589 p.
- MORTERRA, C., MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, v. 27, p. 497-532, 1966.
- MOSS, R. L. The structure of supported platinum catalysts. *Platinum Metals Review*, v. 11, n. 4, p. 141-145, 1967.
- NEIMARK, A. V., KHEIFEZ, L. I., FENELONOV, V. B. Theory of preparation of supported catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 20, p. 439-450, 1981.
- O'REAR, D. J., LÖFFLER, D. G., BOUDART, M. Stoichiometry of the titration by dihydrogen of oxygen adsorbed on platinum. *Journal of Catalysis*, v. 121, p. 131-140, 1990.
- OLSBYE, U., WENDELBO, R., AKPORIAYE, D. Study of Pt/alumina catalysts preparation. *Applied Catalysis A: General*, v. 152, p. 127-141, 1997.

- OSTROVSKII, N. M., PARMALIANA, A., FRUSTERI, F., MASLOVA, L. P., GIORDANO, N. Hydrogenation of benzene on a Pt/Al₂O₃ block catalyst with a honeycomb structure. *Kinetika i Kataliz*, v. 32, n. 1, p. 78-84, 1991.
- PAPAGEORGIOU, P., PRICE, D. M., GAVRIILIDIS, A., VARMA, A. Preparation of Pt/ γ -Al₂O₃ pellets with internal step-distribution of catalysts: Experiments and theory. *Journal of Catalysts*, v. 158, p. 439-451, 1996.
- PAUKSHTIS, E. A., SOLTANOV, R. I., YURCHENKO, E. N. Determination of the strength of aprotic acid centers on catalyst surfaces from the IR spectra of adsorbed carbon monoxide. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 16, n. 1., p. 93-96, 1981.
- PAUKSHTIS, E. A., SOLTANOV, R. I., YURCHENKO, E. N., JIRATOVA, K. Acid-base properties of modified aluminas. *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*, v. 47, n.8, p. 2044-2060, 1982.
- PEREIRA, M. A. *Influência de diferentes tratamentos térmicos sobre as propriedades de catalisadores Ir/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e Ir-Pt/Al₂O₃*. Lorena: FAENQUIL, 1996, 129 p. Tese (Mestrado).
- PERI, B. J. A model for the surface of γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 1, p. 220-230, 1965a.
- PERI, B. J. Infrared study of adsorption of ammonia on dry γ -alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 1, p. 231-239, 1965b.
- POONDI, D., VANNICE, M. A. Competitive hydrogenation of benzene and toluene on palladium and platinum catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 742-751, 1996.
- PRAT, A., TORT-MARTORREL, X., GRIMA, P., POZUETA, L. *Métodos estadísticos: control y mejora de la calidad*. Barcelona: Edicions UPC, 1997, 300 p.
- PRIMET, M., BASSET, J. M., MATHIEU, M. V., PRETTRE, M. Infrared investigation of hydrogen adsorption on alumina-supported platinum. *Journal of Catalysis*, v. 28, p. 368-375, 1973.
- RIBEIRO, F., SCHACH, A. E., BARTHOLOMEW, C. H., SOMORJAI, G. A. Reproducibility of turnover rates in heterogeneous metal catalysis: Compilation of data and guidelines for data analysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 39, n. 1-2, p. 49-76, 1997.
- RICHARDSON, J. T. *Principles of catalyst development*. New York: Plenum, 1992, 288 p.
- RIVERA, F. J., DALLA, R. A., BOUDART, M. Fraction of Pt surface covered with coke following hydrogenolysis of hexane. *AIChE Journal*, v. 38, n. 5, p. 771-780, 1992.

- SANTACESARIA, E., CARRÀ, S., ADAMI, I. Adsorption of hexachloroplatinic acid on γ -alumina. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 16, n. 1, p.41-44, 1977b.
- SANTACESARIA, E., GELOSA, D., CARRÀ, S. Basic behavior of alumina in the presence of strong acids. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 16, n. 1, p. 45-46, 1977a.
- SAUNDERS, P. C., HIGHTOWER, J. W. Catalytic sites for deuterium exchange with benzene over alumina. *Journal of Physical Chemistry*, v. 74, n. 25, p. 4323-4329, 1970.
- SCOKART, P. O., AMIN, A., DEFOSSE, C., ROUXHET, P. G. Direct probing of the surface properties of alkali-treated aluminas by infrared and x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, v. 85, n. 10, p. 1406-1412, 1981.
- SCURREL, M. S., KEMBALL, C. Exchange-reactions of benzene and alkylbenzenes with deuterium on alumina and magnesium oxide. *Journal of Chemical Society-Faraday Transactions I*, v. 72, p. 818-825, 1976.
- SHELIMOV, B., LAMBERT, J. F., CHE, M., DIDILLON, B. Application of MNR to interfacial coordination chemistry: a ^{195}Pt NMR study of the interaction of hexachloroplatinic acid aqueous solutions with alumina. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, n. 3, p. 454-556, 1999.
- SMIRNOVA, I. E., BELYI, A. S., SMOLIKOV, M. D., DUPLYAKIN, V. K. Distribution of the active component over pores of different size in the structure of oxide supports. IV. The effect of impregnation conditions on the platinum distribution in the porous structure of alumina. *Kinetics and Catalysis*, vol 31, n. 3, p. 602-606, 1990.
- SPIELBAUER, D., ZEILINGER, H., KNÖZINGER, H. Adsorption of palladium-ammino-aquo complexes on γ -alumina and silica. *Langmuir*, v. 9, p. 460-466, 1993.
- STEGMANN, M. C., VIVIEN, D., MAZIÈRES, C. Étude du spectre infrarouge des aluminas de transition et du corindon. *Journal de Chimie Physique*, v. 71, n. 5, p. 761-764, mai 1974.
- SUBRAMANIAN, S., SCHAWRZ, J. A. Stoichiometric composition of platinum, iridium and platinum-iridium catalytic precursors. *Applied Catalysis*, v 68, n. 1-2, p. 131-147, 1991.
- SUBRAMANIAN, S., SCHWARZ, J. A. Effect of support microporosity and preparation conditions on the reducibility of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Applied Catalysis*, v. 61, p. L15-L19, 1990.
- TAGUCHI, G. *System of experimental design: engineering methods to optimize and minimize costs*. New York: Kraus, 1987, v. 1, 531 p.

- TSA, M. C., MUETTERTIES, E. L. Platinum metal surface chemistry of benzene and toluene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, p. 2534-2539, 1982.
- VAARKAMP, M., MILLER, J. T., MODICA, F. S., KONINGSBERGER, D. C. On the relation between particle morphology, structure of the metal-support interface, and catalytic properties of Pt/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 294-305, 1996.
- VALENÇA, G. P. Preparação, caracterização e estabelecimento de cinética de reação de decomposição de hidrazina em Ir/Al₂O₃. Cachoeira Paulista - SP : LCP/INPE (relatório de atividades N° 300998/91-0-NV), 1993, 17 p.
- VALENÇA, G. P. Hidrogenação de benzeno e decomposição catalítica de hidrazina sobre metais suportados. In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Rio de Janeiro: ABEQ, 1996, v. 2, p. 1116-1121.
- VANNICE, M. A., BENSON, J. E., BOUDART, M. Determination of surface area by chemisorption: unsupported platinum. *Journal of Catalysis*, v. 16, p. 348-356, 1970.
- VIJAYAN, N. N. Taguchi's parameter design: a panel discussion. *Technometrics*, v. 34, n. 2, p. 127-161, 1992.
- WANG, C. B., YEH, C. T. Effects of particle size on the progressive oxidation of nanometer platinum by dioxygen. *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 450-456, 1998.
- WILSON, S. J., MC CONNEL, J. D. C. A Kinetic Study of the system γ -AlOOH/Al₂O₃. *Journal Solid State Chemistry*, v. 34, p. 315-322, 1980.
- XIAO, P., DERBY, B. Alumina/aluminum composites formed by the directed oxidation of aluminum using sodium hydroxide as a surface dopant. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, n. 7, p. 1771-1776, 1994.
- YENTEKAKIS, I. V., KONSOLAKIS, M., LAMBERT, R. M., MACLEOD, N., NALBANTIAN, L. Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/ γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 22, p. 123-133, 1999.
- ZHANG, Z. C., BEARD, B. C. Agglomeration of Pt particles in the presence of chlorides. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 229-240, 1999.

