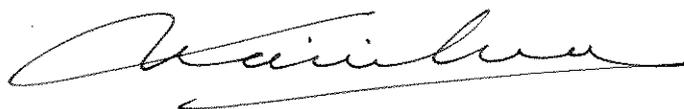


A INTERAÇÃO METAL-SUPORTE EM CATALISADORES
DE PALÁDIO-ÓXIDO DE LANTÂNIO

Este exemplar corresponde à edição
final da Tese de Mestrado defendida
por Paulo Roberto Buelto Guimarães e
aprovada pela Banca Julgadora em
07 de Agosto de 1991



UNICAMP - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**A INTERAÇÃO METAL-SUORTE EM CATALISADORES
DE PALÁDIO-ÓXIDO DE LANTÂNIO**

Autor : Engo. Paulo Roberto Britto Guimarães

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como
parte dos requisitos necessários para a obtenção
do grau de "Mestre em Engenharia Química".

Aprovada por :



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes
(Orientador)


Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Campinas - SP - Brasil
07 de Agosto de 1991

MC.91.07812

"O caminho da vida pode ser o da liberdade e da beleza, porém nos extraviamos. A cobiça envenenou a alma dos homens e levantou no mundo as muralhas do ódio. Nossos conhecimentos fizeram-nos céticos; nossa inteligência, imperdenidos e cruéis. Pensamos em demasia e sentimos muito pouco. Mais do que de máquinas, precisamos de humanidade. Mais do que de inteligência, precisamos de afeição e doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e tudo será perdido."

(Charlie Chaplin)

A meus pais, que com exemplo, amor, carinho e dedicação, construíram os alicerces do que hoje sou.

A minha mulher, Regina, cujo amor, compreensão e cumplicidade são o que de mais caro tenho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes, pela dedicada orientação, incentivo e apoio em cada etapa de realização deste trabalho.

À Profa. Elizabete Jordão, pelo apoio, orientação e, sobretudo, pela amizade.

À Profa. Dra. Sandra Carnicero de Castro, e a todo pessoal do Laboratório de Física de Superfície/Instituto de Física/UNICAMP, pelo esmero e dedicação com que realizaram os testes de X.P.S. .

À Profa. Dra. Íris C. Torriani, do Laboratório de Cristalografia/Instituto de Física/UNICAMP, pela realização do teste de X.R.D. .

Aos professores da FEQ, pela dedicação, apoio e incentivo, durante a realização do Curso de Mestrado.

Aos colegas da FEQ, pelo convívio alegre e solidário.

Ao CNPq, à FINEP, e à FAPESP, pelo suporte financeiro.

Aos funcionários da FEQ e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as modificações introduzidas nas propriedades dos catalisadores de Paládio em função do teor de La_2O_3 (Óxido de Lantânio) presente nos mesmos.

Para tanto foram preparados catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 , 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 , 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 . O método de preparação utilizado foi o da impregnação por via seca, tendo-se usado o PdCl_2 , dissolvido em HCl 1N, como precursor. Após secagem a 393 K (120°C) por 12h, e calcinação a 773 K (500°C) por 4h, os catalisadores foram caracterizados através dos métodos de B.E.T., T.P.R., T.P.D., Quimissorção Seletiva de H_2 , Espectroscopia de Infra-vermelho, X.P.S.(E.S.C.A.), Difração de Raios-X, e um teste de atividade, através da hidrogenação do Etileno (C_2H_4).

Os resultados experimentais obtidos demonstraram que um alto teor de La_2O_3 modifica significativamente os perfis de redução e de dessorção de H_2 dos catalisadores de Paládio, além de inibir fortemente a quimissorção de CO, não afetando, porém, a quimissorção de H_2 . Além disso, verifica-se que as dispersões metálicas observadas nesses catalisadores são maiores que as obtidas naqueles com pouco (1%) ou nenhum La_2O_3 . Por fim, existem evidências de que, durante o processo de calcinação, ocorre a formação de um óxido misto contendo Paládio e Lantânio.

ABSTRACT

This work intended to study the changes observed on the properties of Palladium catalysts as a function of their La_2O_3 (Lanthanum Oxide) content.

The study was performed through the preparation and characterization of the following four catalysts : 5% Pd/ Al_2O_3 , 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 , 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 and 5% Pd/ La_2O_3 . These catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method, with PdCl_2 , dissolved in a 1N HCl solution, being used as Palladium precursor. After being dried at 393 K (120°C) for 12h, and calcined at 773 K (500°C) for 4h, the catalysts were characterized through the methods of B.E.T., T.P.R., T.P.D., Hydrogen Chemisorption , Infrared Spectroscopy, X.P.S.(E.S.C.A.), X-Ray Diffraction, and an activity test, through ethylene (C_2H_4) hydrogenation.

The experimental data obtained showed that a high La_2O_3 content greatly alters the Palladium catalysts reduction and H_2 desorption profiles, and improves Pd dispersion. Furthermore, it inhibits CO chemisorption, although it does not affect H_2 chemisorption. Besides, these data bring evidence of the formation of a mixed oxide of Lanthanum and Palladium, during the catalyst calcination process.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
INTRODUÇÃO.....	1
 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
I.1 - Introdução.....	3
I.2 - Aplicações dos Catalisadores de Paládio.....	4
I.3 - A Interação Metal-Suporte.....	5
I.3.1 - Efeitos na Quimissorção e Calor de Adsorção de H ₂ e CO	
I.3.2 - Efeitos na Atividade Catalítica	
I.3.3 - Origem e Natureza da Interação Metal-Suporte	
I.4 - Interações Paládio - Espécies Presentes no Catalisador.....	13
I.4.1 - A Interação Paládio - Al ₂ O ₃ (Alumina)	
I.4.2 - A Interação Paládio - La ₂ O ₃ (Óxido de Lantânio)	
I.5 - Outros Fatores que Afetam as Propriedades Catalíticas do Paládio.....	31
I.5.1 - Influência das Etapas de Preparação	
I.5.2 - Formação de Hidretos de Paládio	
I.5.3 - <i>Spillover</i> de Hidrogênio	

CAPITULO II - METODOLOGIA EXPERIMENTAL E LEVANTAMENTO DE DADOS

II.1 - Introdução.....	39
II.2 - Formulação e Preparação dos Catalisadores.....	40
II.2.1 - Seleção do Teor de Agente Ativo	
II.2.2 - Seleção do Precursor do Agente Ativo	
II.2.3 - Seleção do Método de Preparação	
II.2.4 - Descrição do Procedimento de Preparação	
II.3 - Caracterização dos Catalisadores.....	44
II.3.1 - Determinação do Volume Poroso e da Área Superficial Total	
II.3.2 - Caracterização via T.P.R. (Redução a Temperatura Programada)	
II.3.3 - Caracterização via T.P.D. (Dessorção a Temperatura Programada)	
II.3.4 - Caracterização via Quimissorção Seletiva de Hidrogênio	
II.3.5 - Caracterização via I.R. (Espectroscopia de Infra-vermelho)	
II.3.6 - Caracterização via X.P.S. (Espectroscopia de Fóton-elétrons de Raios X)	
II.3.7 - Caracterização via X.R.D. (Difração de Raios X)	
II.3.8 - Outros Métodos de Caracterização	

CAPITULO III - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

III.1 - Análise e Discussão dos Resultados.....	118
III.2 - Conclusões e Sugestões.....	128

CAPITULO IV - REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....130

APÊNDICES

Apêndice I	- Especificações de Equipamentos e Materiais.....	137
Apêndice II	- Calibração do Controlador de Temperatura para Programação Linear nos Testes de T.P.R. e T.P.D.	141
Apêndice III	- Misturas Congelantes para Banhos Criostáticos.....	153
Apêndice IV	- Espectros de T.P.R. e T.P.D. para o Reator e os Suportes.....	154
Apêndice V	- Quimissorção Seletiva de H ₂ (Calibração e Cálculos da Dispersão Metálica).....	159
Apêndice VI	- Fichas <i>ASTM</i> de Difração de Raios-X.....	165
Apêndice VII	- Tabela de Energias de Ligação para os Testes de X.P.S.	169

INTRODUÇÃO

A maior parte dos catalisadores industriais usados na síntese do metanol a partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, a baixa pressão (20 a 100 atm), é constituída de Cu (Cobre) e ZnO (Óxido de Zinco), depositados em Cr_2O_3 (Óxido de Cromo) ou Al_2O_3 (Alumina). Apesar disto, bastante atenção vem sendo dispensada aos catalisadores de Pd (Paládio), como alternativa aos catalisadores de Cu, não só pela alta atividade e pela alta seletividade demonstradas pelo Pd, mas também em função da facilidade de envenenamento do Cu por enxofre.

Além de constatarem a potencialidade do Pd como catalisador para reações de hidrogenação, algumas pesquisas têm revelado que a atividade e a seletividade deste metal sofrem a influência de uma série de fatores, tais como o precursor usado, a dispersão do metal e a natureza do suporte.

Dentre os suportes mais benéficos para as propriedades catalíticas do Pd, e em particular em relação à reação de síntese do metanol, encontra-se o La_2O_3 , com o qual o Pd mantém uma forte interação, não havendo, porém, consenso a respeito da natureza da mesma. Além disso, há poucos dados publicados sobre o assunto, e menos ainda sobre a influência do teor de La_2O_3 no comportamento catalítico do Pd.

A fim de avaliar o tipo de interação existente entre o Pd e o La, alguns trabalhos de pesquisa têm sido realizados, comparando as propriedades de catalisadores de Pd suportado em La_2O_3 com aquelas de catalisadores de Pd suportado tanto em SiO_2 quanto em Al_2O_3 , que são suportes nos quais o Pd apresenta seu comportamento catalítico normal.

Em função de uma certa escassez de dados na literatura a respeito da interação Pd-La, e em especial, sobre a influência da variação do teor de La_2O_3 no catalisador, considerou-se interessante realizar uma pesquisa em que fossem preparados e caracterizados catalisadores com diferentes quantidades deste composto. Assim, seria possível avaliar se os efeitos da interação Pd-La se fazem sentir apenas quando o La_2O_3 é usado como suporte, sem a presença de outras espécies químicas, ou se é possível observá-la quando o La_2O_3 está presente em menor quantidade, acompanhado de outras substâncias.

Deste modo, foram preparados e caracterizados, neste trabalho, os seguintes catalisadores :

- 1) 5% Pd/ Al_2O_3 ;
- 2) 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 ;
- 3) 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 ;
- 4) 5% Pd/ La_2O_3 .

No catalisador de 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 , o La_2O_3 foi adicionado como promotor, enquanto que o suporte do catalisador de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 foi preparado através da mistura mecânica de Al_2O_3 e La_2O_3 em iguais proporções.

Espera-se, assim, combinando as informações obtidas através de diferentes métodos de caracterização, fazer uma idéia mais exata do tipo de interação existente entre o agente ativo (Pd) e o suporte (La_2O_3), num catalisador de hidrogenação, o que constitui uma informação importante para a otimização do catalisador.

CAPITULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 - INTRODUÇÃO

Apesar da evolução verificada nos últimos anos, o comportamento catalítico do Paládio (Pd) oferece ainda numerosas oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas. Isto se deve, não apenas ao pouco tempo transcorrido desde que ficou evidenciado, em meados da década de 70, que este metal poderia ter alta atividade catalítica nas reações de hidrogenação, como também à descoberta de Poustma et alii (1978) de que, sob condições adequadas, ele seria um ótimo catalisador para a formação de metanol a partir da reação de $\text{CO} + \text{H}_2$.

Além dos aspectos catalíticos inerentes ao Pd, também os efeitos provocados pelas interações entre as espécies químicas presentes num catalisador metálico suportado, e em especial a interação metal-suporte, necessitam ainda ser melhor estudados e explicados.

Assim sendo, em virtude dos catalisadores de Pd e das interações metal-suporte terem começado a ser mais intensamente estudados a partir de meados dos anos 70, a revisão bibliográfica deste trabalho concentrou-se no período entre 1975 e 1990.

Procurou-se, basicamente, obter informações a respeito dos catalisadores de Pd, dos suportes utilizados, Alumina (Al_2O_3) e Óxido de Lantânio (La_2O_3), e da interação metal-suporte, concentrando a atenção, principalmente, naqueles trabalhos que enfatizaram a identificação e a análise dos efeitos oriundos da presença desses óxidos metálicos nos catalisadores de Pd. Além disso, obtiveram-se ainda informações sobre outros fatores que podem influir nas propriedades dos catalisadores de Pd, tais como as etapas de preparação, e as interações entre Pd e Hidrogênio.

I.2 - APLICAÇÕES DOS CATALISADORES DE PALADIO

Os metais de transição do grupo VIII da tabela periódica têm sido identificados como catalisadores bastante ativos para diversos tipos de reação envolvendo o H_2 , destacando-se a hidrogenação e a hidrogenólise. Dentre estes metais, o Pd tem demonstrado alta atividade para diversas reações, como por exemplo a hidrogenação de alcenos e alcinos e a hidrogenólise de ligações C-N e C-O (Anderson, 1975). Além disso, os catalisadores de Pd têm sido largamente empregados em conversores catalíticos instalados em automóveis, com o objetivo de diminuir a poluição ambiental causada pelos gases de combustão.

Dentre as diversas reações de hidrogenação, a conversão do gás de síntese ($CO + H_2$) tem sido alvo de numerosos trabalhos de pesquisa nos últimos anos, principalmente devido ao grande interesse pela produção catalítica de hidrocarbonetos adequados ao uso como combustível. Dentre os possíveis produtos oriundos da conversão do gás de síntese, o metanol tem recebido especial atenção, principalmente após o desenvolvimento pela Mobil, em 1976, de um processo catalítico simples para a conversão de metanol a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, na faixa de pontos de ebulição correspondente à gasolina. Além disso, o metanol em si possui uma larga gama de aplicações, seja como solvente industrial, matéria prima na produção de produtos químicos, ou ainda como combustível de automóveis, puro ou adicionado à gasolina.

O trabalho de Poustma et alii (1978) serviu como um divisor de águas em relação às pesquisas sobre a conversão do gás de síntese através dos catalisadores de Pd. Anteriormente a este trabalho, os catalisadores de Pd eram considerados relativamente inativos para esta reação, produzindo quase exclusivamente metano. Entretanto, Poustma et alii (1978) demonstraram ser possível produzir metanol através da hidrogenação do CO, com alta seletividade, utilizando catalisadores de Pd suportado, desde que se esteja dentro da faixa de temperatura e pressão para a qual a formação de metanol é um processo termodinamicamente favorecido. Fora desta faixa observa-se apenas a lenta formação de metano.

A partir desse trabalho, diversas outras pesquisas foram publicadas sobre o assunto. Algumas delas vieram demonstrar que apenas condições termodinamicamente favoráveis de pressão e temperatura não eram suficientes para garantir a produção de metanol, sendo fundamental que o Pd estivesse disperso sobre um suporte adequado. Aliás, isto já havia sido evidenciado mesmo em relação à produção de metano a partir de $\text{CO} + \text{H}_2$, pois Vannice (1975 a,b) verificou que $\text{Pd}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ era 80 vezes mais ativo a 548 K (275°C) que Pd metálico não suportado, e que, mesmo com dispersões metálicas idênticas, o $\text{Pd}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ era 45 vezes mais ativo que o Pd/SiO_2 , apesar da seletividade em relação ao metano manter-se inalterada.

Dentre os suportes mais benéficos às propriedades catalíticas do Pd encontram-se o óxido de Magnésio (MgO) e o óxido de Lantânio (La_2O_3). No caso deste último, tanto a atividade quanto a seletividade em relação à produção de metanol são particularmente elevadas (Driessen,1983 ; Hicks,1985a). Esta influência tem sido atribuída a uma forte interação entre o Pd e o La_2O_3 , interação esta não encontrada em catalisadores de Pd disperso nos suportes mais largamente utilizados em catálise, a Sílica (SiO_2) e a Alumina (Al_2O_3).

I.3 - A INTERAÇÃO METAL-SUPORTE

Os catalisadores de metais suportados encontram-se entre os materiais mais importantes utilizados em catálise heterogênea. Na maioria dos processos químicos e petroquímicos existentes, o catalisador é composto de pequenas partículas de metal dispersas sobre a superfície de um óxido inorgânico poroso, como por exemplo a Al_2O_3 .

Dentre as vantagens dos catalisadores suportados estão a facilidade de manuseio, a adequabilidade ao uso em reatores de leito fixo ou fluidizado, e a alta estabilidade térmica. Além desses há também o fator econômico, uma vez que os óxidos inorgânicos possuem, em geral, áreas superficiais específicas elevadas, o que permite, através de uma boa dispersão, obter

partículas metálicas da ordem de 10 Å. No caso de materiais de custo elevado como os metais nobres, entre os quais encontra-se o Pd, obter partículas pequenas é imperativo, pois implica numa utilização catalítica bem mais efetiva do metal, possibilitando o uso de menores quantidades do mesmo.

Verifica-se então que a função primordial do suporte é de natureza física, e que uma boa dispersão do metal independe de qualquer tipo de interação entre o metal e o suporte. Entretanto, o contato íntimo entre estas duas fases torna bastante possível o surgimento de algum tipo de interação entre elas.

Desde o trabalho pioneiro de Schwab e Pietsch, que em 1928 identificaram a região interfacial como um centro de atividade catalítica anômala, muitos trabalhos de pesquisa têm sido realizados no sentido de identificar e explicar os tipos e os efeitos das interações entre o metal e o suporte. De acordo com uma revisão sobre o assunto feita por Burch (1988), Boudart e Mariadassou identificaram dez tipos conhecidos de interação metal-suporte, que estão resumidos na Tabela I.1. Alguns desses tipos envolvem o suporte como participante ativo da reação, enquanto outros implicam numa modificação das propriedades do metal ou do suporte, ou ainda no surgimento de um tipo específico de sítio ativo na interface metal-suporte.

TABELA I.1

TIPOS CONHECIDOS DE INTERAÇÃO METAL-SUPORTE

-
1. Geração e manutenção de alta dispersão metálica
 2. Alteração da forma da partícula
 3. Dupla função - a reação tem início no metal
 4. Dupla função - a reação tem início no suporte
 5. *Spillover* do metal para o suporte
 6. *Spillover* do suporte para o metal
 7. Contaminação do metal pelo suporte
 8. Efeitos interfaciais
 9. Modificação, pelo metal, da atividade catalítica do suporte
 10. Modificação, pelo suporte, da atividade catalítica do metal
-

A influência do suporte sobre o metal foi originalmente atribuída a interações eletrônicas entre estas espécies (Tauster, 1978). Entretanto, considera-se atualmente que fatores geométricos e estruturais são também responsáveis pelo aparecimento da interação metal-suporte, pois além de criar ou manter a distribuição das partículas metálicas, o suporte pode alterar a morfologia das mesmas, o que pode afetar a atividade catalítica e a seletividade do metal.