Apêndice A

PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE H₂PtCl₆ e NaOH

As massas e as concentrações das soluções aquosas de ácido hexacloroplatínico, utilizadas na preparação de catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃, foram determinadas a partir das seguintes relações:

$$m_{\text{Pt}} = \frac{\%T_{\text{Pt}} \times m_{\text{sup}}}{(100 - \%T)} \quad (\text{A.1})$$

$$m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Pt}} \frac{PM_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{PA_{\text{Pt}}} \times \frac{100}{\% \text{Pureza Re agente}} \quad (\text{A.2})$$

$$[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = \frac{1000}{PA_{\text{Pt}} \times V_{\text{p.u.}}} \times \frac{\%T_{\text{Pt}}}{(100 - \%T_{\text{Pt}})} \quad (\text{A.3})$$

sendo: m_{Pt} , massa da platina (g); m_{s} , massa da γ -Al₂O₃ (g); $m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, massa do ácido hexacloroplatínico hexaidratado (g); $\%T_{\text{Pt}}$, teor metálico de platina (%Pt p/p); $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$, concentração do ácido hexacloroplatínico em unidades molares; $V_{\text{p.u.}}$, volume específico do ponto úmido do suporte à temperatura de impregnação (cm³g_{sup}⁻¹).

Para os sólidos preparados a partir da mistura de soluções aquosas de H₂PtCl₆ e NaOH, as concentrações das soluções do ácido hexacloroplatínico foram obtidas pela equação A.3 e as concentrações de hidróxido de sódio foram estimadas em função da razão atômica Na/Pt, do modo a seguir:

$$\text{Razão atômica (Na/Pt)} = \frac{[\text{NaOH}]}{[\text{H}_2\text{PtCl}_6]} \quad (\text{A.4})$$

A onde, as concentrações das soluções dos precursores metálicos foram expressas em unidades molares.

Tabela A.1 Teores metálicos de Pt e Na (planejamento L12)

CATALISADOR	TEOR DE PLATINA (%Pt p/p)	TEOR DE SÓDIO (%Na p/p)	RAZÃO ATÔMICA NOMINAL (Na/Pt)
A-01	2,5163	0,3323	1
A-02	2,5163	0,3317	1
A-03	2,5089	0,5792	2
A-04	6,4024	0,8338	1
A-05	6,4014	1,4625	2
A-06	6,3807	1,4703	2
A-07	2,5089	0,5491	2
A-08	2,5130	0,5667	2
A-09	2,5123	0,3079	1
A-10	6,4014	1,4686	2
A-11	6,4024	0,8516	1
A-12	6,4233	0,8576	1

$$\% \text{Pt} = m_{\text{Pt}}.(m_{\text{Pt}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{sup}})^{-1} \times 100 ; \% \text{Na} = m_{\text{Na}}.(m_{\text{Pt}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{sup}})^{-1} \times 100.$$

Tabela A.2 Teores metálicos de Pt e Na (planejamento L8)

CATALISADOR	TEOR DE PLATINA (%Pt p/p)	TEOR DE SÓDIO (%Na p/p)	RAZÃO ATÔMICA NOMINAL (Na/Pt)
B-01	2,4689	-	-
B-02	6,5507	-	-
B-03	6,4832	0,8607	1
B-04	2,5417	0,3211	1
B-05	6,4829	-	-
B-06	2,5008	-	-
B-07	2,4909	0,3437	1
B-08	6,4168	0,8505	1

$$\% \text{Pt} = m_{\text{Pt}}.(m_{\text{Pt}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{sup}})^{-1} \times 100 ; \% \text{Na} = m_{\text{Na}}.(m_{\text{Pt}} + m_{\text{Na}} + m_{\text{sup}})^{-1} \times 100.$$

Tabela A.3 Teores metálicos de Pt (planejamento de superfície de resposta)

CATALISADOR	TEOR DE PLATINA (%Pt p/p)	CATALISADOR	TEOR DE PLATINA (%Pt p/p)
C-01	2,5520	C-10	4,4877
C-02	6,4829	C-11	4,4877
C-03	2,4788	C-12	0,9914
C-04	6,4829	C-13	8,0346
C-05	2,4788	C-14	4,4877
C-06	6,4829	C-15	4,4877
C-07	2,4788	C-16	4,4877
C-08	6,4829	C-17	4,4877
C-09	4,4877	-	-

$$\% \text{ Pt} = m_{\text{Pt}}.(m_{\text{Pt}} + m_{\text{sup}})^{-1} \times 100.$$

Apêndice B

ANÁLISE DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS POR MÉTODOS ESTATÍSTICOS

B.1 Introdução

A seguir, são apresentados os princípios básicos dos métodos de projeto de experimentos utilizados neste trabalho.

B.1.1 Definições

Fator (variável independente), é uma variável que pode ser controlada ou não e que exerce influência sobre a resposta que está sendo estudada no experimento. Um fator pode ser quantitativo como a temperatura em K, a vazão de um gás em $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$, o tempo em segundos, ou qualitativo, como diferentes máquinas, diferentes operadores, interruptor ligado ou desligado, catalisador A ou B.

Níveis, são os valores do fator examinado no experimento. Para o fator quantitativo, cada um dos valores escolhidos constitui um nível. Por exemplo, se o experimento deve ser conduzido em quatro temperaturas diferentes, então o fator temperatura possui quatro níveis. No caso de um fator qualitativo, o interruptor ligado ou desligado representa dois níveis para o fator interruptor.

Resposta (variável dependente), é o resultado observado ou analisado no processo quando submetido às condições experimentais dos fatores. São valores quantitativos e qualitativos.

Efeito, é a diferencia encontrada nos valores das respostas, como consequência da variação de nível de um fator (efeito de primeira ordem) ou de dois fatores ao mesmo tempo (efeito de segunda ordem) ou de “n” fatores ao mesmo tempo (efeito de ordem “n”). Matematicamente, o efeito é definido pela seguinte relação:

$$E_i = L2_i - L1_i \quad (B.1)$$

sendo: E_i , efeito do fator; $L1_i$, média das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); $L2_i$, média das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+). O efeito do fator também pode se definir em termos relativos

$$E_i (\%) = \frac{L2_i - L1_i}{L1_i} \times 100 \quad (B.2)$$

Em síntese, um planejamento de experimentos, consiste de uma série de ensaios nas quais são induzidas variações deliberadas, nos fatores de um processo ou sistema, de modo que seja possível observar e identificar os efeitos dessas variações sobre a resposta (BOX *et al.*, 1978).

B.1.2 Objetivo do Planejamento de Experimentos

Determinar que fatores têm maior influência na resposta observada (y) e obter o melhor valor dos fatores, X_i , que influenciam em y , de modo que y apresente uma variabilidade pequena e quase sempre um valor perto ao valor nominal desejado.

B.2 Planejamento de Experimentos

Para o propósito deste trabalho, foram utilizados os métodos estatísticos de Taguchi, especificamente os planejamentos L12 e L8 (TAGUCHI, 1987; LOCHNER e MATAR, 1990; VIJAYAN, 1992) e o planejamento de superfície de resposta (MONTGOMERY, 1991; BARROS *et al.*, 1995; PRAT *et al.*, 1997).

B.2.1 Métodos Estatísticos de Taguchi: Planejamentos L12 e L8

Estes planejamentos conhecidos também, como arranjos ortogonais, porque apresentam a propriedade de ortogonalidade na estrutura da sua matriz de desenho. Isto é, se cada coluna da matriz do arranjo ortogonal (Tabelas 2.2 e 2.4) for considerada como um vetor de um sistema n -dimensional, cujas componentes estão representados pelos valores

dos fatores codificados ($X_i = \pm 1$) segundo a equação B.7. A resultante do produto interno de quaisquer duas colunas da matriz de desenho, sempre dará zero (BOX *et al.*, 1978).

Nestes planejamentos, os efeitos obtidos são de primeira ordem. Além disso, estes planejamentos separam apenas os efeitos de primeira ordem. Efeitos produto das interações de segunda ordem, estão distribuídas por igual no planejamento, não sendo possível a sua detecção. Em relação aos modelos matemáticos, só podem se obter parâmetros de correlação linear, correspondentes aos efeitos de primeira ordem. Portanto, as suas previsões matemáticas são pouco confiáveis, especialmente quando os efeitos das interações de segunda ordem são significativos. No entanto, estas técnicas são recomendáveis para se usar como planejamentos de triagem, para identificar os fatores mais significativos.

B.2.2 Planejamento de Superfície de Resposta

Para “n” fatores em estudo, o planejamento de superfície de resposta permite identificar os efeitos de primeira ordem e as suas interações até ordem “n”. Além disso, este tipo de planejamento pode ser modelado por expansão de séries de Taylor (e.g. modelos de polinômios quadráticos).

B.3 Modelos Polinomiais

Os valores das respostas obtidos na caracterização estrutural e nos testes catalíticos dos sólidos em estudo (Tabelas 3.1 até 3.10), foram aproximados a um dos seguintes modelos polinomiais utilizando o programa STATISTICA V 5.0.

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_i \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (\text{B.3})$$

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{B.4})$$

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \sum_i \beta_{ii} X_i^2 + \varepsilon \quad (\text{B.5})$$

$$y = \beta_0 + \sum_i \beta_i X_i + \varepsilon \quad (\text{B.6})$$

sendo: y , variável dependente ou resposta ; β_0 , β_i , β_{ii} e β_{ij} , coeficientes de regressão; ε , erro experimental; X_i , variável codificada do fator ξ_i , determinada pela seguinte relação:

$$X_i = \frac{\xi_i - \xi_i^*}{\delta_i} \quad (\text{B.7})$$

sendo: ξ_i , variável independente ou fator; ξ_i^* , valor médio dos níveis (-) e (+) do fator ξ_i ; δ_i , diferença dos valores do nível (+) de ξ_i e de ξ_i^* (BOX *et al.*, 1978). Por exemplo, no planejamento L12 (Tabela 2.1), para o fator ξ_{2A} : teor metálico de Pt, para os seus níveis (-) e (+), foram selecionados arbitrariamente os valores de 2,5 e 6,5%Pt (p/p), respectivamente. Sendo assim: $\xi_{2A}^* = 4,5$ e $\delta_{2A} = 2,0$. Da equação B.7, tem-se:

- Quando o fator está:
- No nível (-), $\xi_{2A} = 2,5 \Rightarrow X_{2A} = -1$
 - No nível (+), $\xi_{2A} = 6,5 \Rightarrow X_{2A} = +1$

No planejamento de superfície de resposta (Tabela 2.5), para o fator ξ_{1c} : teor metálico de Pt, foi selecionado também os valores 2,5 e 6,5%Pt (p/p) para os níveis (-) e (+), respectivamente. Conseqüentemente, os valores de X_{1c} para os níveis (-) e (+) são -1 e +1, respectivamente. Os valores de ξ_{1c} e X_{1c} para o nível (0), são obtidos da média aritmética dos valores dos níveis (-) e (+). Os valores de X_{1c} , para os níveis $(-\lambda)$ e $(+\lambda)$ foram determinados a partir da seguinte relação:

$$(\pm \lambda) = \pm 2^{n/4} \quad (\text{B.8})$$

sendo: λ , distância do ponto central a um ponto da estrela no planejamento de superfície de resposta (em valores codificados); n , número de fatores (PRAT *et al.*, 1997). Para três fatores ($n=3$) $\Rightarrow (-\lambda) = -1,68$ e $(+\lambda) = +1,68$. A seguir, da Equação B.7, tem-se:

- Quando o fator está:
- No nível (0), $X_{1c} = 0 \Rightarrow \xi_{1c} = 4,5$

- No nível $(-\lambda)$, $X_{1c} = -1,68 \Rightarrow \xi_{1c} = 1$
- No nível $(+\lambda)$, $X_{1c} = +1,68 \Rightarrow \xi_{1c} = 8$

B.4 Significância Estatística da Regressão

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo matemático é ideal quando as suas predições coincidem com os resultados observados. No sentido contrario, o modelo não é considerado aceitável, quando a suas predições deixam resíduos consideráveis.

A equação é considerada estatisticamente significativa, quando as predições do modelo matemático estão distribuídas dentro de um intervalo de confiança (geralmente 95%). Para determinar a significância estatística da regressão é utilizada a análise de variância (Tabela B.1).

Dos resultados da análise da variância, as equações polinomiais são consideradas estatisticamente significativas quando satisfazem os seguintes testes estatísticos:

$$MQ_R / MQ_r > F_{INV(\alpha, v_R, v_r)} \quad (B.9)$$

$$MQ_{f.aj} / MQ_{ep} < F_{INV(\alpha, v_{f.aj}, v_{ep})} \quad (B.10)$$

sendo: MQ_R , MQ_r , $MQ_{f.aj}$ e MQ_{ep} , média quadrática da regressão, dos resíduos, da falta de ajuste e do erro puro, respectivamente, calculadas a partir das formulações mostradas na Tabela B.1; $F_{INV(\alpha, v_R, v_r)}$ e $F_{INV(\alpha, v_{f.aj}, v_{ep})}$, inversa da distribuição de probabilidades de F, obtidas com 95% de confiança ($\alpha=0,05$); α , probabilidade de erro; v_R , v_r , $v_{f.aj}$ e v_{ep} , graus de liberdade devida à regressão, aos resíduos, a falta de ajuste e a erro puro, respectivamente.

Quando, mais de um modelo polinomial (Equações B.3 até B.6) foram aceitos para uma variável resposta, foi escolhida aquela que apresentou o maior coeficiente de determinação, R^2 .

Tabela B.1 Análise de variância (ANOVA)

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA	Nº GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^q \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2$	$v_R = k - 1$	$MQ_R = SQ_R / v_R$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^q \left(y_{ij} - \hat{y}_i \right)^2$	$v_r = N - k$	$MQ_r = SQ_r / v_r$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^q \left(\hat{y}_i - \bar{y}_i \right)^2$	$v_{faj} = m - k$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / v_{faj}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^q \left(y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2$	$v_{ep} = N - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / v_{ep}$
TOTAL	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^q \left(y_{ij} - \bar{y} \right)^2$	$N - 1$	
Coeficiente de determinação (R^2) :		SQ_R / SQ_T	
Coeficiente de correlação (R) :		$\sqrt{SQ_R / SQ_T}$	
% de variação explicada ($R^2 \cdot 100$) :		$SQ_R / SQ_T \times 100$	
% máxima de variação explicável :		$(SQ_T - SQ_{ep}) / SQ_T \times 100$	
Desvio padrão do modelo (s) :		$\pm \sqrt{MQ_r}$	

Sendo: **q**, número de replicatas; **m**, número de níveis; **k**, número de coeficientes de regressão; **N**, número total de observações; **v**, graus de liberdade; **y_{ij}**, variável dependente ou resposta; **ŷ_i**, resposta estimada pelo modelo; **ȳ_i**, valor médio das respostas em replicata; **ȳ**, valor médio das respostas do planejamento. **Fonte:** BARROS *et al.* (1995).

Nos planejamentos L8 e L12, o fator que apresentou a menor variância, foi considerado como erro experimental ou valor residual para estimar os parâmetros de análise de variância da Tabela B.1.

B.5 Significância Estatística dos Fatores

Estatisticamente um fator é considerado significativo quando apresenta um efeito maior a seu desvio padrão. Os fatores podem ser classificados em diferentes graus de significância a partir da distribuição de probabilidades de erro dos mesmos, do modo a seguir:

$$p = F_{\text{DIST}} (MQ_{\xi_i} / MQ_r, v_{\xi_i}, v_r) \quad (\text{B.11})$$

sendo: p , probabilidade de erro dos fatores, conhecido também, como coeficiente de significância (*p-level*); $F_{\text{DIST}} (MQ_{\xi_i} / MQ_r, v_{\xi_i}, v_r)$, distribuição de probabilidades de F ; MQ_{ξ_i} / MQ_r , razão da média quadráticas dos desvios do fator e dos resíduos; v_{ξ_i} e v_r , graus de liberdade do fator e dos resíduos, respectivamente. Na Tabela B.2 são mostrados os diferentes graus de significância estatística dos fatores.