Paralelamente à interação metal-suporte, diversos outros fatores podem influenciar as propriedades catalíticas do metal, como por exemplo, o tamanho das partículas metálicas, a bifuncionalidade, ou o envenenamento do metal por impurezas. A necessidade de evitar que os efeitos destes fatores fossem confundidos com aqueles advindos de uma verdadeira interação entre o metal e o suporte, exigiu o estabelecimento de uma definição clara do que vem a ser uma interação metal-suporte. Fogar (1984), sugeriu a seguinte definição: "Uma influência direta do suporte sobre as propriedades catalíticas e quimissortivas do metal, seja através da estabilização de estruturas incomuns da partícula metálica, ou pela modificação das propriedades eletrônicas, devido à transferência de elétrons entre o metal e o suporte, ou ainda através da formação de compostos entre o metal e o suporte".

Apesar das pesquisas neste campo estarem mais concentradas nos casos em que os efeitos do suporte sobre as propriedades do metal são mais marcantes, há um certo consenso em torno do fato de que, qualquer que seja o suporte ele exerce algum tipo de influência sobre as propriedades catalíticas do metal. Diante da diversidade de efeitos atribuídos à interação metal-suporte, Bond (1982) sugeriu a seguinte classificação:

- 1) Interações Metal-Suporte Fracas (WMSI) - encontradas em óxidos refratários não redutíveis, envolvendo interações do tipo van der Waals, e produzindo apenas pequenas modificações no metal, como por exemplo, uma alteração na estrutura da partícula;

- 2) Interações Metal-Suporte Médias (MMSI) - encontradas no caso de partículas metálicas em canais de zeólitas;
- 3) Interações Metal-Suporte Fortes (SMSI) - encontradas para diversos tipos de metais, suportados em óxidos redutíveis de metais de transição, após a redução a temperaturas relativamente elevadas.

Assim sendo, tem-se tornado rotineiro fazer referência à interação metal-suporte através da sigla *SMSI*, uma vez que os estudos a respeito deste assunto têm-se concentrado nos sistemas onde ocorrem interações fortes, conforme frisado anteriormente.

Os efeitos mais sensíveis da *SMSI* envolvem alterações nas capacidades de quimissorção de H_2 e CO , e nos respectivos calores de adsorção, além de modificações na atividade e na seletividade dos catalisadores. Deste modo, serão analisados a seguir alguns aspectos referentes aos efeitos da *SMSI* em relação às propriedades catalíticas e quimissorptivas dos metais em catalisadores suportados, e à origem e natureza da *SMSI*.

I.3.1 - EFEITOS NA QUIMISSORÇÃO E NO CALOR DE ADSORÇÃO DE H_2 E CO

O interesse pelos efeitos da *SMSI* surgiu a partir de observações de comportamentos incomuns em certos catalisadores metálicos suportados, quando submetidos à redução a temperaturas elevadas. Verificou-se, inicialmente em relação aos catalisadores cujo suporte era o óxido de Titânio (TiO_2), uma sensível diminuição na capacidade de adsorção de H_2 e CO , após a redução a temperaturas acima de 750 K (477°C). Tauster (1978,1981) constatou, posteriormente, que esta diminuição da capacidade de adsorção poderia ocorrer com outros óxidos binários como o V_2O_3 , o Ta_2O_5 , e o Nb_2O_5 , e óxidos ternários como o $BaTiO_3$ e o $ZrTiO_4$.

Num levantamento dos dados publicados por diversos pesquisadores, a respeito de catalisadores de Ni, Pd e Rh, Burch (1988) verificou que a capacidade de

adsorção de H_2 e CO é diminuída após a redução a alta temperatura, quando estes metais estão suportados em Nb_2O_5 , ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} ou Nd_2O_3 , sendo bem maior o efeito para o Nb_2O_5 e o ZrO_2 , conforme pode ser verificado na Tabela I.2. Para o La_2O_3 , o CeO_2 , o Pr_6O_{11} e o Nd_2O_3 , o efeito é menor, apesar de evidente.

TABELA I.2

ADSORÇÃO DE H_2 E CO EM METAIS SUPORTADOS EM ÓXIDOS SMSI

Catalisador	Temperatura de Redução (K) [°C]	H/M	CO/M
10,0% Ni/ Nb_2O_5	573 [300]	0,16	
	773 [500]	0,02	
2,00% Ni/ Nb_2O_5	573 [300]	0,03	
	773 [500]	0,002	
0,77% Pd/ La_2O_3	448 [175]	0,056	0,083
	773 [500]	0,044	0,053
0,74% Pd/ CeO_2	448 [175]	0,078	0,072
	773 [500]	0,046	0,014
0,70% Pd/ Pr_6O_{11}	448 [175]	0,085	0,064
	773 [500]	0,021	0,014
0,81% Pd/ Nd_2O_3	448 [175]	0,071	0,033
	773 [500]	0,039	0,022
0,77% Pd/ Sm_2O_3	448 [175]	0,102	0,079
	773 [500]	0,099	0,035
0,61% Pd/ Eu_2O_3	448 [175]	0,087	0,148
	773 [500]	0,091	0,065
1,30% Rh/ ZrO_2	525 [252]	0,75	
	673 [400]	0,36	
	873 [600]	0,05	
1,00% Rh/ ZrO_2	525 [252]	0,35	
	673 [400]	0,04	
	873 [600]	0,01	

Fonte : Burch, 1988

A partir desses e de outros dados disponíveis, Burch (1988) também pôde verificar que os efeitos são diferentes em relação ao H_2 e ao CO , variando ainda de acordo com o metal empregado. Não foi possível porém tirar conclusões definitivas, em virtude da grande

variação observada nos resultados de adsorção de H_2 e CO, mesmo quando obtidos em condições experimentais similares. Ainda assim é possível estabelecer que, para a maioria dos catalisadores de Pd suportado em óxidos de terras raras, entre eles o La_2O_3 , a relação CO/H adsorvidos decresce com o aumento da temperatura de redução, ou seja, a inibição da adsorção de CO é maior que a de H_2 . O mesmo efeito foi encontrado para o Ru, enquanto para o Ir, o Rh, o Fe e a Pt encontrou-se o efeito contrário.

Além do efeito da *SMSI* sobre a capacidade de adsorção do metal, é também importante, em termos de atividade catalítica, determinar o seu efeito sobre o calor de adsorção de H_2 e CO, pois é sempre válido lembrar que as espécies químicas superficiais mais ativas são aquelas que não são adsorvidas nem muito fraca nem muito fortemente. Assim, ainda segundo o levantamento feito por Burch (1988), existem metais para os quais a *SMSI* parece não influir nos calores de adsorção de H_2 e CO, como por exemplo o Ir e o Rh. Na maioria dos casos, entretanto, como por exemplo o Ni, o Fe, a Pt, e o Pd, observam-se alterações. No caso específico do Pd, o calor de adsorção de H_2 aumenta, enquanto o de CO permanece inalterado.

I.3.2 - EFEITOS NA ATIVIDADE CATALÍTICA

A *SMSI* interfere diferentemente em relação às atividades catalíticas dos metais, a depender do tipo de reação na qual o catalisador está sendo utilizado. Pode-se resumir esses efeitos da seguinte forma :

- 1) Para reações estruturalmente insensíveis, tais como as hidrogenações, a atividade é reduzida em uma ordem de grandeza, enquanto a seletividade em relação à hidrogenação parcial aumenta;

- 2) Para reações estruturalmente sensíveis, como a hidrogenólise e a isomerização, a atividade é reduzida de muitas ordens de grandeza;
- 3) Para a reação de conversão de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) a atividade aumenta, assim como a seletividade em relação à formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais alto.

O aumento na atividade dos catalisadores para a reação de $\text{CO} + \text{H}_2$, devido aos efeitos da *SMSI*, tem sido atribuído, por alguns pesquisadores, a alterações nas forças de adsorção de H_2 e CO (Tauster, 1981; Hicks, 1985). Tauster (1981) enfatiza que a relação entre catálise e quimissorção, nos casos em que há interação entre o metal e o suporte, pode parecer paradoxal. Entretanto, uma pequena quantidade de gás adsorvido, implicando num curto tempo de residência sobre a superfície, não significa, obrigatoriamente, que não haja tempo para que a reação ocorra. Uma interação mais fraca entre o adsorbato e a superfície pode ser benéfica, como no caso desta reação, $\text{CO} + \text{H}_2$, que é prejudicada pelo alto calor de adsorção do CO . Já outros pesquisadores atribuem este aumento de atividade ao surgimento de um novo tipo de sítio ativo na interface metal-suporte, ou ainda a alterações induzidas pelo suporte nos átomos de metal adjacentes.

I.3.3 - ORIGEM E NATUREZA DA INTERAÇÃO METAL-SUPORTE

Conforme enfatizado anteriormente, a *SMSI* tem sido atribuída a uma série de causas, que podem ser agrupadas de acordo com a seguinte classificação :

- 1) Fator Eletrônico;
- 2) Fator Estrutural;
- 3) Encapsulamento, Decorração e Migração do Suporte.

Originalmente, a *SMSI* foi atribuída a uma transferência de elétrons entre um suporte reduzido e uma partícula metálica. As alterações ocorridas na capacidade de adsorção e nas propriedades catalíticas dos metais eram consideradas como consequências desta transferência de elétrons (Tauster, 1978). Este modelo tem sido, entretanto, muito criticado, pois considera-se que os efeitos de carga restringiriam tanto a transferência de elétrons que não seria possível prever nenhuma alteração sensível nas propriedades globais do catalisador. Apesar disto, é possível, em princípio, que haja uma interação eletrônica localizada, conforme evidenciado pelos resultados de diversas pesquisas, que utilizaram os métodos espectroscópicos de X.P.S. e Auger para a caracterização dos catalisadores.

As evidências a respeito de alterações estruturais em catalisadores onde ocorre *SMSI* são conflitantes, pois apesar de alguns metais adotarem uma morfologia diferente quando há *SMSI*, ela não parece ser a única responsável pela interação metal-suporte, uma vez que, em muitos casos onde não se observa qualquer mudança na estrutura ou morfologia das partículas metálicas verifica-se efeitos da *SMSI*.

Os modelos que consideram a *SMSI* como sendo causada por encapsulamento, decoração ou migração do suporte, explicam facilmente a diminuição na capacidade de quimissorção de H_2 ou CO após a redução a temperatura elevada, pois, estando a superfície metálica inacessível às moléculas do gás, não há exigência de nenhum tipo de interação eletrônica. Entretanto, a interação eletrônica não está totalmente excluída, visto que há casos em que características de ligação química do metal são alteradas na presença de certos suportes. Este fato poderia contribuir para mudanças no calor de adsorção, como parecem indicar as alterações nas posições dos picos de dessorção de CO e H_2 , observadas por Rieck & Bell (1985) ao compararem catalisadores de Pd/La_2O_3 e Pd/SiO_2 .

O modelo do encapsulamento pode ainda explicar os efeitos da *SMSI* responsáveis pela diminuição da atividade dos catalisadores nas reações de hidrogenação, hidrogenólise, deshidrogenação ou isomerização.

I.4 - INTERAÇÕES PALÁDIO - ESPÉCIES PRESENTES NO CATALISADOR

Dentre os diversos sistemas catalíticos onde tem sido observada a existência de interações entre o metal (agente ativo) e outras espécies químicas presentes (suporte, promotores, etc.), os que interessam mais de perto a este trabalho são aqueles que envolvem o Paládio (Pd), e em particular os casos em que os óxidos de Lantânio e/ou Alumínio, La_2O_3 e/ou Al_2O_3 , estão presentes.

Conforme visto no item I.3, a interação entre o Pd e o suporte leva, em geral, a um aumento no calor de adsorção do H_2 , mantendo-se inalterado em relação à adsorção do CO. Foi visto ainda que, quando o Pd está suportado em óxidos de terras raras ocorre uma diminuição na relação CO/H adsorvidos, após a redução a alta temperatura, em função de uma diminuição mais drástica da adsorção de CO do que de H_2 .

Dentre as características particulares do Pd encontra-se sua capacidade não apenas de quimissorver mas também de absorver H_2 , formando duas novas espécies, uma solução sólida chamada Fase α e um hidreto chamado Fase β . Tal característica parece também ser alvo dos efeitos da interação metal-suporte, pois Baker et alii (1984), ao estudarem a *SMSI* em catalisadores de Pd/ TiO_2 , observaram, após a redução a temperatura elevada, não apenas a esperada diminuição na quimissorção de H_2 , mas também uma inibição de sua absorção pelo Pd.

Um outro aspecto importante para a avaliação da interação entre o metal e as outras espécies químicas presentes em catalisadores suportados é a determinação da influência de outros fatores, tais como o tamanho das partículas metálicas, a fim de evitar que estes efeitos sejam erroneamente atribuídos às referidas interações. No caso dos catalisadores de Pd, Vannice

(1975b) verificou que a atividade é aparentemente independente do tamanho das partículas metálicas, sendo bem mais fortemente afetada pela natureza do suporte utilizado. Esta conclusão foi posteriormente confirmada em outro estudo sobre os efeitos da *SMSI* em catalisadores de Pd, publicado por Wang et alii (1981).

Dentre os suportes mais largamente utilizados em catalisadores de Pd, a Sílica (SiO_2) e a Alumina (Al_2O_3) são frequentemente empregadas para estudos comparativos, uma vez que, quando suportado nesses óxidos o Pd tem apresentado propriedades catalíticas normais, numa larga faixa de temperaturas de redução (Ryndin et alii, 1981 ; Baker et alii, 1984). Eventuais alterações nas propriedades catalíticas do Pd, quando suportado nesses óxidos, têm sido atribuídas à maior basicidade ou acidez do suporte, ao invés de uma eventual interação metal-suporte (Vannice, 1975b ; Ryndin et alii, 1981).

A utilização de outros óxidos metálicos como suporte nos catalisadores de Pd, tais como o TiO_2 e o La_2O_3 , tem demonstrado a existência de *SMSI*. No caso do La_2O_3 , o efeito causado pela sua presença tem sido bastante benéfico para a atividade catalítica do Pd na reação de conversão do gás de síntese, $\text{CO} + \text{H}_2$.

Dos diversos métodos utilizados para a caracterização de catalisadores, aqueles mais largamente empregados em estudos da interação metal-suporte incluem : T.P.R. (Redução a Temperatura Programada) ; T.P.D. (Dessorção a Temperatura Programada) ; Quimissorção Seletiva ; I.R. (Espectroscopia de Infra-vermelho) ; e X.P.S. (Espectroscopia de Fóton-elétrons de Raios X). A adoção desses métodos se deve às suas potencialidades no sentido de detectar mudanças nas propriedades de um catalisador, seja com respeito aos compostos redutíveis presentes, à sua capacidade de adsorção de espécies químicas e o calor com que esta ocorre, ou à estrutura eletrônica de sua superfície.

Nos itens a seguir será feita uma revisão da literatura existente a respeito da caracterização dos catalisadores de Pd, suportados em Al_2O_3 ou La_2O_3 , usando os métodos citados acima. Visou-se, com esta revisão, obter informações a respeito do que vem sendo feito no sentido de identificar a existência, o tipo e

os efeitos das interações entre o metal e essas espécies químicas. Para os catalisadores contendo La_2O_3 serão também analisados os casos em que o mesmo é utilizado como promotor em catalisadores de Pd.

I.4.1 - A INTERAÇÃO PALADIO - Al_2O_3 (ALUMINA)

A influência do suporte nas propriedades catalíticas dos metais já era alvo de estudos mesmo antes do surgimento do conceito de *SMSI* (Tauster, 1978). Em meados da década de 70 Vannice (1975b), num estudo sobre a síntese de hidrocarbonetos a partir de misturas de CO/H_2 , utilizando catalisadores de metais do grupo VIII, verificou que a produção de metano era bem maior em catalisadores de Pd ou Pt suportados, do que naqueles não suportados. Além disso, concluiu que um suporte mais ácido, como a Al_2O_3 , era bem mais favorável à formação de metano do que um suporte neutro, como a SiO_2 . Desde então, diversos trabalhos de pesquisa envolvendo a caracterização de catalisadores de Pd/ Al_2O_3 têm sido publicados. A seguir serão analisados os resultados e conclusões de algumas dessas pesquisas.

A determinação da energia de ligação do Pd $3d_{5/2}$, em catalisadores suportados em Al_2O_3 , através do método de X.P.S. tem sido empregada em diversas pesquisas. Bozon-Verduraz et alii (1978), num estudo sobre o estado químico e a atividade catalítica do Pd, estudaram o uso de diversos suportes, entre eles a Al_2O_3 , tendo utilizado como precursor o PdCl_2 . Os testes de X.P.S. foram realizados após impregnação e secagem, e depois da redução. A energia de ligação obtida para o Pd $3d_{5/2}$, no catalisador de Pd/ Al_2O_3 , foi de 338,5 eV na amostra pós-secagem. Este resultado foi atribuído à existência de PdCl_4^{-2} (338,4 \pm 0,2 eV), não decomposto durante a secagem, pois este valor está bem acima daquele correspondente ao PdO (336,6 \pm 0,3 eV). Os autores detectaram também a presença de Cloro na amostra, durante

o teste de X.P.S. , e observaram ainda que o aquecimento da amostra de Pd/Al₂O₃ a 573 K (300°C) sob um fluxo de Argônio umidificado reduz o teor de Cloro no catalisador.

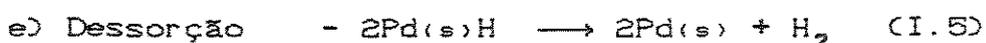
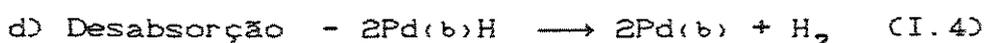
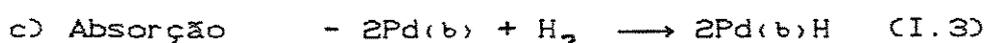
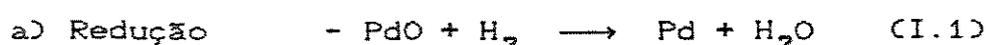
Posteriormente, Shyu et alii (1988), ao estudarem a influência da introdução de CeO₂ em catalisadores de Pd/Al₂O₃ , verificaram que nas amostras de Pd/Al₂O₃ sem a presença de CeO₂, preparadas por impregnação com solução aquosa de Pd(NO₃)₂ , a energia de ligação obtida para o Pdads/2 , após a calcinação da amostra a 1073 K (800°C), era de \approx 337 eV . Concluíram então que o Pd estava presente sob a forma de PdO.

O método da Quimissorção Seletiva de H₂ foi utilizado por alguns pesquisadores, com o objetivo de verificar o efeito introduzido pela *SMSI* na adsorção de H₂ após redução a temperatura elevada. Baker et alii (1984) estudaram as interações entre o metal e o suporte em catalisadores de Pd/Al₂O₃ e Pd/TiO₂, tendo o Pd/Al₂O₃ sido usado como sistema de controle, uma vez que esperava-se que, neste caso, o Pd viesse a apresentar sua capacidade normal, tanto para a quimissorção quanto para a absorção de H₂ . Além deste teste de caracterização, os catalisadores também foram estudados via microscopia eletrônica. Os resultados obtidos não evidenciaram qualquer tipo de interação entre o Pd e o Al₂O₃ , tanto a nível de morfologia das partículas metálicas quanto em termos da capacidade de quimissorção e absorção de H₂ , mesmo após reduções a temperaturas de até 1073 K (800°C).