Tabela B.2 Grau de significância estatística dos fatores

<i>p-level</i>	DESCRIÇÃO	PROBABILIDADE DE ERRO (%)
$> 0,050$	Fatores não significativos	$> 5,0 \%$
$\leq 0,050$	Fatores no limite de significância	$\leq 5,0 \%$
$\leq 0,010$	Fatores estatisticamente significativos	$\leq 1,0 \%$
$\leq 0,001$	Fatores altamente significativos	$\leq 0,1 \%$

Fonte: Software STATISTICA V 5.0

Apêndice C

RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA

A seguir, são apresentados os resultados da análise estatística dos planejamentos experimentais em estudo. Os efeitos, os coeficientes de regressão e os parâmetros da análise de variância dos dados experimentais foram obtidos utilizando o programa STATISTICA V 5.0.

Nos modelos polinomiais mostrados nas Tabelas C.1, C.2 e C.3, os coeficientes de regressão, β_{ij} , correspondem às variáveis codificadas, X_{ij} . Portanto, para utilizar os modelos matemáticos propostos neste trabalho, os valores naturais dos fatores, ξ_i , previamente, devem ser codificados segundo a equação B.7 (Apêndice B).

Tabela C.1 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11}$$

FATORES	QUIMISSORÇÃO O ₂						TITULAÇÃO O-ads. H ₂						QUIMISSORÇÃO H ₂					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	47,8	0,1	-	-	-	-	156,2	0,8	-	-	-	-	55,0	0,1	-
SUPORTE (γ-Al₂O₃)																		
Tamanho de grão (110 – 450 μm)	46,3	49,2	6	1,5	0,1	0,02	150,9	161,6	7	5,3	0,8	0,09	54,2	55,8	3	0,8	0,1	0,05
IMPREGNAÇÃO																		
Teor metálico de Pt (2,5 – 6,5 %Pt p/p)	31,5	64,0	103	16,2	0,1	0,00	102,7	209,8	104	53,6	0,8	0,01	37,0	73,0	97	18,0	0,1	0,00
Razão atômica Na/Pt (1 - 2 atm/atm)	46,8	48,8	4	1,0	0,1	0,03	152,3	160,1	5	3,9	0,8	0,12	55,9	54,1	-3	-0,9	0,1	0,04
Temperatura (300 – 350 K)	46,0	49,6	8	1,8	0,1	0,02	152,2	160,3	5	4,1	0,8	0,12	52,9	57,1	8	2,1	0,1	0,02
SECAGEM (393 K, ar estático)																		
Tempo (4 – 10 h)	47,7	47,8	0	0,1	0,1	0,50	155,5	157,0	1	0,8	0,8	0,50	53,7	56,3	5	1,3	0,1	0,03
CALCINAÇÃO																		
Temperatura (550 – 700 K)	46,4	49,1	6	1,4	0,1	0,02	149,5	163,0	9	6,7	0,8	0,07	51,9	58,1	12	3,1	0,1	0,01
Fluxo de ar (40 – 80 cm ³ min ⁻¹)	47,1	48,4	3	0,7	0,1	0,05	154,3	158,2	3	1,9	0,8	0,24	54,5	55,5	2	0,5	0,1	0,08
Tempo (2 - 4 h)	48,0	47,5	-1	-0,2	0,1	0,14	159,1	153,4	-4	-2,8	0,8	0,16	53,9	56,1	4	1,1	0,1	0,03
REDUÇÃO																		
Temperatura (550 – 700 K)	44,8	50,7	13	3,0	0,1	0,01	150,3	162,2	8	5,9	0,8	0,08	62,6	47,4	-24	-7,6	0,1	0,00
Fluxo de H ₂ (40 – 80 cm ³ min ⁻¹)	49,8	45,8	-8	-2,0	0,1	0,02	158,6	153,9	-3	-2,3	0,8	0,20	54,9	55,1	0	0,1	0,1	0,50
Tempo (2 - 4 h)	48,0	47,5	-1	-0,2	0,1	0,15	157,8	154,7	-2	-1,5	0,8	0,29	54,6	55,4	1	0,4	0,1	0,09
Média das observações :	47,8						156,2						55,0					
Desvio padrão :	0,2						2,6						0,2					
% Variação explicada :	100,0						100,0						100,0					
MQR/MQR :	10585						532,6						12360					
F(alfa,R,r) :	241,9						241,9						241,9					
Modelo aceito :	sim						sim						sim					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.1 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11}$$

FATORES	RAZÃO DE TITULAÇÃO $H_t (2O_q + H_q)^{-1}$						RAZÃO DE QUIMISSORÇÃO $O_q \cdot H_q^{-1}$						FRAÇÃO DE ÁTOMOS METÁLICOS EXPOSTOS					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i} \times 10^{-3}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i} \times 10^{-4}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	1,04	2,86	-	-	-	-	0,89	0,01	-	-	-	-	0,57	7,15	-
SUPORTE ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)																		
Tamanho de grão (110 – 450 μm)	1,02	1,05	4	0,02	2,86	0,09	0,86	0,92	8	0,03	0,01	0,14	0,55	0,58	5	0,02	7,15	0,03
IMPREGNAÇÃO																		
Teor metálico de Pt (2,5 – 6,5 %Pt p/p)	1,03	1,04	2	0,01	2,86	0,19	0,88	0,90	2	0,01	0,01	0,41	0,63	0,50	-20	-0,06	7,15	0,01
Razão atômica Na/Pt (1 - 2 átm/átm)	1,02	1,05	2	0,01	2,86	0,14	0,87	0,91	6	0,02	0,01	0,20	0,56	0,57	3	0,01	7,15	0,05
Temperatura (300 – 350 K)	1,04	1,03	-2	-0,01	2,86	0,21	0,87	0,91	4	0,02	0,01	0,25	0,55	0,58	5	0,01	7,15	0,03
SECAGEM (393 K, ar estático)																		
Tempo (4 – 10 h)	1,03	1,04	1	0,00	2,86	0,38	0,88	0,90	2	0,01	0,01	0,48	0,55	0,58	5	0,01	7,15	0,03
CALCINAÇÃO																		
Temperatura (550 – 700 K)	1,03	1,04	1	0,00	2,86	0,50	0,91	0,87	-4	-0,02	0,01	0,24	0,54	0,59	9	0,02	7,15	0,02
Fluxo de ar (40 – 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	1,04	1,03	-1	0,00	2,86	0,33	0,92	0,87	-6	-0,03	0,01	0,19	0,56	0,57	0	0,00	7,15	0,50
Tempo (2 - 4 h)	1,06	1,02	-4	-0,02	2,86	0,09	0,91	0,87	-4	-0,02	0,01	0,27	0,57	0,56	-3	-0,01	7,15	0,06
REDUÇÃO																		
Temperatura (550 – 700 K)	0,98	1,09	11	0,05	2,86	0,03	0,71	1,07	51	0,18	0,01	0,03	0,54	0,59	10	0,03	7,15	0,02
Fluxo de H ₂ (40 – 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	1,02	1,05	4	0,02	2,86	0,10	0,90	0,88	-2	-0,01	0,01	0,50	0,57	0,56	-1	0,00	7,15	0,11
Tempo (2 - 4 h)	1,03	1,04	1	0,01	2,86	0,26	0,87	0,91	5	0,02	0,01	0,24	0,56	0,57	2	0,01	7,15	0,07
Média das observações :	1,04						0,89						0,57					
Desvio padrão :	$9,91 \times 10^{-3}$						0,03						$24,77 \times 10^{-4}$					
% Variação explicada :	99,81						99,84						99,99					
MQR/MQR :	52,41						60,78						1229					
F(alfa,R,r) :	241,88						241,88						241,88					
Modelo aceito :	não						não						sim					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.1 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11}$$

FATORES	TAM. MÉD. PART. METÁLICAS						ÁREA MET. POR GRAMA CAT.						ÁREA MET. POR GRAMA MET.					
	nm						$\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$						$\text{m}^2 \text{g}_{\text{met}}^{-1}$					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	1,80	0,01	-	-	-	-	5,97	0,03	-	-	-	-	139,6	0,2	-
SUPORTE ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)																		
Tamanho de grão (110 - 450 μm)	1,86	1,75	-6	-0,05	0,01	0,11	5,77	6,18	7	0,20	0,03	0,09	135,8	143,3	5	3,7	0,2	0,03
IMPREGNAÇÃO																		
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 %Pt p/p)	1,60	2,01	25	0,20	0,01	0,03	3,93	8,02	104	2,05	0,03	0,01	155,4	123,7	-20	-15,8	0,2	0,01
Razão atômica Na/Pt (1 - 2 átm/átm)	1,84	1,77	-3	-0,03	0,01	0,17	5,83	6,12	5	0,15	0,03	0,12	137,3	141,8	3	2,2	0,2	0,05
Temperatura (300 - 350 K)	1,85	1,76	-4	-0,04	0,01	0,13	5,82	6,13	5	0,16	0,03	0,12	136,2	142,9	5	3,4	0,2	0,03
SECAGEM (393 K, ar estático)																		
Tempo (4 - 10 h)	1,84	1,77	-4	-0,03	0,01	0,17	5,95	6,00	1	0,03	0,03	0,50	136,2	143,0	5	3,4	0,2	0,03
CALCINAÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	1,88	1,72	-8	-0,08	0,01	0,07	5,72	6,23	9	0,26	0,03	0,07	133,5	145,6	9	6,1	0,2	0,02
Fluxo de ar (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	1,81	1,79	-1	-0,01	0,01	0,45	5,90	6,05	3	0,07	0,03	0,24	139,4	139,7	0	0,2	0,2	0,50
Tempo (2 - 4 h)	1,78	1,83	3	0,02	0,01	0,22	6,08	5,87	-4	-0,11	0,03	0,16	141,3	137,8	-3	-1,8	0,2	0,06
REDUÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	1,88	1,73	-8	-0,08	0,01	0,07	5,75	6,20	8	0,23	0,03	0,08	132,6	146,5	10	6,9	0,2	0,02
Fluxo de H_2 (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	1,79	1,82	2	0,02	0,01	0,29	6,06	5,89	-3	-0,09	0,03	0,20	140,6	138,5	-1	-1,0	0,2	0,11
Tempo (2 - 4 h)	1,81	1,80	-1	-0,01	0,01	0,50	6,03	5,92	-2	-0,06	0,03	0,29	137,9	141,2	2	1,6	0,2	0,07
Média das observações :	1,80						5,97						139,6					
Desvio padrão :	0,03						0,10						0,6					
% Variação explicada :	99,88						99,98						100,0					
MQR/MQR :	81,29						532,62						1229,7					
F(alfa,R,r) :	241,88						241,88						241,9					
Modelo aceito :	não						sim						sim					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.1 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11}$$

FATORES	NÚMERO DE SÍTIOS ATIVOS $\text{átm H g}_{\text{cat}}^{-1} \times 10^{19}$						VELOC. INICIAL ESPECÍF. (323 K) $\mu\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$						TAXA DE GIRO (323 K) $\text{s}^{-1} \times 10^{-2}$					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	8,22	0,04	-	-	-	-	2,78	0,01	-	-	-	-	1,96	0,01	-
SUPORTE ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)																		
Tamanho de grão (110 - 450 μm)	7,93	8,50	7	0,28	0,04	0,09	3,05	2,51	-18	-0,27	0,01	0,03	2,17	1,75	-19	-0,21	0,01	0,03
IMPREGNAÇÃO																		
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 %Pt p/p)	5,40	11,03	104	2,82	0,04	0,01	1,50	4,06	170	1,28	0,01	0,01	1,69	2,24	32	0,27	0,01	0,02
Razão atômica Na/Pt (1 - 2 $\text{átm}/\text{átm}$)	8,01	8,42	5	0,21	0,04	0,12	2,79	2,77	-1	-0,01	0,01	0,50	2,00	1,93	-3	-0,03	0,01	0,19
Temperatura (300 - 350 K)	8,00	8,43	5	0,21	0,04	0,12	2,95	2,61	-11	-0,17	0,01	0,05	2,07	1,85	-11	-0,11	0,01	0,06
SECAGEM (393 K, ar estático)																		
Tempo (4 - 10 h)	8,18	8,25	1	0,04	0,04	0,50	2,80	2,76	-2	-0,02	0,01	0,35	2,00	1,92	-4	-0,04	0,01	0,15
CALCINAÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	7,86	8,57	9	0,35	0,04	0,07	3,05	2,51	-18	-0,27	0,01	0,03	2,22	1,70	-23	-0,26	0,01	0,03
Fluxo de ar (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	8,11	8,32	3	0,10	0,04	0,24	2,75	2,81	2	0,03	0,01	0,29	1,97	1,95	-1	-0,01	0,01	0,50
Tempo (2 - 4 h)	8,36	8,07	-4	-0,15	0,04	0,16	2,88	2,68	-7	-0,10	0,01	0,09	1,99	1,94	-2	-0,02	0,01	0,26
REDUÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	7,90	8,53	8	0,31	0,04	0,08	2,43	3,13	29	0,35	0,01	0,03	1,83	2,09	14	0,13	0,01	0,05
Fluxo de H_2 (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	8,34	8,09	-3	-0,12	0,04	0,20	2,74	2,82	3	0,04	0,01	0,23	1,91	2,02	6	0,06	0,01	0,12
Tempo (2 - 4 h)	8,30	8,13	-2	-0,08	0,04	0,29	2,85	2,71	-5	-0,07	0,01	0,13	2,02	1,90	-6	-0,06	0,01	0,12
Média das observações :	8,22						2,78						1,96					
Desvio padrão :	0,14						0,05						0,04					
% Variação explicada :	99,98						99,99						99,95					
MQR/MQr :	532,62						952,51						202,12					
F(alfa,R,r) :	241,88						241,88						241,88					
Modelo aceito :	sim						sim						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.1 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L12) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7 + \beta_8 X_8 + \beta_9 X_9 + \beta_{10} X_{10} + \beta_{11} X_{11}$$

FATORES	FATOR PRE-EXPONENCIAL $\mu\text{mol s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \times 10^8$						ENERGIA DE ATIVAÇÃO kJ mol^{-1}						COEFIC. DE DESATIVAÇÃO $\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	2,81	0,05	-	-	-	-	46,9	0,1	-	-	-	-	1,98	0,03	-
SUPORTE ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)																		
Tamanho de grão (110 - 450 μm)	4,54	1,08	-76	-1,73	0,05	0,02	48,6	45,3	-7	-1,7	0,1	0,05	1,96	2,01	3	0,03	0,03	0,50
IMPREGNAÇÃO																		
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 %Pt p/p)	1,64	3,98	143	1,17	0,05	0,03	46,7	47,2	1	0,3	0,1	0,26	2,59	1,38	-47	-0,61	0,03	0,03
Razão atômica Na/Pt (1 - 2 átom/átom)	0,80	4,82	503	2,01	0,05	0,02	44,5	49,4	11	2,4	0,1	0,03	2,79	1,18	-57	-0,80	0,03	0,02
Temperatura (300 - 350 K)	4,04	1,58	-61	-1,23	0,05	0,03	47,9	45,9	-4	-1,0	0,1	0,08	2,35	1,62	-31	-0,37	0,03	0,05
SECAGEM (393 K, ar estático)																		
Tempo (4 - 10 h)	4,01	1,61	-60	-1,20	0,05	0,03	48,5	45,4	-6	-1,6	0,1	0,05	2,05	1,92	-7	-0,07	0,03	0,25
CALCINAÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	3,24	2,38	-27	-0,43	0,05	0,07	46,0	47,9	4	0,9	0,1	0,08	2,03	1,94	-5	-0,05	0,03	0,33
Fluxo de ar (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	3,69	1,93	-48	-0,88	0,05	0,04	47,1	46,8	-1	-0,2	0,1	0,39	2,20	1,77	-19	-0,21	0,03	0,08
Tempo (2 - 4 h)	1,88	3,74	99	0,93	0,05	0,03	46,7	47,2	1	0,3	0,1	0,26	2,54	1,42	-44	-0,56	0,03	0,03
REDUÇÃO																		
Temperatura (550 - 700 K)	2,76	2,86	4	0,05	0,05	0,50	48,7	45,2	-7	-1,8	0,1	0,04	2,13	1,84	-14	-0,15	0,03	0,12
Fluxo de H_2 (40 - 80 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$)	3,69	1,93	-48	-0,88	0,05	0,04	47,3	46,6	-2	-0,4	0,1	0,20	2,30	1,67	-27	-0,31	0,03	0,06
Tempo (2 - 4 h)	1,73	3,89	124	1,08	0,05	0,03	46,8	47,1	1	0,1	0,1	0,50	2,67	1,30	-51	-0,68	0,03	0,03
Média das observações :	2,81						46,9						1,98					
Desvio padrão :	0,17						0,4						0,10					
% Variação explicada :	99,98						99,9						99,96					
MQR/MQR :	593,71						107,3						260,69					
F(alfa,R,r) :	241,88						241,9						241,88					
Modelo aceito :	sim						não						sim					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