Outro trabalho envolvendo a quimissorção de H₂ foi realizado por Chang et alii (1985), onde estudou-se a *SMSI* em catalisadores de Pd/Al₂O₃ , Pd/SiO₂ e Pd/TiO₂ . No caso do catalisador de Pd/Al₂O₃ observou-se um pequeno efeito de interação metal-suporte somente quando a redução foi feita a uma temperatura acima de 873 K (600°C).

Chang et alii (1985) empregaram também um outro método de caracterização, a T.P.R. . Para o catalisador

de Pd/Al₂O₃ foi encontrado um pico de redução a uma temperatura inferior à ambiente. Quando a temperatura atingiu aproximadamente 333 K (60°C) começou a haver uma pequena liberação de H₂, atribuída a uma absorção que teria ocorrido durante o processo, pois os autores consideraram que a redução, a quimissorção e a absorção são processos que podem ocorrer paralelamente, desde que as condições de temperatura e pressão parcial de H₂ sejam favoráveis. Estes processos devem ocorrer de acordo com as seguintes equações :



Obs : (s) = átomo de metal na superfície

(b) = átomo de metal no seio

Alguns outros estudos realizados no período analisado também utilizaram o método de T.P.R. . Vasudevan et alii (1983), num estudo comparativo entre dois processos de preparação de catalisadores de Pd/Al₂O₃, encontraram também um pico de redução próximo à temperatura ambiente. Em outro trabalho, Chen et alii (1983), ao estudarem a determinação da dispersão de catalisadores de Pd via quimissorção de H₂ em um sistema dinâmico, obtiveram o espectro de T.P.R. de um catalisador de 3% Pd/Al₂O₃, preparado via impregnação do suporte por via seca, com PdCl₂ dissolvido em HCl. Foram observados um pico de redução a uma temperatura abaixo da ambiente e um pico de liberação de H₂ em torno de 283K (110°C). Este comportamento também foi atribuído a um modelo similar àquele proposto por Chang et alii (1985).

No trabalho realizado por Lieske et alii (1985), foram preparados catalisadores de Pd/Al₂O₃, através da impregnação do suporte em soluções ácidas de PdCl₂ e Pd(NO₃)₂, seguida de secagem a 393 K (120°C) e calcinação a 773 K (500°C). Procedeu-se então à sua caracterização via T.P.R. . Posteriormente, foram feitas reoxidações das amostras a temperaturas sucessivamente mais altas, 473 a 1223 K (200 a 950 °C), obtendo-se espectros de T.P.R. após cada uma delas. No catalisador com Cloro, preparado a partir do PdCl₂, obteve-se um pico de redução a 453 K (180°C) para a amostra calcinada. Ao fazer-se a reoxidação, surgiu um pico de redução a uma temperatura abaixo de 273 K (0°C). À medida que aumentava a temperatura de reoxidação, a intensidade do pico a 273 K também aumentava, às expensas do pico a 453K. Após a reoxidação a 1223 K (950°C) surgiu um pico de dessorção de H₂ em torno de 373 K (100°C), atribuído à destruição do Hidreto de Pd, formado durante a redução. Na análise dos resultados os autores atribuíram o pico a baixa temperatura à redução do PdO, que é uma espécie facilmente redutível. Já o pico a 453 K foi atribuído a um composto contendo Pd, Cl, e O, formado durante a calcinação em torno de 573 K (400°C), pela reação do PdO com os íons Cl⁻ presentes. Observou-se também que, ao fazer-se a calcinação em torno de 873 K (600°C), os íons Cl⁻ foram eliminados, permitindo obter novamente o PdO.

Os resultados obtidos por Lieske et alii (1985) foram confirmados por Juszczuk et alii (1989), num estudo sobre a caracterização de catalisadores de Pd/Al₂O₃. Neste caso a preparação foi feita por impregnação por via seca, utilizando-se o PdCl₂ como precursor. A T.P.R., após a calcinação a 573 K (300°C) por 0,5 h, resultou num pico largo a 465 K (192°C). Após redução a 773 K (500°C) e nova calcinação a 573 K por 0,5 h, a T.P.R. indicou uma redução em torno de 273 K (0°C). Os espectros obtidos por esses autores estão representados na Figura I.1.

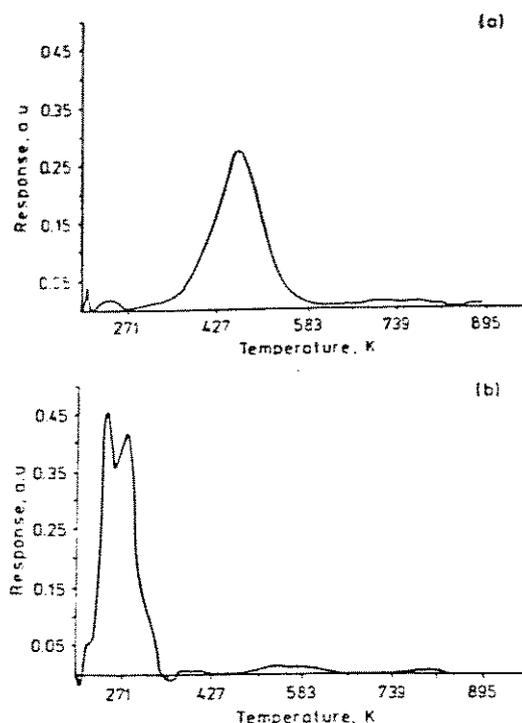


Fig. I.1 - T.P.R. DO CATALISADOR DE 0,97% Pd/Al₂O₃ :
 (a) APÓS CALCINAÇÃO A 573 K (300°C), 30 MIN
 (b) APÓS REDUÇÃO A 773 K (500°C), E OUTRA
 CALCINAÇÃO A 573 K (300°C), 30 MIN
 FONTE : JUSZCZYK ET ALII (1989)

A caracterização dos catalisadores de Pd/Al₂O₃ feita por Juszczuk et alii (1989) incluiu também o método de I.R. . Por este método foi estudada a adsorção de CO nesses catalisadores, em amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos e temperaturas de redução. Os espectros obtidos indicaram a presença de CO adsorvido de forma linear (2080 a 2100 cm⁻¹), e em forma de ponte (1929 e 1973 cm⁻¹). Verificou-se também que o aumento da temperatura de redução, de 573 para 673 K (300 a 400°C), provocou uma redução nas intensidades dos picos.

Também usando o método de I.R. , Vannice et alii (1981) estudaram o efeito da interação metal-suporte na adsorção de CO em catalisadores de Pd/Al₂O₃ , Pd/SiO₂ , Pd/Al₂O₃-SiO₂ e Pd/TiO₂ . Foram investigadas a influência

da temperatura e da presença de H_2 no espectro de adsorção de CO. No catalisador de Pd/ Al_2O_3 verificou-se o aparecimento das bandas de CO adsorvido de forma linear (2025 a 2085 cm^{-1}) e ponte (1885 a 1910 cm^{-1} e 1920 a 1930 cm^{-1}), tanto na presença quanto na ausência de H_2 . O aumento da temperatura de obtenção do espectro causou apenas um deslocamento no valor das referidas bandas, sem causar, no entanto, o seu desaparecimento.

Numa pesquisa sobre a interação entre CO e H_2 em catalisadores de Pd/ Al_2O_3 , Palazov et alii (1982), através de I.R., verificaram, não apenas a existência das bandas de CO adsorvido, mas também que as mesmas poderiam sofrer deslocamentos positivos, à medida que aumentava o grau de cobertura da superfície e/ou o tempo de contato da amostra com o gás. Além disso, os autores observaram, ao passarem uma corrente contendo CO/ H_2 (1:3) sobre a amostra de catalisador, o surgimento de bandas a 1375 , 1395 , 1595 e 2920 cm^{-1} , correspondentes ao íon formato e espécies metóxi, intermediários da reação de síntese do metanol, conforme pode ser verificado nos espectros representados na Figura 1.2. Verificou-se ainda a formação de metano, através da banda surgida a 3019 cm^{-1} . Ao fazerem experiências paralelas utilizando amostras de Al_2O_3 pura, os autores observaram o aparecimento das bandas de íons formato e espécies metóxi, só que com intensidades bem inferiores àquelas obtidas para o Pd/ Al_2O_3 . Concluíram então pela existência de um *spillover*, onde o CO interagiria com o Pd, mas as espécies seriam adsorvidas no suporte, Al_2O_3 . Por fim, verificaram a ocorrência de uma banda a 1470 cm^{-1} atribuída a um carbonato unidentado formado pela adsorção de CO_2 pela Al_2O_3 .

Solyosi et alii (1985) estudaram, através de I.R., a interação entre o H_2 e o CO_2 em diversos catalisadores de Pd suportado, entre eles o Pd/ Al_2O_3 . Neste catalisador a adsorção de CO_2 entre 300 e 473 K (27 e 200°C) provocou o surgimento de espécies

carbonatadas, com bandas a 1230, 1458 e 1642 cm^{-1} , tendo estas mesmas bandas sido observadas numa amostra de Al_2O_3 pura. Já as bandas características de CO adsorvido, a 1810 e 1900 cm^{-1} , foram observadas apenas no catalisador, e somente a partir de 423 K (150°C). Na presença de $\text{H}_2 + \text{CO}_2$, observou-se uma maior facilidade no aparecimento das bandas de CO adsorvido, a 1830, 1918 e 2070 cm^{-1} , a partir de 373K (100°C). Atribui-se isto a uma dissociação do CO_2 assistida por H_2 , além da decomposição do íon formato na interface Pd-suporte. Tais espécies foram observadas mesmo a baixa temperatura, e só no catalisador.

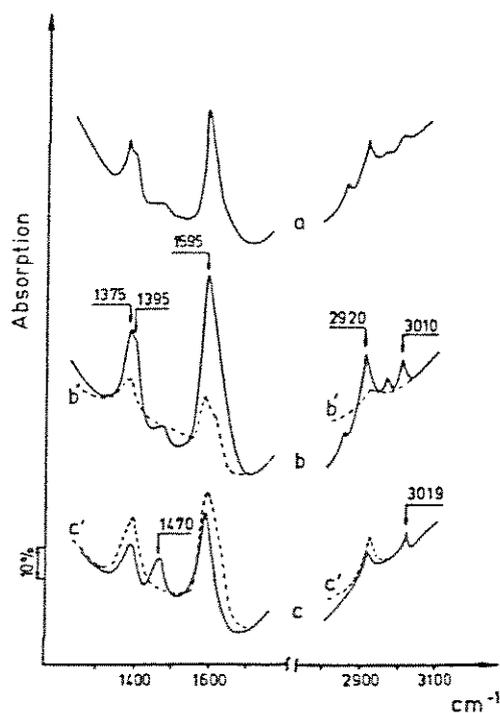


Fig. I.2 - ESPECTROS DE I. R. DE 9% Pd/ Al_2O_3 DURANTE A PASSAGEM DE $\text{CO}/\text{H}_2=1:3$, A 700 TORR. (a) 395 K (122°C); (b) 423 K (150°C); (c) 498 K (225°C).

FONTE : PALAZOV ET ALII (1982)

Por fim, é válido observar que, no período analisado nesta revisão, não foram encontrados estudos nos quais catalisadores de Pd/ Al_2O_3 tivessem sido caracterizados através do método de T.P.D. .

I.4.2 - A INTERAÇÃO PALADIO - La_2O_3 (ÓXIDO DE LANTANIO)

O trabalho de Poustma et alii (1978), em que ficou demonstrada a capacidade dos catalisadores de Pd suportado em promover a hidrogenação do CO a metanol, com alta seletividade, estimulou o desenvolvimento de uma série de pesquisas, envolvendo o estudo, tanto da atividade e seletividade desses catalisadores, quanto da influência de fatores como o suporte e o precursor utilizados. De acordo com Ryndin et alii (1981), uma série de estudos conduzidos por Ichikawa entre 1978 e 1980 demonstrou que entre os suportes mais benéficos às propriedades catalíticas do Pd está o La_2O_3 , que propicia altas seletividade e atividade na formação de metanol. Posteriormente, num estudo sobre a seletividade de catalisadores de Pd na reação de $\text{CO} + \text{H}_2$, Driessen et alii (1983) verificaram que os efeitos da presença do La_2O_3 poderiam também fazer-se sentir mesmo quando este era usado como promotor.

Os métodos de caracterização utilizados mais rotineiramente no estudo da interação entre o Pd e o La_2O_3 são os mesmos já analisados no item I.4.1 desta revisão bibliográfica. É válido, entretanto, ressaltar, que observou-se uma certa escassez de dados publicados, no período entre 1975 e 1990, em relação a este sistema, principalmente no que se refere a testes como X.P.S., T.P.R. e T.P.D., ficando também evidenciada uma certa concentração dos autores que os divulgaram.

A seguir serão analisados os dados disponíveis, e as eventuais conclusões tiradas pelos autores, a respeito do tipo de interação existente entre o Pd e o La_2O_3 , esteja este último presente no catalisador como suporte ou promotor.

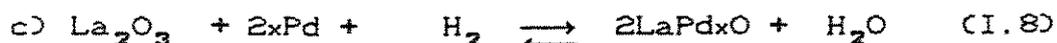
O método de X.P.S. foi empregado por Fleisch et alii (1984) para investigar interações metal-suporte em catalisadores de $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ e Pd/SiO_2 , através da análise

de possíveis mudanças nas propriedades eletrônicas do Pd. Os catalisadores foram preparados por impregnação por via seca, usando o PdCl_2 como precursor. Espectros de X.P.S. foram obtidos após cada etapa de preparação : secagem a 338 K (65°C) em forno a vácuo; calcinação a 623 K (350°C) por 2h, em atmosfera de 21% O_2 em He; e redução em H_2 puro por 3h a temperaturas entre 573 K (300°C) e 773 K (500°C). Utilizou-se um reator de quartzo montado no sistema de vácuo do aparelho de X.P.S., a fim de permitir o pré-tratamento e a transferência das amostras para o espectrômetro sem exposição ao ar atmosférico. Obteve-se ainda o espectro de X.P.S. do La_2O_3 puro.

O espectro do $\text{Pd}_{3d5/2}$ da amostra de Pd/SiO_2 após secagem apresentou picos a 337,9 , 337,0 e 335,9 eV, os quais foram atribuídos à presença de PdCl_4^{-2} , $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$, respectivamente. No caso da amostra de $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ observou-se apenas um pico a 336,9 eV, atribuído à espécie aquaclorada. Para as amostras de $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinadas, os autores encontraram uma energia de ligação do $\text{Pd}_{3d5/2}$ de 336,2 eV, correspondente à presença do PdO. Após a redução a 573 K (300°C) obteve-se uma energia de ligação de 334,7 eV para o $\text{Pd}_{3d5/2}$, um valor 0,4 eV inferior ao do Pd metálico. Esse desvio foi atribuído à influência do suporte nas propriedades eletrônicas do metal. Nos testes feitos com o La_2O_3 puro analisou-se o efeito da temperatura, concluindo-se que um tratamento térmico a temperaturas altas, entre 573 e 773 K (300 a 500°C), resulta na passagem de $\text{La}(\text{OH})_3$ para La_2O_3 , sendo que as duas formas estão sempre presentes. Além disso, observou-se que o Lantânio também estava presente na forma de $\text{La}(\text{OH})_3$.

A fim de explicar a diminuição observada na energia de ligação do $\text{Pd}_{3d5/2}$, os autores propuseram um modelo de interação metal-suporte no qual o La_2O_3 sofre uma redução parcial durante a redução do catalisador,

através das seguintes reações :



Neste modelo, os autores consideram que o H_2 é adsorvido na superfície dos cristalitos de Pd, difundindo-se para a interface metal-suporte. Deste modo, devido à forte eletropositividade do Lantânio, espera-se que os átomos de Pd tornem-se mais eletronegativos.

Ao propor este modelo, os autores descartaram a possibilidade de existirem compostos intermetálicos Pd-La, não apenas porque isto exigiria a redução completa de porções do suporte, considerada improvável, mas também porque as energias de ligação do $\text{Pd}_{3d5}/2$ em compostos de Pd-La são maiores que as do Pd metálico.

Ainda de acordo com Fleisch et alii (1984), apesar das reações (I.6) a (I.8) poderem explicar a diminuição na energia de ligação do $\text{Pd}_{3d5}/2$, não explicam porque tal efeito é observado para cristalitos grandes (60 a 180 Å). Se o único ponto de contato entre o metal e o suporte fosse na base dos cristalitos, seria de se esperar que os átomos de Pd presentes no seio do cristalito compensassem a transferência de carga para os átomos de Pd presentes na interface metal-suporte, eliminando a diminuição na energia de ligação $\text{Pd}_{3d5}/2$. Assim, os autores sugerem que os cristalitos de Pd estão parcialmente cobertos por pequenas placas de suporte, que migram durante a fase de pré-tratamento do catalisador (secagem e calcinação). Durante a redução, essas placas de suporte são reduzidas, de acordo com as reações de (I.6) a (I.8). Tal modelo está esquematizado na Figura I.3.

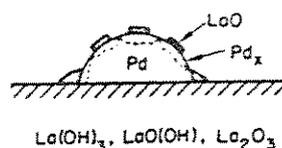


Fig. I.3 - ILUSTRAÇÃO DO MODELO DE INTERAÇÃO METAL-SUPORTE PROPOSTO POR FLEISCH ET ALII (1984)

Ainda segundo os autores, este modelo de interação metal-suporte tem a virtude de ser consistente com a diminuição na quimissorção de CO, observada em catalisadores de Pd/La₂O₃, pois ela seria causada por uma obstrução física da superfície dos cristalitos de Pd.

Dentro da linha da interação metal-suporte por migração do suporte, vale ressaltar a observação feita por Sudhakar & Vannice (1985), a partir do trabalho de Mitchell & Vannice (1984), de que as placas de La₂O₃ surgiriam a partir da hidrólise do suporte durante a impregnação aquosa, e que durante os processos de secagem e calcinação ocorreria uma desidratação e posterior reestruturação das mesmas.

A espectroscopia de I.R. foi utilizada em dois estudos sobre os efeitos da interação metal-suporte na quimissorção de H₂ e CO, e na hidrogenação de CO, em catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd/La₂O₃ (Hicks et alii, 1984; Hicks & Bell, 1984). Os catalisadores foram preparados com os mesmos materiais e procedimentos adotados por Fleisch et alii (1984).

Na investigação sobre a quimissorção de H₂ e CO, Hicks et alii (1984) verificaram que nos catalisadores de 1,9% Pd/La₂O₃, a adsorção de CO a 298 K (25°C) provoca o surgimento de bandas a 2065 e 1965 cm⁻¹, devidas à forma linear e a uma das formas em ponte, não aparecendo a banda correspondente à segunda forma de adsorção em ponte, a qual foi observada no Pd/SiO₂ a 1920 cm⁻¹. Outra observação feita, foi a de que a intensidade das bandas de adsorção de CO fica constante a partir de um grau de

cobertura bem inferior àquele do Pd/SiO₂. Ao fazer-se o teste com o catalisador de 8,8% Pd/La₂O₃, nenhuma banda de adsorção de CO foi observada.

Além das bandas de adsorção de CO, os autores verificaram a existência de dois aspectos introduzidos pelo La₂O₃ no espectro de I.R. . O primeiro corresponde a uma banda larga entre 1550 e 1750 cm⁻¹, atribuída à presença de H₂O coordenada. O segundo diz respeito a um pico a 1585 cm⁻¹, atribuído a um íon formato, cuja formação é devida à reação do CO adsorvido com os grupos hidróxido do suporte.

No trabalho sobre a hidrogenação do CO, Hicks & Bell (1984) observaram que, na presença de H₂/CO (2,4:1), e em condições de reação, 523 K (250°C) e 10 atm, os catalisadores de 1,9% e 8,8% Pd/La₂O₃ apresentavam bandas de CO adsorvido a 2050, 1955 e 1900 cm⁻¹, sendo que esta última aparecia apenas após mais de 30 minutos de contato do gás com a amostra. Isto pode significar que, em condições de reação, e após um determinado tempo, ocorre um certo enfraquecimento da interação metal-suporte.

Além dos métodos espectroscópicos anteriormente analisados, os métodos de X.R.D. e de Espectroscopia Raman foram empregados por Chan & Bell (1984) na caracterização de catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd/La₂O₃. Também neste trabalho os catalisadores foram preparados por impregnação, usando o PdCl₂ como precursor. Os espectros de Raman mostraram que, enquanto no Pd/SiO₂ o PdCl₂ é totalmente convertido a PdO, o mesmo não ocorre no Pd/La₂O₃, parecendo haver a formação de um óxido metálico misto, envolvendo o Pd e o La, possivelmente o La₂PdO₄ ou o La₄PdO₇. Já no difratograma de X.R.D. do Pd/La₂O₃ não foi possível identificar PdO, La₂O₃ ou La(OH)₃. Na verdade, o espectro representava melhor o LaOCl, que, de acordo com os autores, teria sido formado a partir de uma reação entre o PdCl₂ e o La₂O₃ durante a calcinação.

O estudo da capacidade de quimissorção de H_2 em catalisadores de Pd/La_2O_3 foi realizado por Hicks et alii (1984) e por Mitchell & Vannice (1984). No trabalho de Hicks et alii (1984) não foi observada qualquer redução na quimissorção de H_2 , em comparação com catalisadores de Pd/SiO_2 , tendo os autores atribuído isto à ocorrência de adsorção tanto nos átomos de Pd superficiais quanto nas placas de LaO_x que cobrem os cristalitos de Pd, de acordo com o modelo de interação metal-suporte proposto por Fleisch et alii (1984). Já Mitchell & Vannice (1984) observaram uma pequena diminuição na quimissorção de H_2 , após o catalisador de Pd/La_2O_3 ter sido reduzido a alta temperatura, 773 K (500°C), comparada à amostra reduzida a 448 K (175°C).

Os métodos de T.P.R. e T.P.D. têm sido pouco empregados no estudo da interação metal-suporte em catalisadores de Pd/La_2O_3 , tendo sido encontrado apenas um trabalho publicado (Rieck & Bell, 1985). Neste estudo, Rieck & Bell (1985) analisaram as interações de H_2 e CO com Pd/SiO_2 e Pd/La_2O_3 . Os catalisadores de Pd/La_2O_3 estudados continham 1,9% e 8,8%, e os de Pd/SiO_2 2% e 9% de Pd, em peso.

No espectro de T.P.R. do catalisador de 1,9% Pd/La_2O_3 apareceram picos de redução a 328K (55°C) e 440K (167°C), enquanto para o catalisador de 8,8% Pd/La_2O_3 observaram-se picos em 325 K (52°C), 367 K (94°C) e 433 K (160°C). Ao submeter-se o La_2O_3 puro ao teste de T.P.R., não foram observados quaisquer picos.

O teste de T.P.D. foi aplicado para diversos graus de cobertura de H_2 . No catalisador de 1,9% Pd/La_2O_3 , para um grau de cobertura de 0,14, não há picos de dessorção bem definidos. À medida que aumenta o grau de cobertura aparecem picos a 423 K (150°C), 533 K (260°C) e 698 K (425°C). O espectro de dessorção do catalisador de 8,8% Pd/La_2O_3 é similar ao anterior, com picos em 403K (130°C), 523 K (250°C) e 708 K (435°C).

Os espectros de T.P.R. e T.P.D. , obtidos por Rieck & Bell(1985), analisados nos parágrafos anteriores, encontram-se representados nas Figuras I.4 e I.5 .

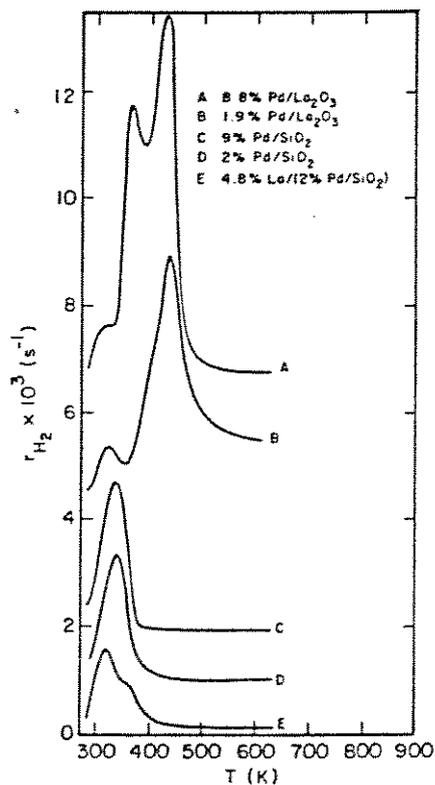


Fig. I.4 - ESPECTROS DE T.P.R. PARA Pd/La₂O₃ E Pd/SiO₂

FONTE : RIECK & BELL (1985)

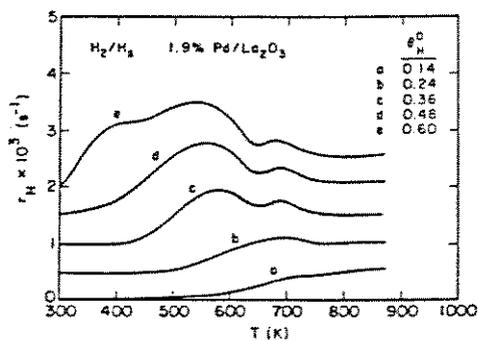


Fig. I.5 - EFEITO DO GRAU DE COBERTURA NO ESPECTRO DE T.P.D. DO CATALISADOR DE 1,9% Pd/La₂O₃

FONTE : RIECK & BELL (1985)

A análise dos resultados seguiu o modelo de interação metal-suporte proposto por Fleisch et alii (1984) para os catalisadores de Pd/La₂O₃. Nos espectros de T.P.R., os autores atribuem o pico a baixa temperatura, abaixo de 350 K (77°C), à redução de PdO, e os picos em torno de 430 K (157°C) à redução parcial do La₂O₃ nas vizinhanças do Pd, já que esses picos não foram observados em Pd/SiO₂ e La₂O₃ puro. Com relação aos espectros de T.P.D. observa-se que as grandes diferenças entre os catalisadores de Pd/La₂O₃ e o Pd/SiO₂, encontram-se na quantidade de H₂ desorvida, e no aparecimento de um pico a 700 K (427°C) nos catalisadores de Pd/La₂O₃. Quanto à diminuição da quimissorção de H₂, os autores a atribuem ao curto tempo de contato do H₂ com a amostra, pois Hicks et alii (1984) não a haviam verificado ao deixarem o H₂ em contato com o catalisador por 1 a 2h. A hipótese levantada para a diferença é atribuída a uma adsorção lenta de H₂ pelas placas de LaOx que cobrem os cristalitos de Pd. Quanto ao pico a 700 K, os autores não o sabem explicar, considerando três hipóteses : 1) Adsorção de H₂ no Pd ; 2) Adsorção de H₂ nas placas de LaOx que cobrem o Pd ; e 3) Adsorção de H₂ no La₂O₃ sem contato com o Pd.

Ainda neste estudo, Rieck & Bell estudaram um catalisador de 2% Pd/SiO₂ contendo 4,8% em peso de La₂O₃ como promotor, verificando que sua introdução faz com que o catalisador apresente propriedades de redução e adsorção de H₂ intermediárias entre o Pd/SiO₂ e o Pd/La₂O₃.

Os resultados até aqui analisados a respeito dos catalisadores de Pd/La₂O₃ demonstram que o La₂O₃ tem uma influência direta nas propriedades dos catalisadores de Pd. Deste modo, parece conveniente analisar, de forma sucinta, as propriedades e características do La₂O₃.

Um trabalho bastante extenso sobre a preparação e caracterização do óxido de Lantânio foi realizado por Rosynek & Magnuson (1977 a,b), e tem servido de referência

a respeito das propriedades do La_2O_3 em praticamente todas as pesquisas publicadas sobre catalisadores de Pd contendo este óxido. Dos métodos de caracterização empregados pelos autores, aqueles que mais interessam a este trabalho são os de B.E.T. e I.R. .

O La_2O_3 foi preparado por Rosynek & Magnuson (1977a) a partir do $\text{La}(\text{OH})_3$. Verificou-se que após um prolongado tratamento térmico a altas temperaturas, entre 673 e 1073 K (400 e 800°C), ocorre a transformação do $\text{La}(\text{OH})_3$ a La_2O_3 . Em condições usuais, entretanto, ambas as espécies são encontradas, mesmo após o tratamento térmico, em função da reidratação de parte do La_2O_3 quando posto em contato com o ambiente.

Ao aplicar o método de B.E.T. a amostras de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$, imediatamente após um tratamento térmico a 1073 K (800°C) e 373 K (100°C) respectivamente, por um período de 16h , os autores obtiveram áreas superficiais específicas de 7,5 m^2/g para o La_2O_3 , e de 18,5 m^2/g para o $\text{La}(\text{OH})_3$.

O estudo através da espectroscopia de I.R. mostra que no $\text{La}(\text{OH})_3$, as bandas em torno de 3460 cm^{-1} são devidas à presença de H_2O adsorvida, enquanto as bandas a 3590 e 3610 cm^{-1} representam duas espécies de íons OH^- presentes no $\text{La}(\text{OH})_3$. Ao tratarem as amostras de La_2O_3 e $\text{La}(\text{OH})_3$ com CO_2 , Rosynek & Magnuson (1977b) verificaram o aparecimento de bandas a 1060 , 1390 e 1500 cm^{-1} , também observadas por outros pesquisadores a 1075, 1360 e 1460 cm^{-1} , que foram atribuídas a espécies carbonatadas unidentadas formadas através da interação do CO_2 com o La_2O_3 ou o $\text{La}(\text{OH})_3$.

Um aspecto interessante em relação às diferenças entre o La_2O_3 e o $\text{La}(\text{OH})_3$ é o de que, no La_2O_3 o aumento de temperatura provoca a liberação de carbonatos unidentados, diminuindo a intensidade das bandas a 1060, 1390 e 1500 cm^{-1} , e aumentando a liberação de CO_2 . O efeito inverso é observado para o $\text{La}(\text{OH})_3$.

O aparecimento de bandas a 1310 e 1565 cm^{-1} na amostra de La_2O_3 , após a temperatura atingir 548 K (275°C), implica na existência de carbonatos bidentados formados a partir do rearranjo de carbonatos unidentados, que ocorre à medida que sua quantidade diminui, com o aumento da temperatura. Essas espécies não foram observadas na amostra de $\text{La}(\text{OH})_3$.

O contato de CO_2 com o $\text{La}(\text{OH})_3$ provocou o surgimento de uma banda a 1630 cm^{-1} , correspondente à H_2O fisicamente adsorvida, formada durante o processo de adsorção do CO_2 . Além disso observou-se que os grupos hidróxido responsáveis pela banda a 3590 cm^{-1} , são mais facilmente removidos que aqueles com banda a 3610 cm^{-1} , à medida que se faz o contato da amostra com o CO_2 , e aumenta-se a temperatura.

I.5 - OUTROS FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES DE PALÁDIO

Além dos efeitos introduzidos pela interação entre o metal e as demais espécies presentes nos catalisadores de Pd suportado, há outras influências que merecem ser analisadas. Entre estas podem ser incluídas, o tipo de precursor utilizado, o método de preparação do catalisador, a capacidade do Pd em absorver H_2 , formando os hidretos de Pd (α -PdH e β -PdH), e a possibilidade de ocorrência de *spillover* de H_2 do metal para o suporte. Assim sendo, nos itens a seguir será feita uma análise, de forma sucinta, de alguns desses aspectos.

I.5.1 - INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO

A preparação de um catalisador metálico suportado tem por objetivo dispersar o agente ativo (metal) sobre o suporte. Neste processo é importante obter a melhor dispersão metálica possível, e diversos fatores podem influir no resultado final, tais como o

precursor do agente ativo, o solvente utilizado, o método empregado para promover o contato entre o metal e o suporte, e o teor de metal pretendido no catalisador final, além dos tempos de duração e das temperaturas empregadas nas etapas de secagem, calcinação e redução do catalisador.

A grande maioria dos trabalhos de pesquisa publicados sobre catalisadores de Pd suportado tem usado o PdCl_2 como precursor, dissolvido em HCl, concentrado ou em soluções entre 0,5 e 2N. Entretanto, em virtude da inconveniente presença de um halogênio, o Cloro, neste precursor, o que pode vir a reduzir a atividade do catalisador, algumas pesquisas (Vasudevan et alii, 1983 ; Ryndin et alii, 1981) têm procurado empregar complexos organometálicos, obtendo melhores dispersões metálicas, e catalisadores mais ativos.

O teor desejado de metal no catalisador final também é um parâmetro importante no desempenho do catalisador, uma vez que a dispersão metálica diminui quando o teor de metal aumenta, diminuindo assim a eficiência do catalisador. Quando o teor de metal situa-se na faixa de 0,1 a 0,5% , a dispersão do metal atinge valores da ordem de 40 a 50%, enquanto que para teores na casa dos 3 a 5%, a mesma não passa da faixa de 8 a 15% . Porém, apesar de aumentar a relação entre a quantidade de metal à superfície e a quantidade total de metal presente no catalisador, ou seja, aumentar a dispersão, um teor muito baixo de metal traz o inconveniente de não permitir sua identificação em certos métodos de caracterização. Assim, nas pesquisas envolvendo a caracterização de catalisadores de Pd, observa-se um uso mais frequente de teores entre 2 e 5% de metal.

Os efeitos de algumas das etapas de preparação nos catalisadores de $\text{Pd/La}_2\text{O}_3$ foram estudados por Sudhakar & Vannice (1985), que examinaram a influência do método de impregnação e da temperatura de redução, entre

outros, utilizando catalisadores preparados a partir de precursores organometálicos, alguns deles contendo Cloro, e solventes não aquosos.

Quanto ao método de impregnação, esses autores adotaram as técnicas de, adsorção do complexo pelo suporte, evaporação rotativa e impregnação por via seca. Apesar de produzir catalisadores com melhor dispersão, a técnica de adsorção do complexo mostrou-se inconveniente, devido ao elevado tempo exigido para a preparação : mais de cinco semanas. O método da evaporação rotativa não deu bons resultados, enquanto a impregnação por via seca proporcionou boas dispersões, além de ser um método bastante rápido. Vale observar que este último é o método de preparação mais usado em catalisadores de Pd suportado.

O estudo sobre a temperatura de redução mostrou que a condução deste processo a 573 K (300°C) propicia melhores dispersões do que quando conduzido a 449 K (175°C), independente do precursor de Pd utilizado.

Apesar de não terem sido encontrados estudos específicos sobre os efeitos da variação dos tempos de duração e das temperaturas de secagem e calcinação, verifica-se que, em geral, são adotadas, para secagem temperaturas entre 383 K (110°C) e 393 K (120°C) e períodos entre 8 e 16h, enquanto que para a calcinação são empregadas temperaturas entre 673 K (400°C) e 773 K (500°C) e períodos entre 1 e 5h.

I.5.2 - FORMAÇÃO DOS HIDRETOS DE PALADIO

Os três metais de transição que compõem a última coluna do grupo VIII da tabela periódica, Níquel, Paládio e Platina, são os agentes ativos da maioria dos catalisadores usados nas reações envolvendo o H_2 , como por exemplo a hidrogenação e a hidrogenólise. Os aspectos mais importantes da atividade catalítica desses metais são as interações superficiais com o H_2 , e os vários

estados de adsorção dos átomos ou moléculas de H_2 , também influenciados pela co-adsorção de outras espécies químicas.

Além dos fenômenos físico-químicos à superfície, um efeito adicional pode surgir durante a interação H_2 -metal. Este efeito é a absorção de H_2 pelas partículas do metal localizadas no seio do cristalito. Esta absorção leva à formação de uma solução sólida, dentro de uma certa faixa de concentrações de H_2 . Porém, alguns metais de transição têm a capacidade de, a partir de um certo limite de concentração de H_2 , formar uma outra fase cristalográfica, distinta do sistema H_2 -metal, chamada de Fase Hidreto. A solução sólida original é chamada de Fase α , e o hidreto é chamado Fase β . É comum, entretanto, chamar estas fases sólidas de Hidreto Fase α e Hidreto Fase β . Dentre os metais citados anteriormente, o Pd e o Ni formam hidretos do mesmo tipo. No caso da Pt, não há prova experimental da formação de hidreto.

No caso específico do Pd, a absorção de H_2 ocorre de acordo com o diagrama de fases da Figura I.6. Neste diagrama verifica-se que, de início o H_2 é absorvido até que a razão H/Pd atinja 0,025, formando a Fase α (α -PdH). À medida que aumenta a razão H/Pd, inicia-se a formação da Fase β (β -PdH), que coexistirá com a Fase α até que a razão H/Pd chegue em torno de 0,57. A partir daí existirá apenas a Fase β .