Tabela C.2 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7$$

FATORES	QUIMISSORÇÃO O ₂						TITULAÇÃO O-ads. H ₂						QUIMISSORÇÃO H ₂					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	44,6	0,8	-	-	-	-	143,1	6,2	-	-	-	-	56,2	3,2	-
Presença de luz visível (sem - com)	40,4	48,7	20	4,1	0,8	0,12	131,2	154,9	18	11,9	6,2	0,30	53,0	59,5	12	3,2	3,2	0,50
Razão atômica Na/Pt (sem Na - 1 atm/atm)	51,1	38,0	-26	-6,5	0,8	0,08	172,7	113,4	-34	-29,6	6,2	0,13	69,0	43,5	-37	-12,8	3,2	0,16
Tempo envelhecimento, 1h(sem - com)	42,2	47,0	11	2,4	0,8	0,21	130,1	156,0	20	13,0	6,2	0,28	50,6	61,9	22	5,7	3,2	0,33
Tipo secagem (ar estático - vácuo)	45,4	43,8	-4	-0,8	0,8	0,50	149,2	136,9	-8	-6,2	6,2	0,50	60,0	52,4	-13	-3,8	3,2	0,44
Calcinação, 625 K (sem - com)	38,5	50,7	32	6,1	0,8	0,09	113,7	172,4	52	29,4	6,2	0,13	42,0	70,4	68	14,2	3,2	0,14
Tam. grão da γ-Al ₂ O ₃ (110 - 450μm)	48,0	41,2	-14	-3,4	0,8	0,15	152,3	133,8	-12	-9,2	6,2	0,37	59,4	53,1	-11	-3,2	3,2	0,50
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 % Pt p/p)	33,3	55,9	68	11,3	0,8	0,05	110,0	176,1	60	33,1	6,2	0,12	45,7	66,8	46	10,6	3,2	0,19
Média das observações :	44,6						143,1						56,2					
Desvio padrão :	2,3						17,4						9,0					
% Variação explicada :	99,7						98,8						98,1					
MQR/MQr :	59,6						14,2						8,8					
F(alfa,R,r) :	234,0						234,0						234,0					
Modelo aceito :	não						não						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator X_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.2 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7$$

FATORES	RAZÃO DE TITULAÇÃO $H_t (2O_q + H_q)^{-1}$						RAZÃO DE QUIMISSORÇÃO $O_q \cdot H_q^{-1}$						FRAÇÃO DE ÁTOMOS METÁLICOS EXPOSTOS					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	0,98	2,52	-	-	-	-	0,82	0,04	-	-	-	-	0,55	4,74	-
Presença de luz visível (sem - com)	0,97	0,98	0	0,00	2,52	0,13	0,77	0,88	14	0,05	0,04	0,40	0,51	0,58	14	0,04	4,74	0,09
Razão atômica Na/Pt (sem Na - 1 át/át)	1,00	0,95	-5	-0,03	2,52	0,01	0,75	0,90	20	0,08	0,04	0,30	0,62	0,48	-24	-0,07	4,74	0,04
Tempo envelhecimento, 1h(sem - com)	0,96	0,99	4	0,02	2,52	0,01	0,87	0,78	-11	-0,05	0,04	0,43	0,51	0,59	16	0,04	4,74	0,07
Tipo secagem (ar estático - vácuo)	0,98	0,98	0	0,00	2,52	0,50	0,77	0,88	14	0,05	0,04	0,40	0,55	0,54	-2	0,00	4,74	0,50
Calcinação, 625 K (sem - com)	0,96	0,99	4	0,02	2,52	0,01	0,93	0,71	-23	-0,11	0,04	0,22	0,48	0,62	28	0,07	4,74	0,05
Tam. grão da γ -Al ₂ O ₃ (110 - 450 μ m)	0,97	0,98	2	0,01	2,52	0,02	0,86	0,78	-9	-0,04	0,04	0,50	0,57	0,53	-6	-0,02	4,74	0,17
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 % Pt p/p)	0,98	0,97	-1	0,00	2,52	0,06	0,73	0,92	26	0,09	0,04	0,25	0,68	0,42	-38	-0,13	4,74	0,02
Média das observações :	0,98						0,82						0,55					
Desvio padrão :	7,12 $\times 10^{-4}$						0,11						13,42 $\times 10^{-3}$					
% Variação explicada :	100,00						95,91						99,93					
MQR/MQr :	3659,19						3,91						223,08					
F(alfa,R,r) :	233,99						233,99						233,99					
Modelo aceito :	sim						não						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.2 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7$$

FATORES	TAM. MÉD. PART. METÁLICAS						ÁREA MET. POR GRAMA CAT.						ÁREA MET. POR GRAMA MET.					
	nm						$m^2 g_{cat}^{-1}$						$m^2 g_{met}^{-1}$					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β_i	$\pm s_{\beta i}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	2,10	0,02	-	-	-	-	5,47	0,24	-	-	-	-	135,6	1,2	-
Presença de luz visível (sem - com)	2,22	1,98	-11	-0,12	0,02	0,12	5,02	5,93	18	0,45	0,24	0,30	126,9	144,3	14	8,7	1,2	0,09
Razão atômica Na/Pt (sem Na - 1 átm/átm)	1,66	2,54	53	0,44	0,02	0,03	6,60	4,34	-34	-1,13	0,24	0,13	153,8	117,4	-24	-18,2	1,2	0,04
Tempo envelhecimento, 1h(sem - com)	2,20	2,00	-9	-0,10	0,02	0,14	4,97	5,97	20	0,50	0,24	0,28	125,4	145,9	16	10,2	1,2	0,07
Tipo secagem (ar estático - vácuo)	2,08	2,12	2	0,02	0,02	0,50	5,71	5,24	-8	-0,24	0,24	0,50	136,8	134,4	-2	-1,2	1,2	0,50
Calcinação, 625 K (sem - com)	2,53	1,67	-34	-0,43	0,02	0,03	4,35	6,59	52	1,12	0,24	0,13	119,2	152,1	28	16,4	1,2	0,05
Tam. grão da γ -Al ₂ O ₃ (110 - 450 μ m)	2,02	2,18	8	0,08	0,02	0,17	5,82	5,12	-12	-0,35	0,24	0,37	139,9	131,4	-6	-4,2	1,2	0,17
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 % Pt p/p)	1,48	2,72	84	0,62	0,02	0,02	4,21	6,74	60	1,26	0,24	0,12	167,8	103,4	-38	-32,2	1,2	0,02
Média das observações :	2,10						5,47						135,6					
Desvio padrão :	0,06						0,67						3,3					
% Variação explicada :	99,94						98,84						99,9					
MQR/MQr :	274,91						14,19						223,1					
F(alfa,R,r) :	233,99						233,99						234,0					
Modelo aceito :	sim						não						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.2 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7$$