De acordo com Aben (1968), a capacidade de absorção de H_2 pelo Pd independe do fato deste estar disperso ou não sobre um suporte. Porém, no caso em que o Pd se encontra suportado, a quantidade de H_2 absorvido diminui com o aumento da dispersão metálica. Deste modo, para que seja possível determinar a dispersão do Pd em catalisadores suportados através da quimissorção seletiva de H_2 é necessário conhecer a quantidade de H_2 absorvido, nas condições de temperatura e pressão adotadas, ou então realizar a quimissorção em condições nas quais a absorção

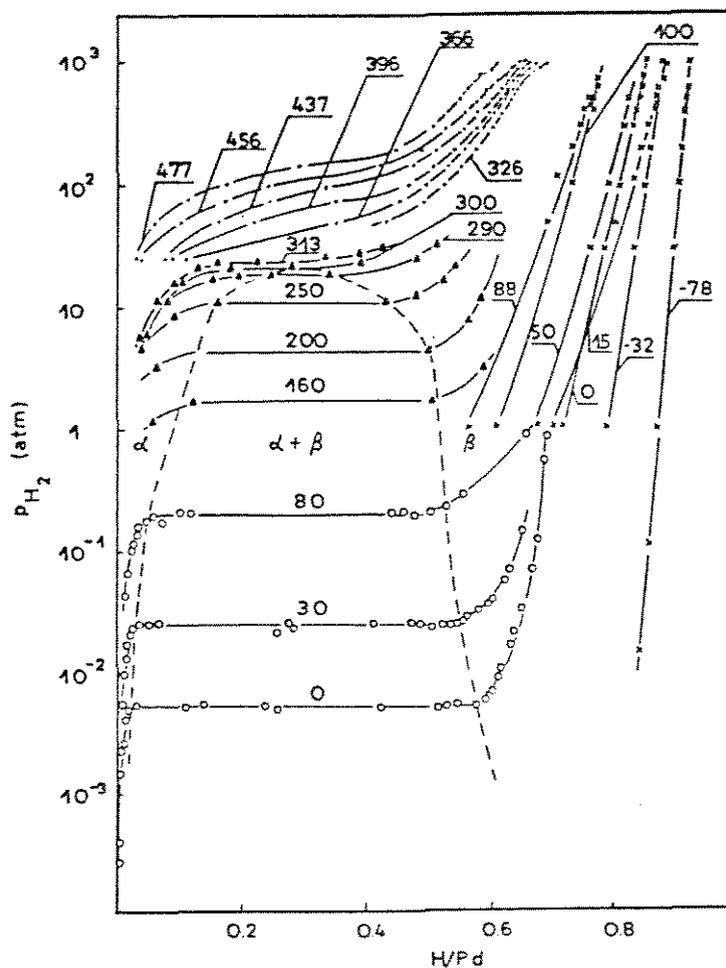


Fig. I.6 - DIAGRAMA DE FASES DA ABSORÇÃO DE HIDROGÊNIO NO PALÁDIO.

FONTE : PALCZEWSKA, 1975

de H_2 seja minimizada. Um outro modo de contornar o efeito da absorção de H_2 foi proposto por Benson et alii (1973), que observaram que as fases α e β são facilmente destruídas por evacuação da amostra de Pd suportado, por um período de 20 a 30 minutos, à temperatura ambiente, sem que haja remoção significativa de H_2 quimissorvido.

Um outro aspecto interessante, é o fato de que também a absorção de H_2 é reduzida pela interação metal-suporte nos catalisadores de Pd, conforme observaram Baker et alii (1984).

I.5.3 - SPILOVER DE HIDROGÊNIO

Nos sistemas catalíticos cujo agente ativo é um metal, a participação do H_2 é bastante frequente, seja nas reações em que está envolvido, seja na ativação ou recuperação da atividade dos catalisadores, ou ainda nos diversos métodos de caracterização.

Até algum tempo atrás considerava-se que a interação entre um catalisador metálico e o H_2 ocorria apenas através de uma reação estequiométrica entre o metal e o H_2 , não sendo sequer imaginada a possibilidade do transporte de Hidrogênio atômico do metal para outras fases presentes no sistema catalítico. Posteriormente, esta possibilidade, ou seja, o transporte de uma espécie adsorvida em uma fase para outra aonde ela não pode ser adsorvida diretamente, veio a ser definida como *Spillover*.

De acordo com uma revisão sobre o assunto, feita por Conner (1988), apesar da primeira evidência experimental de *spillover* ter sido feita por Khoobiar em 1964, apenas vinte anos mais tarde foi proposta uma definição para o assunto: "*Spillover* é um fenômeno que envolve o transporte de uma espécie adsorvida ou formada em uma fase, para outra fase distinta, a qual, nas mesmas condições, não consegue adsorver ou formar tal espécie. O resultado deste transporte pode ser a reação desta espécie, na segunda fase, com outras espécies químicas, e/ou a ativação ou reação com esta segunda fase".

Uma das consequências advindas do *spillover* de Hidrogênio é o aumento da adsorção. Em geral este efeito tem sido observado a temperaturas iguais ou superiores a 437 K (200°C), apesar de haver casos em que tal aumento ocorre a temperaturas iguais ou até inferiores à ambiente.

Além de depender, tanto da existência de uma fonte para a transferência da espécie adsorvida, como por exemplo um metal do grupo VIII, quanto de um receptor,

como por exemplo um óxido, o aumento da adsorção pelo *spillover* é influenciado por diversos fatores, tais como, entre outros :

- a) Faixa de temperaturas em que há adsorção de Hidrogênio ;
- b) Teor e dispersão do metal (fonte) ;
- c) Natureza e área de contato entre o metal e o suporte (receptor) ;
- d) Pressão parcial do H_2 ;
- e) Natureza química do metal e do suporte ;
- f) Presença de íons de Cloro ou Enxofre ;
- g) Duração da quimissorção ;

Dentre esses fatores, alguns são prejudiciais ao *spillover* de Hidrogênio, especialmente uma pequena área de contato entre o metal e o suporte.

Um dos campos onde o *spillover* de Hidrogênio desempenha um importante papel é o das interações metal-suporte fortes (*SMSI*), podendo-se considerar que o *spillover* é condição necessária à criação do estado de *SMSI*, uma vez que nos diversos modelos propostos para a interação metal-suporte consta sempre a redução do suporte por Hidrogênio, a temperaturas elevadas, na presença de um metal capaz de quimissorver o H_2 de forma dissociativa. Isto é válido mesmo nos casos em que considera-se a migração do suporte sobre as partículas do metal, como no caso do modelo proposto por Fleisch et alii (1984) para a interação Pd/ La_2O_3 , conforme visto no item I.4.2. Neste caso, a função do *spillover* de Hidrogênio seria, segundo Conner (1988), facilitar a redução do óxido metálico.

Das informações levantadas nesta revisão bibliográfica, pode-se concluir que as interações entre as espécies químicas presentes num catalisador metálico suportado são ainda pouco conhecidas. No caso das interações entre o Pd e o La_2O_3 , há poucos dados disponíveis, não havendo ainda consenso a respeito do seu tipo e da sua origem.

Na tentativa de trazer à luz novas informações, estudou-se neste trabalho uma série de catalisadores de Pd, contendo diferentes teores de La_2O_3 . No capítulo a seguir serão vistos os procedimentos experimentais e os resultados obtidos na preparação e caracterização destes catalisadores.

CAPITULO II

METODOLOGIA EXPERIMENTAL E LEVANTAMENTO DE DADOS

II.1 - INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de um catalisador, e das interações entre as espécies químicas que o constituem, implica num trabalho essencialmente experimental, envolvendo, em geral, etapas de preparação e caracterização dos catalisadores que se deseja analisar.

Na etapa de preparação provoca-se o contato entre as espécies químicas, através de uma das várias técnicas conhecidas para a preparação de catalisadores, procurando-se obter a melhor dispersão possível do agente ativo sobre o suporte. Além disso, procura-se, através de tratamentos térmicos, não apenas eliminar solventes e outros elementos químicos voláteis presentes inicialmente, e que poderiam agir como inibidores da atividade catalítica, mas também garantir a ocorrência de toda e qualquer modificação estrutural no catalisador, antes do mesmo ser estudado.

As diversas técnicas de caracterização permitem avaliar as propriedades e o comportamento catalítico de um catalisador, tornando possível associá-los a determinados parâmetros adotados na sua preparação, ou às características particulares das espécies químicas presentes, ou ainda às possíveis interações existentes entre elas. A caracterização de um catalisador possibilita ainda compreender o seu modo de atuação, seja esclarecendo o mecanismo da reação, identificando as espécies intermediárias e a natureza dos sítios ativos, ou ainda determinando a taxa da reação, através de medidas de atividade e seletividade.

Nos itens a seguir, serão descritos os métodos de preparação e caracterização dos catalisadores de Pd estudados neste trabalho. Tais métodos possibilitarão a análise das interações entre o Pd e o La_2O_3 , e sua influência nas propriedades dos catalisadores de Pd suportado.

II.2 - FORMULAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A preparação de um catalisador envolve uma série de etapas, que vão desde a seleção do teor de agente ativo a ser utilizado até as condições a serem adotadas nos tratamentos térmicos. A seguir serão detalhados os procedimentos adotados neste trabalho, em cada uma dessas etapas, e uma descrição de todos os passos da preparação dos catalisadores.

II.2.1 - SELEÇÃO DO TEOR DE AGENTE ATIVO

Em função de seu alto custo, assim como acontece com todos os metais nobres, o teor de Pd normalmente utilizado em catalisadores suportados é bastante pequeno. Além disso, teores elevados levam a uma menor dispersão metálica, e, conseqüentemente, a uma utilização menos eficiente do metal. Os teores mais comuns situam-se entre 0,2% e 5% em peso de Pd, encontrando-se esporadicamente pesquisas em que foram usados teores mais elevados.

O teor de 5% em peso de Pd tem sido muito empregado em estudos sobre este metal, não só porque permite a obtenção de dispersões razoáveis, mas, principalmente, porque facilita a aplicação de alguns métodos de caracterização, como por exemplo o de X.P.S., que não conseguem detectar uma substância quando o seu teor é muito pequeno.

Deste modo, em todos os catalisadores preparados neste trabalho, adotou-se o teor de 5% em peso de Pd no catalisador.

II.2.2 - SELEÇÃO DO PRECURSOR DO AGENTE ATIVO

O precursor é o composto químico através do qual introduz-se o agente ativo num catalisador metálico suportado.

A escolha do precursor está relacionada não só ao método de preparação a ser utilizado, mas também a restrições quanto à presença de contaminantes e ao solvente a ser utilizado na referida preparação.

No caso de catalisadores à base de Pd, quando o método de preparação é o da impregnação, o precursor mais empregado é o PdCl_2 (Cloreto de Paládio), dissolvido em HCl, concentrado ou em soluções de 0,5 a 2N. O grande inconveniente deste precursor é a introdução do Cloro (Cl), visto que este pertence a um grupo de elementos químicos que, reconhecidamente, diminuem a atividade dos catalisadores metálicos, que é o grupo dos halogênios. Por outro lado o PdCl_2 apresenta a vantagem de ser mais facilmente encontrado no mercado nacional, em comparação com outros precursores.

Quando são empregados outros métodos de preparação, como a co-precipitação e a reação em superfície, têm sido utilizados o $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Nitrato de Paládio) e o $\text{Pd}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)$ (π -allylpaládio), respectivamente. Entretanto, apesar de não apresentarem o inconveniente da introdução de um halogênio, estes precursores são mais dificilmente encontrados no mercado.

Neste trabalho, utilizou-se, como precursor, o PdCl_2 , dissolvido numa solução de HCl 1N.

II.2.3 - SELEÇÃO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO

Existem diversos métodos para a preparação de catalisadores suportados, destacando-se os da impregnação e o da precipitação. Atualmente, um outro método, o da reação em superfície, vem ganhando algum destaque, uma

vez que leva à obtenção de boas dispersões metálicas, com a vantagem de evitar a introdução do Cloro, visto que os precursores usados são complexos organometálicos.

Dentre os métodos clássicos de preparação, o da impregnação é o mais adequado para catalisadores onde o agente ativo é um metal nobre, muito caro, como o Pd. Isto deve-se, não só ao fato deste método proporcionar boas dispersões, como também por provocar uma menor perda de material.

A impregnação de um suporte pelo agente ativo pode ser feita por duas vias : a seca e a úmida. Na impregnação por via seca, faz-se a pulverização sobre o suporte de uma quantidade de solução do precursor, suficiente apenas para preencher o volume poroso do mesmo. No caso da preparação por via úmida, faz-se a imersão do suporte em uma solução do precursor, cuja quantidade é, evidentemente, muito superior ao volume poroso do suporte.

O método de preparação adotado neste trabalho foi o da *Impregnação por Via Seca*. Tal escolha deveu-se, basicamente, aos seguintes motivos :

- 1) Um excesso de solução do precursor levaria a uma quantidade bem maior de íons Cl^- presentes no catalisador, o que poderia trazer problemas durante a calcinação, provocando alterações estruturais. Além disso, quanto maior a quantidade de íons Cl^- , maior a possibilidade de envenenamento do catalisador ;
- 2) Os suportes utilizados, Al_2O_3 e La_2O_3 , têm a forma de pós muito finos, o que dificultaria sensivelmente qualquer processo de lavagem e filtração que viesse a ser tentado, a fim de eliminar o excesso de íons Cl^- .

II.2.4 - DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO

A preparação dos catalisadores utilizados neste trabalho envolveu etapas de pré-tratamento dos suportes, impregnação por via seca e, por fim, secagem e calcinação dos catalisadores.

Foram preparados 10,0 (dez) gramas de cada catalisador. Para tanto foram pesados, em balança analítica, 9,50 g de cada um dos suportes, ou seja, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ e La_2O_3 . Foi feita também a pesagem de uma outra amostra de 9,40 g de Al_2O_3 , para o catalisador de 5% Pd-1% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. A seguir, os suportes foram submetidos a um tratamento térmico, semelhante àquele usado na calcinação dos catalisadores, a 773 K (500°C), por um período de 4h, à atmosfera ambiente.

A preparação da solução do precursor para a impregnação foi feita dissolvendo-se 0,8333 g de PdCl_2 em uma quantidade de solução de HCl 1N equivalente ao volume poroso de cada suporte, determinado pelo método da absorção de líquido, conforme descrição e resultados constantes no item II.3.1, a seguir. Esta quantidade de PdCl_2 corresponde a 0,5 g de Pd no catalisador, ou seja, 5% em peso.

Para o catalisador de 5% Pd-1% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, introduziu-se 0,1000g de La_2O_3 na solução do precursor, para que o mesmo fosse adicionado ao catalisador durante a impregnação, juntamente com o Pd.

Após o tratamento térmico de cada suporte, procedeu-se à impregnação por via seca, fazendo-se o gotejamento, de forma lenta, através de uma bureta, da solução do precursor sobre o suporte, seguido de intensa agitação, a fim de garantir uma distribuição adequada do agente ativo. Ao final, lavava-se a bureta com uma pequena quantidade de solução de HCl 1N, com o intuito de garantir que todo o Pd presente na solução do precursor havia sido adicionado ao suporte.

Terminada a impregnação, o catalisador encontrava-se num estado pastoso, já que o volume poroso do suporte havia sido preenchido pela solução do precursor. Logo em seguida, o catalisador foi colocado numa estufa, já aquecida a 393 K (120°C), a fim de proceder à secagem, onde foi deixado por um período de 12h, de modo a garantir a completa evaporação da H₂O retida no catalisador.

Imediatamente após a secagem foi realizada a calcinação do catalisador, com os objetivos de : eliminar o restante dos compostos voláteis existentes no mesmo; formar a sua estrutura final, através de uma sinterização incipiente; e decompor o restante do sal metálico (precursor) remanescente, levando à formação de um óxido contendo Pd. Para tanto, o catalisador foi colocado num calcinador, cuja temperatura foi elevada de 300 K (30°C) para 773 K (500°C), a uma taxa de 2K/min. A calcinação foi então efetuada a 773 K (500°C), por um período de 4h, à atmosfera ambiente.

A forma final dos catalisadores foi a mesma dos suportes utilizados, ou seja, pó.

A última etapa de preparação, a redução, quando necessária ao teste de caracterização, foi executada no próprio reator onde seria efetuado o teste, pela passagem de um fluxo de H₂/N₂ (2,20% vol. H₂), por um período de 1h, a 573 K (300°C).

As especificações dos equipamentos e materiais utilizados na preparação dos catalisadores, encontram-se no Apêndice I.

II.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de um catalisador fornece informações de três naturezas distintas, porém interrelacionadas, que são :
1) composição e estrutura química, englobando composição,

estrutura e proporções das fases e grupos funcionais presentes tanto na superfície quanto no interior da partícula

2) propriedades texturais, como estrutura dos poros, área superficial e volume poroso, e propriedades mecânicas, com resistência térmica, ao atrito e à abrasão ; 3) atividade e seletividade catalítica, ou seja uma medida da capacidade de um catalisador em promover uma determinada reação química maximizando a produção de uma determinada substância.

Em princípio, pode-se considerar que praticamente qualquer método de análise relacionado à ciência dos materiais tem potencial para ser usado na caracterização de catalisadores assim como diversos métodos analíticos utilizados em outros ramos da química. Entretanto, a experiência tem demonstrado que apenas um número relativamente restrito de técnicas tem real importância na ciência da catálise. Ainda assim, o campo é muito vasto, e existem situações em que há mais de uma alternativa técnica disponível para a avaliação de uma determinada propriedade. Os métodos mais frequentemente utilizados, e que já se encontram relativamente padronizados, estão resumidos na Tabela II.1 .

Os métodos de caracterização empregados neste trabalho foram selecionados a partir da disponibilidade dos equipamentos necessários, e de uma análise dos métodos mais usualmente utilizados no estudo das interações entre as espécies presentes num catalisador. Os métodos escolhidos foram :

- 1) Absorção de Líquido ;
- 2) Método de B.E.T. ;
- 3) T.P.R. (Redução a Temperatura Programada) ;
- 4) T.P.D. (Dessorção a Temperatura Programada) ;
- 5) Quimissorção Seletiva ;
- 6) I.R. (Espectroscopia de Infra-vermelho) ;
- 7) X.P.S. (Espectroscopia de Fóton-elétrons de Raios-X) ;
- 8) X.R.D. (Difração de Raios-X).

TABELA II.1
MÉTODOS MAIS USADOS NA CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Propriedade	Método de Caracterização
. Massa específica, porosidade, volume poroso	. Picnômetro, Absorção de Líquido
. Área superficial total	. Método de B.E.T.
. Estrutura dos poros	. Isoterma de N ₂ , Porosimetria de Hg
. Área metálica	. Quimissorção Seletiva
. Estabilidade térmica, química e mecânica	. T.G.A., A.T.D.
. Interação metal-suporte, composição química superficial, estados de oxidação	. X.P.S., A.E.S., U.P.S.
. Composição química do interior das partículas	. X.R.D.
. Tamanho, distribuição de tamanho e localização dos cristalitos	. S.A.X.S., T.E.M., X.R.D.
. Heterogeneidade da superfície, espécies adsorvidas	. T.P.D., I.R.
. Perfil de redução, espécies redutíveis	. T.P.R.
. Atividade, seletividade	. Análise Cinética

Nos itens a seguir será feita uma descrição sucinta de cada um dos métodos utilizados, incluindo os procedimentos e condições adotados, bem como os resultados obtidos na caracterização de cada catalisador.

II.3.1 - DETERMINAÇÃO DO VOLUME POROSO E DA ÁREA SUPERFICIAL TOTAL

i) Determinação do Volume Poroso

O volume poroso de um catalisador metálico suportado corresponde, em última análise, ao volume poroso do suporte. Quando o método de preparação desse catalisador é o da impregnação por via seca, como adotado neste trabalho, a determinação do volume poroso do

suporte permite estimar a quantidade de solução do precursor a ser aspergida sobre o mesmo.

O método mais adequado para a determinação do volume poroso é o do picnômetro, no qual se usa um picnômetro de Hélio para determinar o volume da parte sólida e um picnômetro de Hg (Mercúrio) para determinar o volume total da partícula, já que o Hg não penetra nos poros à pressão atmosférica. Entretanto, este método exige equipamentos específicos que nem sempre se encontram disponíveis.

Um método alternativo para a determinação do volume poroso, que apesar de menos preciso possui a vantagem de ser bem mais simples, é o da Absorção de Líquido. Neste método adiciona-se, pouco a pouco e com agitação constante, um líquido não volátil a uma massa conhecida do material, até que este passe a apresentar um comportamento levemente pastoso. Neste instante, os poros do material terão sido preenchidos e o volume de líquido utilizado corresponderá, aproximadamente, ao seu volume poroso. O líquido mais utilizado neste método é a H_2O , desde que o material não se dissolva ou reaja com a mesma. Quando não for possível usar H_2O pode-se utilizar um líquido orgânico, tal como o Metilcelosolve ou o Tetracloroetileno. A aparelhagem necessária à aplicação deste método encontra-se esquematizada na Figura II.1 .

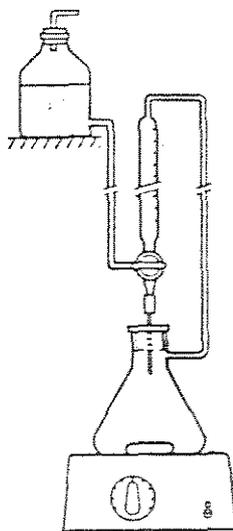


Fig. II.1 - APARELHAGEM DO MÉTODO DE ABSORÇÃO DE LÍQUIDO
FONTE : ANDERSON, 1985

Neste trabalho determinaram-se os volumes porosos dos suportes puros, Al_2O_3 e La_2O_3 . Para o suporte misto, 50% Al_2O_3 -50% La_2O_3 , formado apenas a partir da mistura mecânica dos compostos, considerou-se que seu volume poroso corresponderia à média dos volumes porosos da Al_2O_3 e do La_2O_3 , não sendo necessária uma determinação em separado.

Para as determinações, utilizaram-se amostras de 1,000 g de suporte, e H_2O destilada e deionizada. A adição da H_2O foi feita por gotejamento, através de uma bureta, com agitação constante, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela II.2.

TABELA II.2
VOLUMES POROSOS DOS SUPORTES

Amostra	Volume de H_2O adsorvida (cm^3)	
	Al_2O_3	La_2O_3
1	0,41	0,49
2	0,40	0,40
3	0,40	0,40
4	0,42	0,36
5	0,41	0,38

A partir destes resultados, utilizaram-se os seguintes valores médios para a preparação dos catalisadores :

Suporte	Volume Poroso (cm^3/g)
Al_2O_3	0,41
La_2O_3	0,39

ii) Determinação da Área Superficial Total

A completa caracterização de um catalisador metálico suportado inclui a determinação, tanto da área metálica superficial, quanto da área superficial total. Nesses catalisadores, a área superficial total, assim como o volume poroso, é função, exclusivamente, do suporte utilizado.

A principal técnica de determinação da área superficial total de materiais porosos é a da adsorção de moléculas de um gás ou um líquido sobre a superfície. No caso de catalisadores usa-se normalmente a adsorção de um gás cuja molécula seja suficientemente pequena para penetrar em interstícios de até poucas dezenas de nanômetros. A área superficial total é dada diretamente pela quantidade de gás adsorvido numa monocamada, conhecendo-se a área coberta por cada molécula do gás. A medição da área superficial total exige que a adsorção seja física, ou seja, não específica, o que não é de todo possível uma vez que não existe adsorbato para o qual o calor de adsorção não seja função, pelo menos em parte, da natureza do adsorvente. As moléculas simples e não polares, como as dos gases nobres e do N_2 (Nitrogênio), são aquelas cujo comportamento mais se aproxima do ideal. Dentre esses gases, o N_2 é o mais largamente utilizado.

O método de B.E.T., desenvolvido em 1938 por Brunauer, Emmet e Teller, é o mais utilizado na determinação da área superficial total, e consiste, em linhas gerais, numa extensão da isoterma de Langmuir para adsorção em multicamada.

Neste método, o volume de gás adsorvido numa monocamada é calculado através da Equação (II.1), a partir da determinação experimental de diversos pares de dados de volume total de gás adsorvido e pressão total, à temperatura de condensação do referido gás. A Equação (II.1) é conhecida como equação de B.E.T. .

$$\frac{P}{(P_0 - P) \cdot v_g} = \frac{1}{C \cdot v_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot v_m} \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

onde, v_g = volume de gás adsorvido à pressão P , (cm^3/g);
 v_m = volume de gás adsorvido na monocamada, (cm^3/g);
 P_0 = pressão de saturação do gás adsorvido na temperatura experimental, (mmHg);
 P = pressão experimental, (mmHg);
 C = constante relacionada com o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, e com o calor de condensação do adsorbato.

Sendo obedecida a equação (II.1), um gráfico de $P/(P_0 - P) \cdot v_g$ versus P/P_0 será uma reta, cujos coeficientes permitirão calcular C e v_m . Sendo a equação da reta dada por $y = a + b \cdot x$, tem-se :

$$a = \frac{(C - 1)}{C \cdot v_m} \quad (\text{II.2})$$

$$b = \frac{1}{C \cdot v_m} \quad (\text{II.3})$$

Assim, tendo-se determinado C e v_m , a área superficial total pode ser calculada através da equação :

$$S_g = a_m \cdot N_m \quad (\text{II.4})$$

onde, S_g = área superficial total, (cm^2/g);
 a_m = área ocupada por cada molécula na monocamada, ($\text{cm}^2/\text{molécula}$);
 N_m = número de moléculas do adsorbato na monocamada, (molécula/g), dado por :

$$N_m = \frac{N_0 \cdot v_m}{V_r} \quad (\text{II.5})$$

onde, N_0 = número de Avogadro;
 v_m = volume da monocamada, (Ncm^3/g);
 V_r = 22.400 Ncm^3/gmol .

Neste trabalho, o método de B.E.T. foi usado recorrendo-se ao equipamento e aos materiais especificados no Apêndice I.

O procedimento experimental constou, de início, da ativação da amostra com N_2 , a 573 K (300°C), por 2h. Em seguida, passou-se sobre a amostra uma mistura de 10% de N_2 em He à temperatura de condensação do N_2 , e uma determinada pressão, entre 1,0 e 2,0 kgf/cm². Ao final do pico de adsorção de N_2 deixou-se a amostra retornar à temperatura ambiente, provocando a dessorção do gás, e causando o surgimento de um pico no registrador potenciométrico, cuja área é proporcional ao volume de N_2 dessorvido. Assim, tem-se um par de dados de pressão e volume de gás adsorvido. Repete-se o procedimento para várias pressões de gás, e calcula-se a área superficial através das Equações (II.1) a (II.5).

Neste trabalho, foram determinadas as áreas superficiais totais dos suportes, Al_2O_3 e La_2O_3 , e dos catalisadores, após a calcinação, a fim de verificar a ocorrência de alterações durante a preparação dos mesmos. Também neste caso, o método não foi aplicado ao suporte misto, 50% Al_2O_3 -50% La_2O_3 , pelos mesmos motivos citados com relação à determinação do volume poroso.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela II.3, e nas Figuras II.2 a II.4.

TABELA II.3
ÁREAS SUPERFICIAIS TOTAIS PELO MÉTODO DE B. E. T.

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
Al_2O_3	388,9
La_2O_3	10,7
5% Pd/ Al_2O_3	341,0
5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3	325,3
5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3	188,6
5% Pd/ La_2O_3	9,5

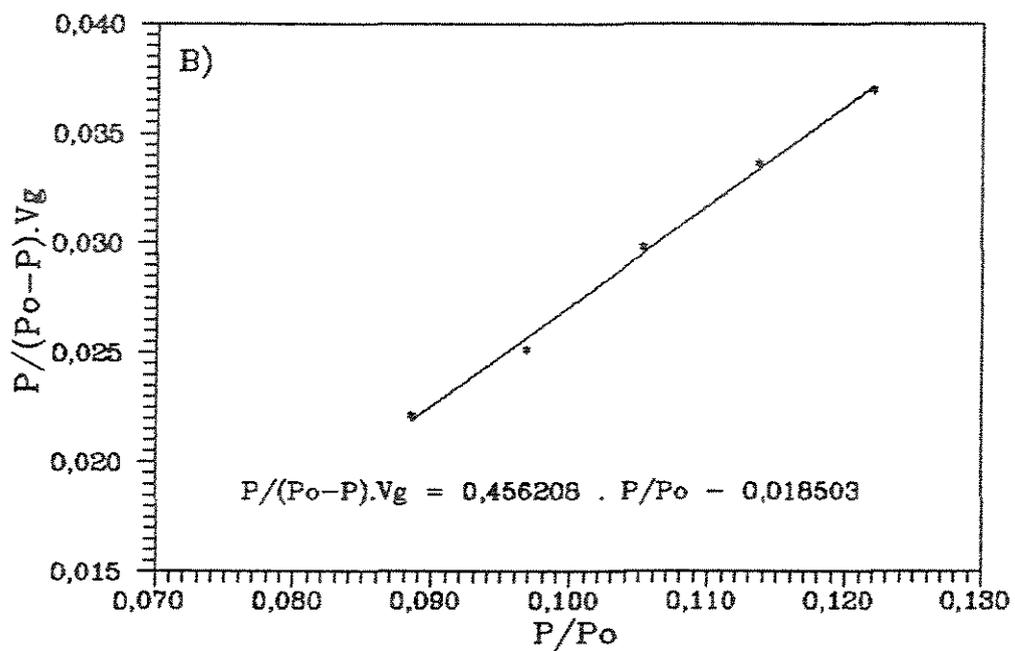
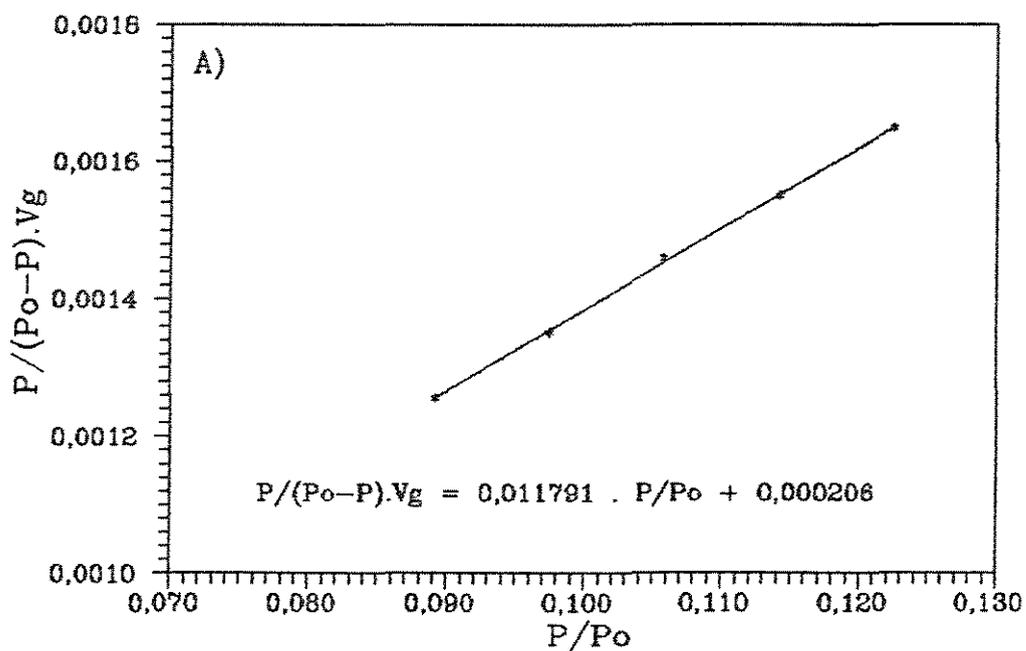


Fig. II.2 - GRÁFICOS DE $P/(P_0-P).V_g$ vs. P/P_0 PARA :
 A) Al_2O_3 E B) La_2O_3

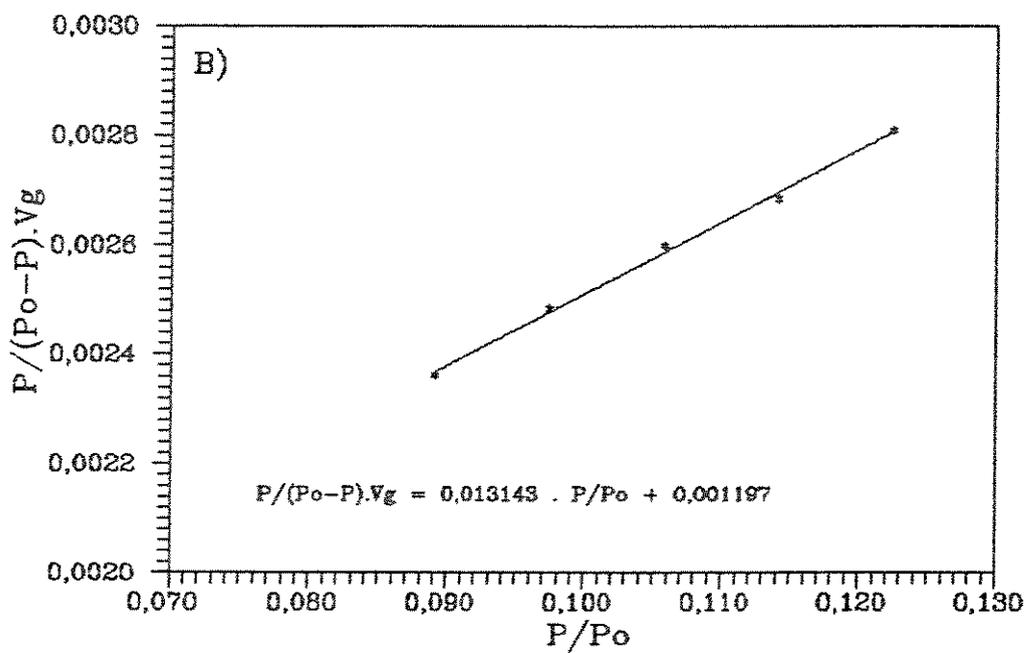
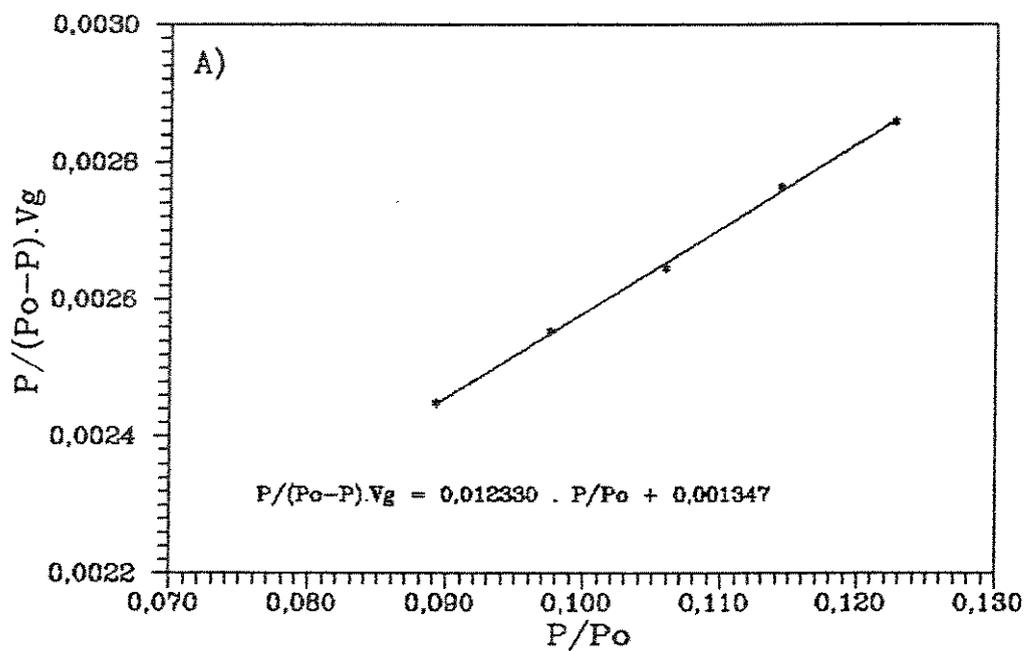


Fig. II.3 - GRÁFICOS DE $P/(Po-P).Vg$ vs. P/Po PARA :
 A) 5% Pd/ Al_2O_3 E B) 5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3

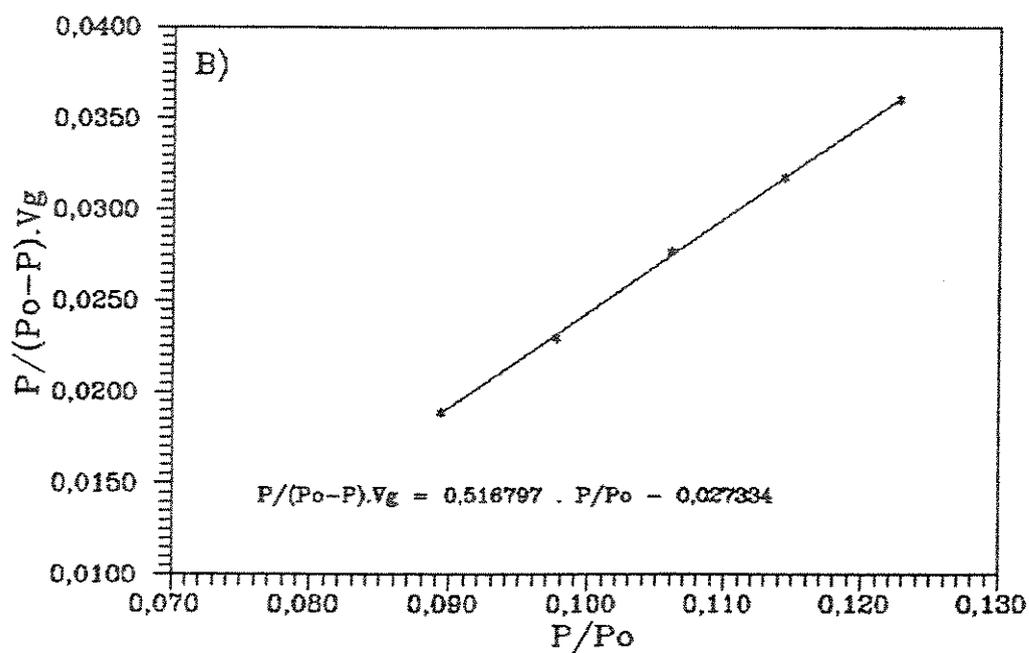
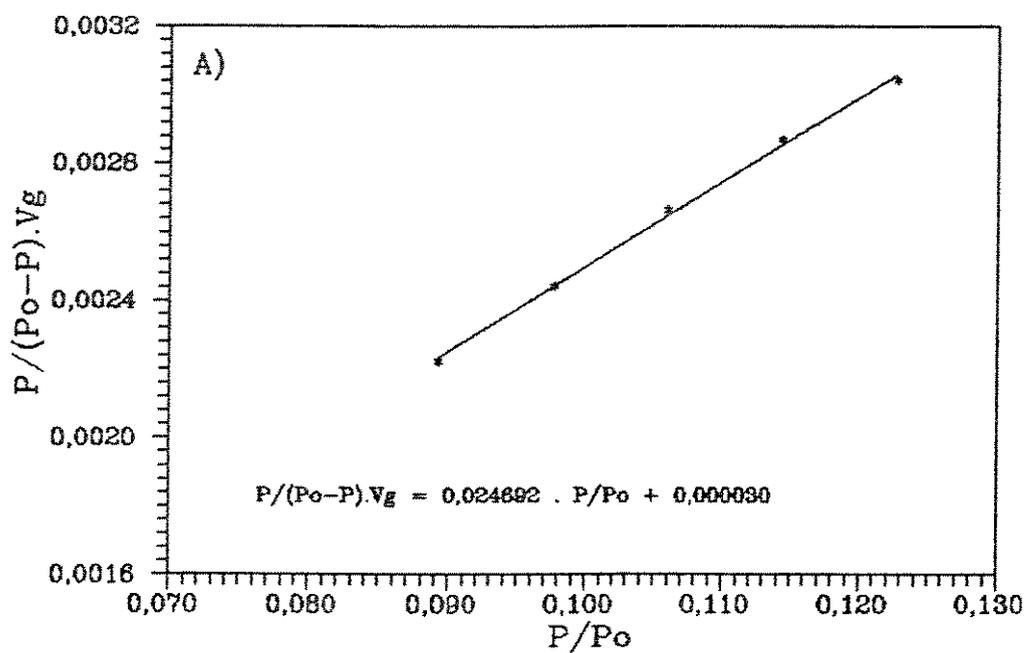


Fig. II.4 - GRÁFICOS DE $P/(P_o-P).V_g$ vs. P/P_o PARA :
 A) 5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ E B) 5% Pd/ La_2O_3

II.3.2 - CARACTERIZAÇÃO VIA T.P.R. (REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA)

O método da redução a temperatura programada, T.P.R., é largamente utilizado na caracterização de catalisadores, permitindo determinar o seu perfil de redução e as espécies redutíveis presentes. Tem sido ainda muito usado no estudo da influência, tanto do suporte (interação metal-suporte), quanto dos procedimentos usados no pré-tratamento, e da aplicação de promotores, na redutibilidade da superfície do catalisador.