FATORES	NÚMERO DE SÍTIOS ATIVOS						VELOC. INICIAL ESPECÍF. (323 K)					
	átm H g _{cat} ⁻¹ × 10 ¹⁹						μmol s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	7,52	0,32	-	-	-	-	2,73	0,15	-
Presença de luz visível (sem - com)	6,90	8,15	18	0,62	0,32	0,30	2,57	2,89	13	0,16	0,15	0,47
Razão atômica Na/Pt (sem Na - 1 át/át)	9,08	5,96	-34	-1,56	0,32	0,13	3,65	1,81	-50	-0,92	0,15	0,10
Tempo envelhecimento, 1h (sem - com)	6,84	8,21	20	0,68	0,32	0,28	2,30	3,15	37	0,42	0,15	0,21
Tipo secagem (ar estático - vácuo)	7,85	7,20	-8	-0,32	0,32	0,50	2,88	2,58	-10	-0,15	0,15	0,50
Calcinação, 625 K (sem - com)	5,98	9,07	52	1,54	0,32	0,13	1,64	3,81	132	1,08	0,15	0,09
Tam. grão da γ-Al ₂ O ₃ (110 - 450 μm)	8,01	7,04	-12	-0,49	0,32	0,37	3,03	2,43	-20	-0,30	0,15	0,29
Teor metálico de Pt (2,5 - 6,5 % Pt p/p)	5,78	9,26	60	1,74	0,32	0,12	1,51	3,94	161	1,22	0,15	0,08
Média das observações :	7,52						2,73					
Desvio padrão :	0,92						0,42					
% Variação explicada :	98,84						99,42					
MQR/MQr :	14,19						28,72					
F(alfa,R,r) :	233,99						233,99					
Modelo aceito :	não						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.2 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento L8) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_5 X_5 + \beta_6 X_6 + \beta_7 X_7$$

FATORES	TAXA DE GIRO (323 K)						COEFICIENTE DE DESATIVAÇÃO					
	$s^{-1} \times 10^{-2}$						$min^{-1} \times 10^{-3}$					
	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p	L1 _i	L2 _i	E _i %	β _i	± s _{βi}	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	1,98	0,05	-	-	-	-	1,94	0,13	-
Presença de luz visível (sem – com)	2,10	1,86	-11	-0,12	0,05	0,27	1,26	2,61	107	0,68	0,13	0,12
Razão atômica Na/Pt (sem Na - 1 atm/atm)	2,15	1,82	-15	-0,16	0,05	0,20	2,10	1,77	-16	-0,17	0,13	0,42
Tempo envelhecimento, 1h(sem – com)	1,85	2,12	14	0,13	0,05	0,24	1,36	2,52	86	0,58	0,13	0,14
Tipo secagem (ar estático – vácuo)	1,92	2,04	6	0,06	0,05	0,46	2,07	1,81	-12	-0,13	0,13	0,50
Calcinação, 625 K (sem – com)	1,65	2,32	41	0,33	0,05	0,10	1,76	2,11	20	0,18	0,13	0,40
Tam. grão da γ-Al ₂ O ₃ (110 – 450 _{μm})	2,04	1,93	-5	-0,05	0,05	0,50	2,28	1,59	-30	-0,34	0,13	0,23
Teor metálico de Pt (2,5 – 6,5 % Pt p/p)	1,57	2,40	53	0,42	0,05	0,08	1,45	2,43	68	0,49	0,13	0,16
Média das observações :	1,98						1,94					
Desvio padrão :	0,15						0,36					
% Variação explicada :	99,16						98,64					
MQR/MQr :	19,78						12,12					
F(alfa,R,r) :	233,99						233,99					
Modelo aceito :	não						não					

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

Tabela C.3 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

FATORES	QUIMISSORÇÃO O ₂						TITULAÇÃO O-ads. H ₂						QUIMISSORÇÃO H ₂					
	$\mu\text{mol O}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$						$\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$						$\mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$					
	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	59,3	2,3	-	-	-	-	177,8	9,4	-	-	-	-	50,5	8,1	-
A	39,8	81,9	106	21,0	1,1	0,00	117,3	259,7	121	71,2	4,4	0,00	35,2	84,3	140	24,6	3,8	0,00
B	57,9	63,8	10	3,0	1,1	0,03	178,4	198,7	11	10,1	4,4	0,05	54,7	64,8	19	5,1	3,8	0,22
C	58,3	63,5	9	2,6	1,1	0,05	183,3	193,7	6	5,2	4,4	0,28	70,6	49,0	-31	-10,8	3,8	0,02
AB	60,8	61,0	0	0,1	1,4	0,95	183,5	193,5	5	5,0	5,8	0,41	55,9	63,7	14	3,9	5,0	0,46
AC	59,9	61,9	3	1,0	1,4	0,51	193,6	183,4	-5	-5,1	5,8	0,41	67,2	52,3	-22	-7,5	5,0	0,18
BC	61,3	60,5	-1	-0,4	1,4	0,80	187,3	189,7	1	1,2	5,8	0,84	59,0	60,5	3	0,8	5,0	0,88
A²	62,8	59,0	-6	-1,9	1,2	0,16	188,9	188,1	0	-0,4	4,9	0,94	55,7	63,8	15	4,0	4,2	0,37
B²	60,0	61,8	3	0,9	1,2	0,47	183,8	193,2	5	4,7	4,9	0,36	57,5	62,0	8	2,3	4,2	0,60
C²	57,9	63,8	10	2,9	1,2	0,04	179,5	197,5	10	9,0	4,9	0,11	54,6	65,0	19	5,2	4,2	0,25
Média das observações :	60,9						188,5						59,8					
Desvio padrão :	4,0						16,3						14,1					
% Variação explicada :	98,3						97,5						89,0					
% Máx. var. explicável :	99,7						99,9						99,5					
MQR/MQr :	43,9						30,4						6,3					
F(alfa,R,r) :	3,7						3,7						3,7					
MQfa/Mqep :	2,1						9,6						7,9					
F(alfa,fa,ep) :	19,3						19,3						19,3					
Modelo aceito :	sim						sim						sim					

		NÍVEIS					
FATORES		UNIDADE	- λ	-	0	+	+ λ
A :	Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
B :	Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
C :	Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.3 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

FATORES	RAZÃO DE TITULAÇÃO						RAZÃO DE QUIMISSORÇÃO						FRAÇÃO DE ÁTOMOS METÁLICOS EXPOSTOS					
	$H_t (2O_q + H_q)^{-1}$						$O_q \cdot H_q^{-1}$											
	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β _{ij}	± s _{βij}	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β _{ij}	± s _{βij}	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β _{ij}	± s _{βij}	p
Valor médio das interações	-	-	-	1,04	0,01	-	-	-	-	1,17	0,10	-	-	-	-	0,62	0,03	-
A	1,02	1,05	3	0,02	0,01	0,23	1,10	1,06	-3	-0,02	0,05	0,74	0,76	0,60	-20	-0,08	0,02	0,00
B	1,05	1,03	-2	-0,01	0,01	0,42	1,13	1,03	-8	-0,05	0,05	0,36	0,64	0,71	10	0,03	0,02	0,06
C	0,97	1,10	13	0,06	0,01	0,00	0,87	1,29	48	0,21	0,05	0,00	0,65	0,70	7	0,02	0,02	0,15
AB	1,02	1,05	3	0,01	0,02	0,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AC	1,06	1,02	-4	-0,02	0,02	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BC	1,03	1,04	1	0,01	0,02	0,67	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A ²	-	-	-	-	-	-	1,20	0,96	-20	-0,12	0,05	0,04	0,63	0,72	14	0,04	0,02	0,03
B ²	-	-	-	-	-	-	1,07	1,10	3	0,01	0,05	0,79	0,67	0,69	3	0,01	0,02	0,57
C ²	-	-	-	-	-	-	1,09	1,07	-1	-0,01	0,05	0,91	0,65	0,70	8	0,02	0,02	0,18
Média das observações :	1,04						1,08						0,68					
Desvio padrão :	0,04						0,18						0,06					
% Variação explicada :	76,25						72,39						79,41					
% Máx. var. explicável :	91,25						96,63						99,45					
MQR/MQr :	5,35						4,37						6,43					
F(alfa,R,r) :	3,22						3,22						3,22					
MQfa/Mqep :	0,43						1,80						9,15					
F(alfa,fa,ep) :	19,37						19,37						19,37					
Modelo aceito :	sim						sim						sim					