Na verdade o método de T.P.R. pode ser considerado como o mais importante de uma família de técnicas de reação a temperatura programada, condição esta devida, exclusivamente, ao fato da reação de redução ter atraído muita atenção dos pesquisadores. Em princípio, podem ser obtidas informações valiosas a partir de testes a temperatura programada envolvendo reações de oxidação, metanação, etc., utilizando a mesma aparelhagem experimental usada para a T.P.R. .

Este método consiste, essencialmente, na redução do agente ativo do catalisador por um gás, simultaneamente ao aumento programado da temperatura do sistema. Tal programação é, em geral, linear, ou seja, do tipo :

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (\text{II.6})$$

onde, T = temperatura da amostra, (K);

T₀ = temperatura inicial da amostra, (K);

β = taxa de aquecimento, (K/min);

t = tempo de aquecimento (min).

Um perfil de redução típico é composto de um ou mais picos. Cada pico representa um processo de redução distinto, envolvendo um componente químico específico do catalisador. A posição do pico reflete a natureza química do componente, enquanto sua área está relacionada com a concentração do componente no catalisador.

Apesar da T.P.R. não estar, de forma alguma, restrita à redução de óxidos por H_2 , a maior parte das pesquisas tem se concentrado nestes sistemas, como é o caso deste trabalho.

A reação entre um óxido metálico (OM) e o H_2 , formando o metal (M) e H_2O , pode ser representada pela seguinte equação geral :



Para que a redução seja termodinamicamente possível é necessário que o ΔG seja negativo. Porém, como,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log (P_{H_2O}/P_{H_2}) \quad (II.8)$$

onde, ΔG = variação da energia livre de Gibbs, (KJ/mol);

ΔG° = variação da energia livre de Gibbs padrão, (KJ/mol);

R = Constante Universal dos Gases, (KJ/mol.K);

T = Temperatura, (K);

P_{H_2O} = Pressão parcial da H_2O , (MPa);

P_{H_2} = Pressão parcial do H_2 , (MPa),

é possível reduzir um composto mesmo quando $\Delta G^\circ > 0$. Para tanto é preciso que a P_{H_2O} seja bastante baixa, a fim de que o segundo termo à direita da Equação (II.8) seja suficientemente negativo para compensar o $\Delta G^\circ > 0$, obtendo-se assim um $\Delta G < 0$. A T.P.R. é uma técnica na qual é possível obter uma baixa P_{H_2O} , pois a H_2O é constantemente retirada da zona reacional. Na Figura II.5 encontra-se um gráfico de ΔG° vs. Temperatura para uma série de óxidos metálicos.

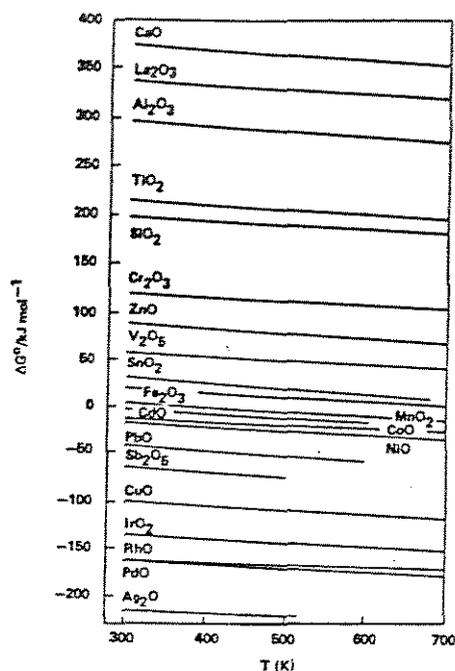


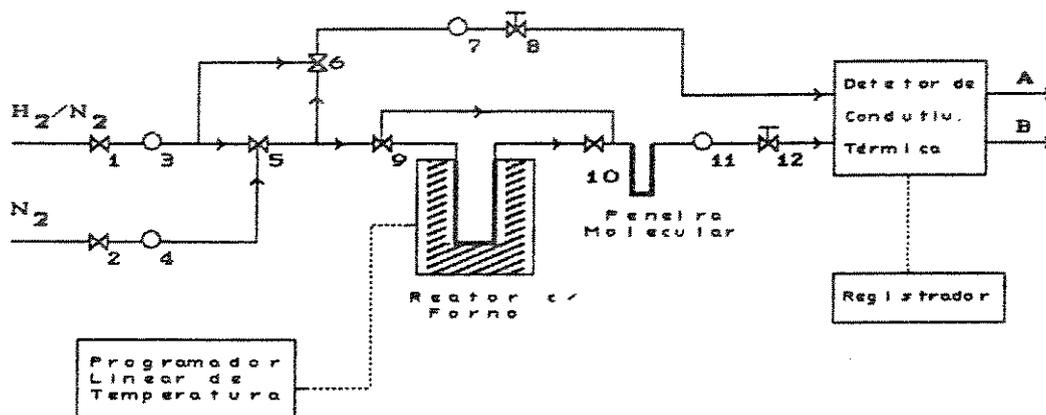
Fig. II.5 - GRÁFICO DE ΔG° VS. T, PARA A REAÇÃO (II.7)

FONTE : JONES & McNICOL (1986)

A aparelhagem experimental exigida para a realização do teste de T.P.R. é relativamente simples, sendo composta, em geral, de :

- 1) Reator;
- 2) Forno Elétrico;
- 3) Programador Linear de Temperatura;
- 4) Detetor de Condutividade Térmica;
- 5) Registrador Potenciométrico;

Além destes, são necessários também : a) um cilindro de gás redutor, em geral uma mistura contendo um pequeno teor de H_2 diluído num gás inerte, normalmente He ou N_2 ; b) um leito de peneira molecular, para remover a H_2O formada durante a redução, antes da mesma chegar ao detetor de condutividade térmica ; c) um fluxímetro de filme para medição da vazão ; e d) um termopar para indicação da temperatura do leito catalítico. Na Figura II.6 encontra-se esquematizada uma instalação composta dos principais itens necessários.



- Legenda :
- 1, 2 = Válvulas alimentação N_2 e H_2/N_2 ;
 - 3, 4, 7, 11 = Válvulas reguladoras de pressão ;
 - 8, 12 = Válvulas reguladoras de vazão ;
 - 5, 6, 9, 10 = Válvulas seletoras de fluxo ;
 - A = Saída gás de referência ;
 - B = Saída gás efluente do reator.

Fig II.6 - ESQUEMA DA APARELHAGEM EXPERIMENTAL PARA O TESTE DE T. P. R. (USADA TAMBÉM NOS TESTES DE T. P. D. E QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2)

Neste trabalho procurou-se utilizar uma aparelhagem experimental semelhante àquela esquematizada na Figura II.6 . Entretanto, a indisponibilidade de um programador linear de temperatura, e a impossibilidade de colocação de um termopar em contato com o leito catalítico, tornaram necessárias algumas adaptações.

A indisponibilidade de um programador linear de temperatura foi contornada usando-se um controlador de temperatura (P.I.D.) com tensão de saída regulável, com capacidade para operar a temperaturas de até 873 K (600°C). Para tanto foi feita uma calibração relacionando a tensão de saída do controlador para a resistência do forno elétrico, com a faixa de temperatura em que se

estava operando e a taxa de aquecimento desejada, que foi estabelecida em 18 K/min. Deste modo, obteve-se uma série de faixas de temperatura, correspondendo a cada uma delas uma determinada tensão de saída do controlador. Isto resultou numa taxa de aquecimento de 18 ± 2 K/min ao longo de toda a região de trabalho a temperatura programada, ou seja, entre 300 K (30°C) e 873 K (600°C). As tabelas com os resultados desta calibração, contendo as faixas de temperatura e as respectivas tensões de saída do controlador, encontram-se no Apêndice II.

A questão da temperatura do leito catalítico foi contornada colocando-se um termopar junto à parede do reator, na altura onde localizava-se a amostra de catalisador. Este expediente, entretanto, introduz um certo erro na medição da temperatura.

Outras três limitações do sistema utilizado merecem ser analisadas. A primeira delas diz respeito ao uso de um reator de aço, quando o mais recomendável seria utilizar um reator de quartzo, a fim de evitar qualquer interferência do material do reator no perfil de redução obtido. Isto poderia ocorrer em função da capacidade de adsorção de H_2 pelo aço a temperaturas moderadas, e sua dessorção a temperaturas elevadas, distorcendo o espectro de T.P.R. . Esta distorção foi contornada fazendo-se uma T.P.R. com o reator vazio, deduzindo-se, posteriormente, o eventual espectro obtido daqueles dos catalisadores. A segunda deve-se à impossibilidade de registro automático da temperatura do leito catalítico, simultaneamente ao registro do consumo de H_2 pelo registrador potenciométrico. Como o registro da temperatura foi feito de forma manual, adicionou-se mais um erro experimental ao sistema. Finalmente, há a limitação imposta por uma distância relativamente grande existente entre a saída do reator e a entrada do detetor, o que introduz um erro devido ao tempo que o gás leva entre a passagem pelo reator e a detecção de mudanças em sua composição.

Deste modo, tendo em vista as limitações da aparelhagem experimental utilizada, os espectros de T.P.R. obtidos foram analisados de forma apenas qualitativa, não sendo possível obter informações a nível quantitativo.

Um último aspecto a ser enfatizado em relação à aparelhagem utilizada diz respeito ao uso do detetor de condutividade térmica do equipamento empregado para a determinação da área superficial total (método de B.E.T.), sem a necessidade de qualquer tipo de modificação. Para tanto, bastou conectar as linhas de gás de referência e de gás efluente do reator, da aparelhagem de T.P.R., aos ramos de referência e medida de área superficial total do referido equipamento, respectivamente. Com isto, foi possível, não só usar o detetor, mas também as válvulas de regulação disponíveis neste equipamento, para controlar as pressões e as vazões usadas no teste de T.P.R. .

As condições experimentais do teste de T.P.R. adotadas neste trabalho, foram determinadas a partir do trabalho de Monti & Baiker (1983) sobre a sensibilidade paramétrica em testes de T.P.R. . Neste trabalho, os autores analisaram a influência de diversos fatores, como a taxa de aquecimento, a vazão e a composição do gás , e a massa da amostra. Concluíram que um aumento na taxa de aquecimento aumenta a temperatura de máximo do pico de redução, e diminui a sensibilidade do método, enquanto uma baixa concentração de H_2 no gás redutor e uma baixa vazão aumentam a sensibilidade. Já a massa de amostra mostrou pouca influência no espectro de T.P.R. .

Monti & Baiker (1983) sugeriram ainda uma sistemática para a determinação das condições experimentais da T.P.R., partindo de duas premissas básicas : a) o perfil de concentração do H_2 ao longo do reator deve ser linear, considerando-se que a força motriz da redução é a concentração média de H_2 entre a

entrada e a saída do reator, o que só é conseguido para baixas conversões de H_2 ; b) a diferença entre a concentração de H_2 na entrada e na saída do reator deve ser percebida pelo detetor de condutividade térmica. Através de determinações experimentais, os autores chegaram ao seguinte critério, para verificar se as condições experimentais adotadas atendem a estas duas premissas :

$$K = \frac{S_0}{V^* C_0} \quad \text{(II.9)}$$

onde, K = número característico (s);
 S_0 = quantidade de amostra, (μmol);
 V^* = vazão de gás redutor, (cm^3/s);
 C_0 = concentração de H_2 no gás redutor, ($\mu\text{mol}/\text{cm}^3$).

De acordo com os resultados obtidos por Monti & Baiker (1983), valores de K entre 55s e 140s significam que as condições experimentais atendem às referidas premissas. Valores de $K < 55s$ implicam numa sensibilidade muito baixa, enquanto que para $K > 140s$ o consumo de H_2 é muito alto, violando a premissa de perfil linear de concentração.

Considerando-se este critério, bem como os valores mais usuais adotados por outros pesquisadores em testes de T.P.R., e a disponibilidade de gás redutor H_2/N_2 , com uma concentração de H_2 de 2,20% vol., decidiu-se adotar neste trabalho as seguintes condições experimentais :

- 1) Massa de amostra = 0,200 g ;
- 2) Vazão de H_2/N_2 = 60,0 cm^3/min ;
- 3) Teor de H_2 no gás = 2,20% vol. ;
- 4) Taxa de aquecimento = 18 K/min.

Nas condições acima, e considerando que o material a ser reduzido é o PdO, obtém-se $K = 104$ s.

A constatação experimental, feita por outros pesquisadores (Lieske et alii, 1985 ; Chang et alii, 1985 ; Juszczyk et alii, 1989), de que catalisadores de Pd/Al₂O₃ apresentavam picos de redução a temperaturas abaixo da ambiente, fizeram com que os testes de T.P.R. realizados neste trabalho fossem iniciados a uma temperatura inferior a 273 K (0°C). Para tanto foi preparado um banho criostático, a partir de uma mistura de H₂O congelada e NaCl, contendo 23,3% em peso de sal. Esta mistura forma um eutético cuja temperatura pode chegar a 252 K (-21,13°C). Neste trabalho utilizou-se NaCl impuro (sal de cozinha), tendo-se conseguido uma temperatura de 255 K (-18°C). No Apêndice III encontra-se uma tabela com outros compostos que podem ser usados na obtenção de banhos criostáticos.

Deste modo, o procedimento adotado nos testes de T.P.R. pode ser dividido em duas etapas. Na primeira delas, colocou-se o reator no banho criostático a 255 K (-18°C), e iniciou-se o fluxo de H₂/N₂. Após a estabilização da linha base a esta temperatura, o banho criostático foi retirado e deixou-se o reator retornar à temperatura ambiente. A partir daí procedeu-se ao aumento linear da temperatura, até a temperatura final de 873 K (600°C).

O teste de T.P.R. foi então aplicado a amostras calcinadas de todos os catalisadores. Além disso, foram obtidos espectros para os três suportes utilizados, Al₂O₃, Al₂O₃-La₂O₃ e La₂O₃, a fim de eliminar quaisquer interferências destes nos espectros de redução dos catalisadores. Os perfis de redução obtidos para cada um dos catalisadores, já deduzidos os efeitos do reator e dos suportes, encontram-se nas Figuras II.7 e II.8 . Os espectros dos suportes e do reator estão representados no Apêndice IV.