FATORES		UNIDADE	NÍVEIS				
			- λ	-	0	+	+ λ
A :	Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
B :	Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
C :	Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

L1_{ij}, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_{ij}, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_{ij}%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.3 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

FATORES	TAM. MÉD. PART. METÁLICAS						ÁREA MET. POR GRAMA CAT.						ÁREA MET. POR GRAMA MET.					
	nm						$m^2 g_{cat}^{-1}$						$m^2 g_{met}^{-1}$					
	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p
Valor médio das interações	-	-	-	1,63	0,07	-	-	-	-	6,80	0,36	-	-	-	-	152,0	8,2	-
A	1,35	1,66	23	0,16	0,03	0,00	4,49	9,93	121	2,72	0,17	0,00	186,5	148,4	-20	-19,1	3,9	0,00
B	1,58	1,42	-10	-0,08	0,03	0,04	6,82	7,60	11	0,39	0,17	0,05	159,2	175,8	10	8,3	3,9	0,06
C	1,55	1,46	-6	-0,05	0,03	0,18	7,01	7,41	6	0,20	0,17	0,28	161,5	173,5	7	6,0	3,9	0,15
AB	-	-	-	-	-	-	7,02	7,40	5	0,19	0,22	0,41	-	-	-	-	-	-
AC	-	-	-	-	-	-	7,40	7,01	-5	-0,19	0,22	0,41	-	-	-	-	-	-
BC	-	-	-	-	-	-	7,16	7,25	1	0,05	0,22	0,84	-	-	-	-	-	-
A²	1,58	1,43	-9	-0,07	0,04	0,07	7,22	7,19	0	-0,02	0,19	0,94	156,8	178,2	14	10,7	4,2	0,03
B²	1,53	1,48	-3	-0,02	0,04	0,53	7,03	7,39	5	0,18	0,19	0,36	165,0	170,0	3	2,5	4,2	0,57
C²	1,56	1,44	-8	-0,06	0,04	0,13	6,86	7,55	10	0,34	0,19	0,11	161,3	173,6	8	6,1	4,2	0,18
Média das observações :	1,50						7,21						167,5					
Desvio padrão :	0,12						0,62						14,2					
% Variação explicada :	77,64						97,50						79,4					
% Máx. var. explicável :	99,12						99,90						99,5					
MQR/MQr :	5,79						30,38						6,4					
F(alfa,R,r) :	3,22						3,68						3,2					
MQfa/Mqep :	6,11						9,61						9,1					
F(alfa,fa,ep) :	19,37						19,30						19,4					
Modelo aceito :	sim						sim						sim					

FATORES		UNIDADE	NÍVEIS				
			- λ	-	0	+	+ λ
A :	Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
B :	Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
C :	Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij} , coeficiente de regressão; $s_{\beta i}$, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” ($p \leq 0,010$), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” ($p \leq 0,050$) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” ($p > 0,050$).

(continua...)

Tabela C.3 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

FATORES	NÚMERO DE SÍTIOS ATIVOS						VELOC. INICIAL ESPECÍF. (323 K)					
	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β _{ij}	± s _{βij}	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	E _{ij} %	β _{ij}	± s _{βij}	p
Valor médio das interações	-	-	-	9,35	0,49	-	-	-	-	6,05	0,73	-
A	6,17	13,66	121	3,74	0,23	0,00	2,66	7,66	188	2,50	0,34	0,00
B	9,38	10,45	11	0,53	0,23	0,05	5,63	4,69	-17	-0,47	0,34	0,21
C	9,64	10,19	6	0,27	0,23	0,28	4,72	5,60	19	0,44	0,34	0,24
AB	9,65	10,18	5	0,26	0,30	0,41	5,41	4,92	-9	-0,24	0,45	0,60
AC	10,18	9,65	-5	-0,27	0,30	0,41	4,40	5,92	34	0,76	0,45	0,14
BC	9,85	9,97	1	0,06	0,30	0,84	5,60	4,72	-16	-0,44	0,45	0,36
A ²	9,93	9,89	0	-0,02	0,26	0,94	5,86	4,46	-24	-0,70	0,38	0,11
B ²	9,66	10,16	5	0,25	0,26	0,36	5,71	4,61	-19	-0,55	0,38	0,19
C ²	9,44	10,38	10	0,47	0,26	0,11	5,02	5,31	6	0,15	0,38	0,71
Média das observações :	9,91						5,16					
Desvio padrão :	0,86						1,27					
% Variação explicada :	97,50						90,42					
% Máx. var. explicável :	99,90						99,58					
MQR/MQr :	30,38						7,34					
F(alfa,R,r) :	3,68						3,68					
MQfa/Mqep :	9,61						8,82					
F(alfa,fa,ep) :	19,30						19,30					
Modelo aceito :	sim						sim					

		NÍVEIS				
FATORES	UNIDADE	- λ	-	0	+	+ λ
A : Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
B : Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
C : Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator x_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).

(continua...)

Tabela C.3 Efeitos e coeficientes de regressão (planejamento de superfície de resposta) (...continuação)

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

FATORES	TAXA DE GIRO (323 K)						COEFICIENTE DE DESATIVAÇÃO					
	L1 _{ij}	L2 _{ij}	$s^{-1} \times 10^{-2}$ E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p	L1 _{ij}	L2 _{ij}	$\min^{-1} \times 10^{-3}$ E _{ij} %	β_{ij}	$\pm s_{\beta ij}$	p
<i>Valor médio das interações</i>	-	-	-	3,90	0,44	-	-	-	-	1,74	0,45	-
A	2,42	3,58	48	0,58	0,21	0,03	1,55	2,17	40	0,31	0,21	0,19
B	3,42	2,58	-24	-0,42	0,21	0,09	2,20	1,51	-31	-0,35	0,21	0,15
C	2,90	3,10	7	0,10	0,21	0,63	1,75	1,97	13	0,11	0,21	0,62
AB	3,12	2,88	-8	-0,12	0,27	0,67	1,84	1,87	2	0,02	0,28	0,96
AC	2,66	3,34	25	0,34	0,27	0,26	1,61	2,11	31	0,25	0,28	0,39
BC	3,27	2,73	-16	-0,27	0,27	0,36	1,62	2,10	30	0,24	0,28	0,41
A²	3,62	2,37	-34	-0,62	0,23	0,03	1,92	1,80	-6	-0,06	0,24	0,81
B²	3,41	2,59	-24	-0,41	0,23	0,12	2,04	1,68	-18	-0,18	0,24	0,47
C²	3,08	2,91	-6	-0,09	0,23	0,72	1,47	2,25	52	0,39	0,24	0,14
Média das observações :	3,00						1,86					
Desvio padrão :	0,77						0,79					
% Variação explicada :	77,10						61,66					
% Máx. var. explicável :	99,63						96,99					
MQR/MQr :	2,62						1,25					
F(alfa,R,r) :	3,68						3,68					
MQfa/Mqep :	24,38						4,70					
F(alfa,fa,ep) :	19,30						19,30					
Modelo aceito :	não						não					

		NÍVEIS					
FATORES		UNIDADE	- λ	- 0	+	+ λ	
A :	Teor metálico de Pt	%Pt p/p	1,0	2,5	4,5	6,5	8,0
B :	Temperatura de calcinação	K	500	550	625	700	750
C :	Temperatura de redução	K	500	550	625	700	750

L1_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (-); L2_i, valor médio das respostas dos ensaios realizados com o fator no nível (+); E_i%, efeito relativo do fator (Equação B.2); y, resposta estimada; X_i, variável codificada do fator ξ_i (Equação B.7); β_{ij}, coeficiente de regressão; s_{βi}, desvio padrão do coeficiente de regressão; p, coeficiente de significância. Os valores numéricos ressaltados em negrito representam aos fatores “estatisticamente significativos” (p ≤ 0,010), os valores sombreados representam aos fatores “no limite de significância” (p ≤ 0,050) e os valores em letra cursiva representam aos fatores “não significativos” (p > 0,050).