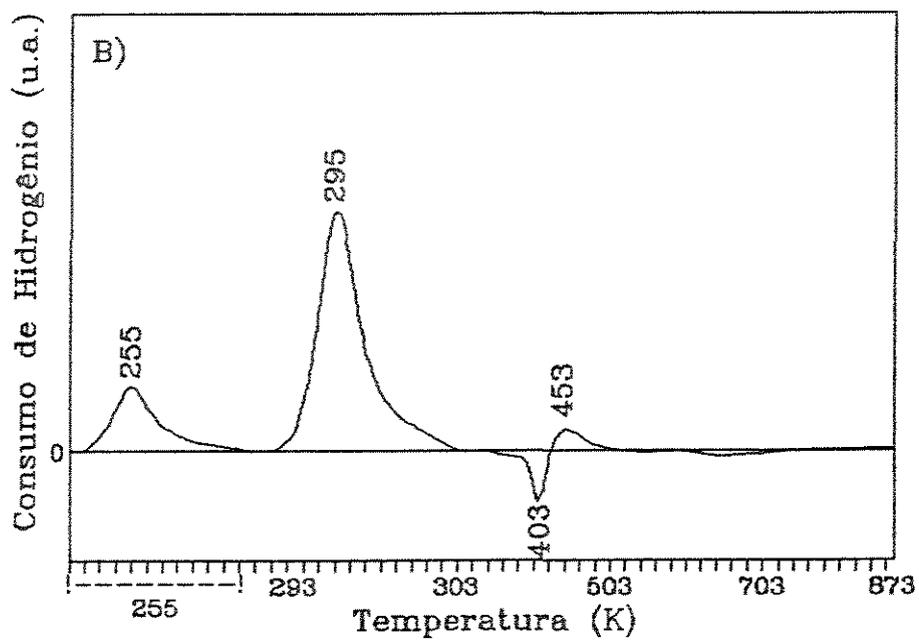
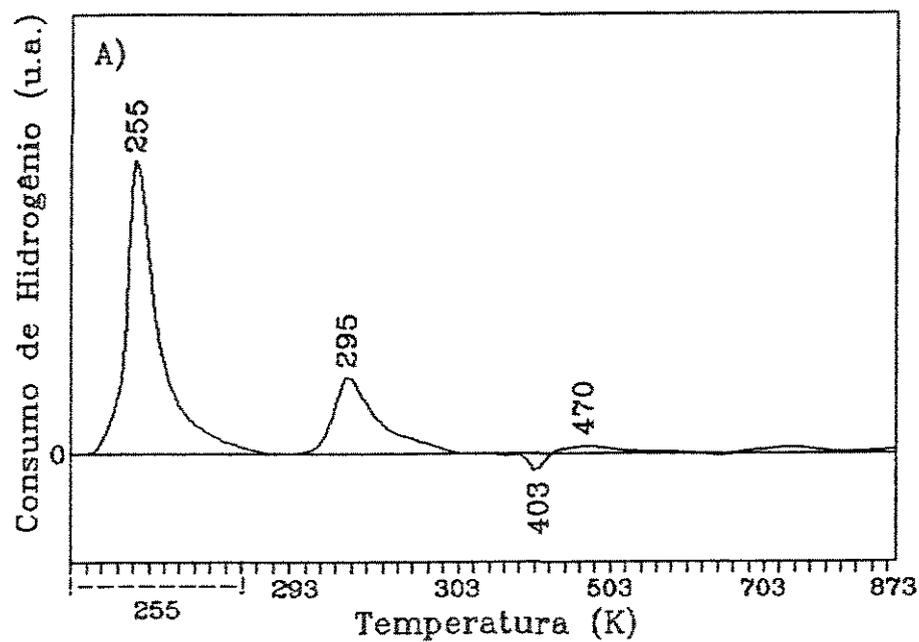


Fig II.7 - ESPECTROS DE T.P.R. PARA OS CATALISADORES :
 A) 5% Pd/Al₂O₃ E B) 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃

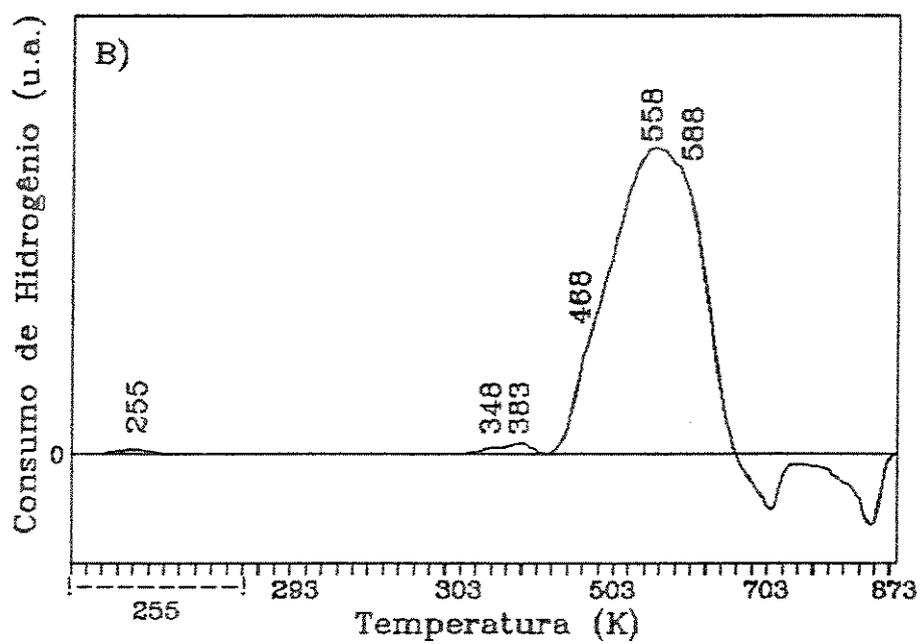
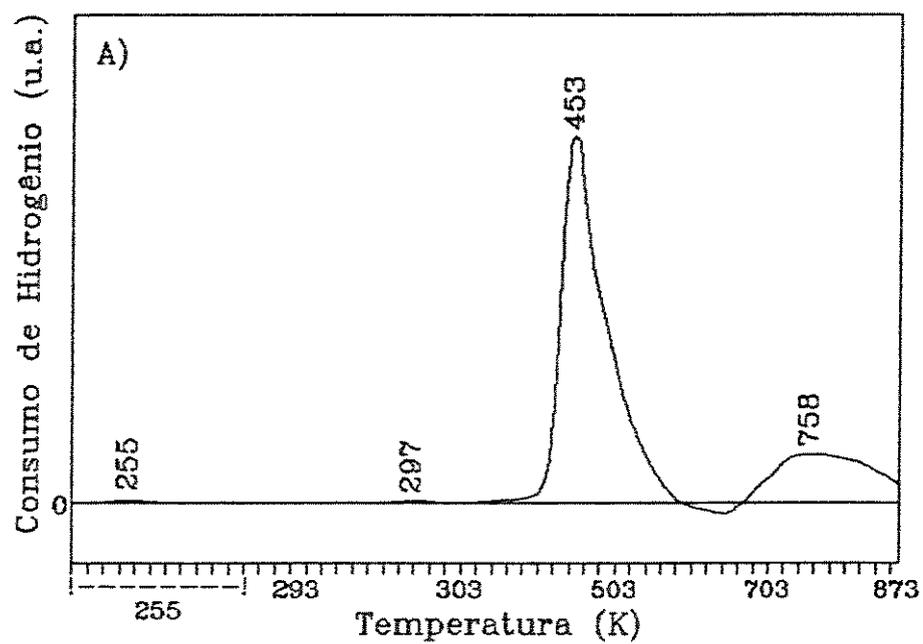


Fig II.8 - ESPECTROS DE T.P.R. PARA OS CATALISADORES :
 A) 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 E B) 5% Pd/ La_2O_3

Dos perfis de redução obtidos da T.P.R., observa-se que, nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, existem picos de redução a temperaturas baixas, 255 e 295 K (-18 e 22°C), verificando-se ainda um pequeno pico de redução a temperaturas mais altas (453 ou 470 K (180 ou 197°C)). Além disso verifica-se que há um pico de liberação de H₂ a uma temperatura de 403 K (170°C).

Nos catalisadores contendo um teor de La₂O₃ mais alto, 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, os picos de redução a baixa temperatura são muito pequenos, e o pico de liberação de H₂ surge apenas a temperaturas elevadas, acima de 623 K (350°C). Nestes catalisadores os maiores picos de redução surgem a temperaturas altas, entre 453 e 588K (180 e 350°C). No catalisador de 5%Pd/Al₂O₃-La₂O₃, observa-se ainda um pico a 758 K (485°C).

II.3.3 - CARACTERIZAÇÃO VIA T.P.D. (DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA)

O método de dessorção a temperatura programada, T.P.D., é bastante utilizado na caracterização de catalisadores. Dentre as aplicações mais frequentes encontram-se estudos sobre a dessorção de H₂ e CO, e sobre a influência de fatores como a dispersão metálica e o suporte, no espectro de dessorção. Através da T.P.D. é possível obter informações a respeito, tanto da natureza da adsorção, podendo-se determinar o tipo e a proporção dos sítios ativos presentes na superfície do material, quanto da cinética de dessorção, além do comportamento das moléculas do adsorbato na superfície.

O método consiste, basicamente, de duas etapas. Inicialmente, provoca-se a adsorção de um determinado componente gasoso sobre a superfície de uma amostra do catalisador, já previamente reduzido. Em seguida, procede-se à dessorção do componente adsorvido, através

da passagem de um fluxo de gás inerte puro, usualmente He ou N_2 , sobre a amostra, simultaneamente à elevação programada da temperatura do sistema. Normalmente, utiliza-se uma programação linear para o aumento da temperatura, ou seja, da forma :

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad \text{(II.10)}$$

onde, T = temperatura da amostra, (K);
 T_0 = temperatura inicial da amostra, (K);
 β = taxa de aquecimento, (K/min);
 t = tempo de aquecimento (min).

À medida que o catalisador é aquecido, o componente começa a ser dessorvido da superfície. A taxa de dessorção aumenta com a temperatura, até atingir um máximo, diminuindo à medida que a superfície vai ficando desprovida de moléculas do gás. Assim, obtém-se um espectro de dessorção, onde tem-se um registro da concentração de gás dessorvido em função da temperatura. Tal espectro possui, em geral, mais de um pico, cujas formas e temperaturas dos pontos de máximo estão relacionadas com o processo de dessorção, e portanto, fornecem informações a respeito da forma como o gás é adsorvido pelo catalisador.

O método de T.P.D. pode ser conduzido tanto em instalações volumétricas estáticas a alto vácuo, nas quais se atinge o equilíbrio de quimissorção do gás sobre a superfície do catalisador, como em instalações de fluxo contínuo, que apresentam a vantagem de serem bem mais rápidas que as do tipo anterior, apesar de não se atingir o equilíbrio de quimissorção.

Neste trabalho utilizou-se o sistema de fluxo contínuo, através da mesma aparelhagem já usada para o método de T.P.R., esquematizada na Figura II.6.

Normalmente, a quimissorção do gás é feita através de injeções de quantidades conhecidas do mesmo, permitindo a determinação do grau de cobertura da superfície, acrescentando mais um dado à análise dos resultados. No sistema empregado neste trabalho a quimissorção é feita através de fluxo contínuo, sobre a amostra, de uma corrente gasosa contendo um pequeno teor do componente a ser adsorvido pelo catalisador, impossibilitando a determinação do grau de cobertura da superfície.

A interpretação detalhada de um espectro de T.P.D. pode ser um processo bastante complexo, principalmente devido à possível interferência de uma série de parâmetros experimentais, tais como a difusão, a heterogeneidade energética da superfície, e a readsorção do gás dessorvido. Assim, para obter informações detalhadas sobre a cinética de dessorção, recorre-se a diversas técnicas, algumas das quais exigem a geração de diversos espectros, a diferentes taxas de aquecimento e diferentes graus de cobertura da superfície. Neste trabalho, em virtude das limitações da aparelhagem experimental, e considerando que seu objetivo final é a comparação do comportamento catalítico dos diversos catalisadores estudados, a análise dos espectros de T.P.D. será apenas qualitativa, concentrando-se nas eventuais diferenças em termos de temperaturas de dessorção e distribuição dos sítios ativos.

As condições experimentais usualmente adotadas nos testes de T.P.D. visam, principalmente, minimizar a influência de uma série de fatores, tais como, os efeitos difusionais, a readsorção e a sensibilidade do teste. Falconer & Schwarz (1983), numa revisão sobre a aplicação deste método na caracterização de catalisadores, analisaram as faixas de valores mais frequentemente adotados para as variáveis mais importantes, e o efeito

destas no espectro de T.P.D. . As variáveis consideradas mais importantes são:

- a) Massa da amostra;
- b) Vazão de gás de arraste;
- c) Taxa de aquecimento;
- d) Temperatura de quimissorção;

De acordo com o trabalho de Falconer & Schwarz (1983), a massa da amostra de catalisador deve ser pequena para que sejam minimizados os efeitos difusionais, embora deva ser grande o suficiente para que a quantidade adsorvida de gás seja detectável. Os valores mais usuais estão entre 0,05g e 0,250g, na faixa de teores de metal de 0,1% a 10% em peso do catalisador. A vazão de gás de arraste pode influir tanto na readsorção quanto nos efeitos difusionais, e ainda na sensibilidade do método. Para que não ocorresse readsorção seria necessária uma vazão extremamente elevada, quase impraticável a nível de laboratório. Já para minimizar os efeitos difusionais seria necessária uma vazão baixa, que por seu lado prejudicaria a sensibilidade do método. Diante de tantos efeitos contrários, costuma-se tentar minimizar apenas os efeitos difusionais, sem prejudicar a sensibilidade. Assim, costuma-se usar vazões entre 20 e 200 cm³/min. Quanto aos efeitos da taxa de aquecimento e da temperatura de quimissorção, os autores não os analisam. Reportam, apenas, que os valores mais usados para a taxa de aquecimento estão entre 10 e 60 K/min, e que a quimissorção é normalmente feita à temperatura ambiente, apesar de alguns pesquisadores considerarem vantajoso fazê-la a temperaturas elevadas, para que seja possível detectar sítios cuja energia de ativação da adsorção seja mais elevada.

Deste modo, selecionou-se para este trabalho o seguinte conjunto de parâmetros experimentais :

- a) Massa da amostra = 0,100 a 0,200g;
- b) Vazão de gás de arraste = 60 cm³/min;
- c) Taxa de aquecimento = 18 K/min;
- d) Temperatura de quimissorção = 573 K (300°C).

Os testes de T.P.D. realizados neste trabalho, envolveram apenas o estudo da dessorção do H₂. Assim, além dos parâmetros anteriormente listados, foi utilizado o N₂ como gás de arraste, e uma mistura de H₂/N₂ contendo um teor de 2,20% vol. de H₂, que foi utilizada nas etapas de redução do catalisador e quimissorção de H₂.

Apesar de bastante importante para o estudo da interação metal-suporte, a T.P.D. do CO não pôde ser realizada neste trabalho, em função de não se dispor de um cilindro contendo CO diluído num gás inerte, sem a presença de H₂.

Além das etapas de quimissorção e dessorção, o procedimento de T.P.D. adotado neste trabalho incluiu etapas de redução da amostra e de limpeza da mesma com N₂ à temperatura ambiente. Esta última foi executada com o intuito de eliminar o H₂ absorvido pelo Pd durante o resfriamento até a temperatura ambiente, pois, segundo Benson et alii (1973), a evacuação da amostra a esta temperatura, por um período de 20 a 30 minutos, destrói as fases α e β do H₂ absorvido, sem que haja remoção significativa do H₂ quimissorvido.

A etapa de redução foi realizada a 573 K (300°C) pelo período de 1h, após a elevação da temperatura desde 298K (25°C) a uma velocidade de aquecimento de 5 K/min, sempre sob fluxo de H₂/N₂ (contendo 2,2% vol. de H₂). Esta escolha baseou-se nos testes de T.P.R. realizados, onde verificou-se que apenas nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃

ainda havia espécies não reduzidas a esta temperatura. Porém, como o teste de T.P.R. é bastante rápido, cujo resultado é bastante influenciado pela taxa de aquecimento empregada, pode-se verificar experimentalmente que é possível reduzir completamente o catalisador a uma temperatura inferior àquela indicada pela T.P.R. , desde que a redução seja conduzida por um período mais longo. Neste trabalho verificou-se que o lento aquecimento do catalisador, em atmosfera redutora, até 573 K (300°C), e a manutenção desta temperatura por 1h, resultava na completa redução do mesmo. Tal verificação foi realizada para cada uma das amostras de catalisador submetidas ao teste de T.P.D. .

O procedimento adotado em todos os testes de T.P.D. realizados neste trabalho envolveu as seguintes etapas :

- 1) Pesagem de 0,200g de catalisador;
- 2) Redução da amostra a 573 K (300°C) por 1h, sob um fluxo de 100 cm³/min de H₂/N₂;
- 3) Quimissorção de H₂, a 537 K (300°C) durante 1h, sob um fluxo de 100 cm³/min de H₂/N₂;
- 4) Resfriamento até a temperatura ambiente sob um fluxo de 100 cm³/min de H₂/N₂;
- 5) Limpeza com N₂ , a uma vazão de 100 cm³/min, à temperatura ambiente, por 30 min.;
- 6) Dessorção a temperatura programada, sob um fluxo de 60 cm³/min de N₂.

A aplicação do método de T.P.D. aos catalisadores estudados neste trabalho gerou os espectros de dessorção que encontram-se nas Figuras II.9 e II.10 , já deduzidos os efeitos do reator e dos suportes, para os quais o teste foi também aplicado, e cujos resultados estão no Apêndice IV.

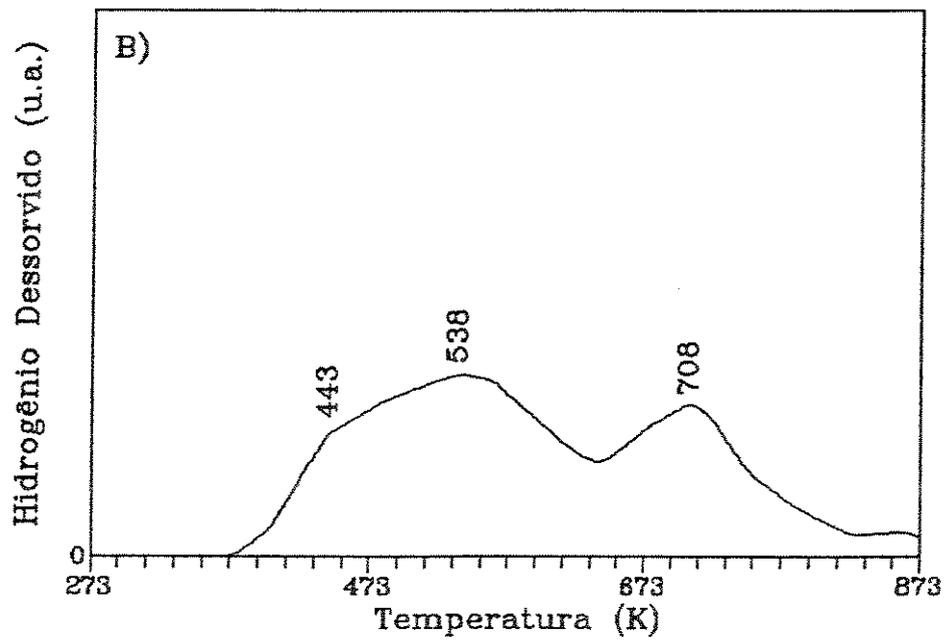
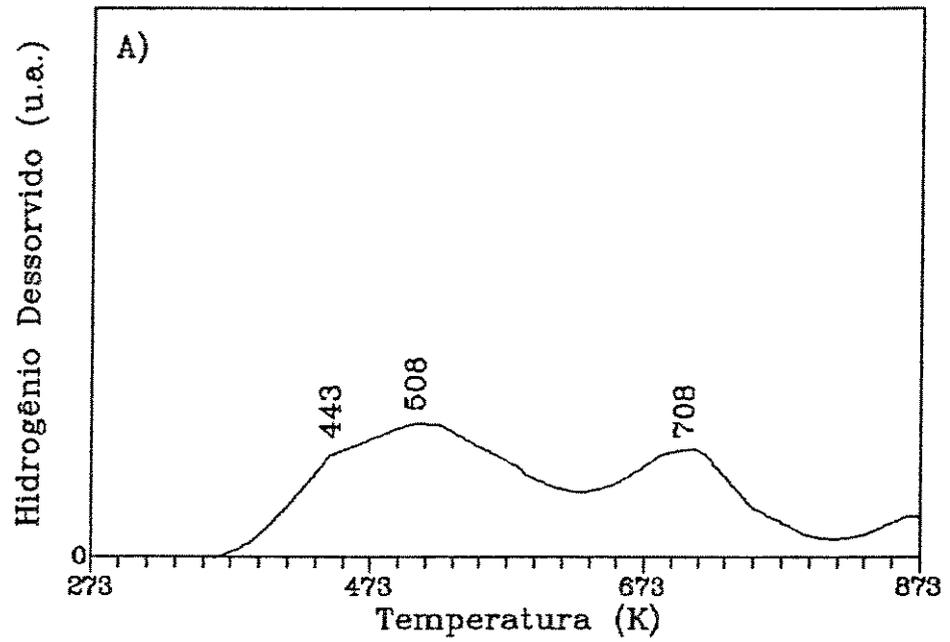


Fig II.9 - ESPECTROS DE T.P.D. PARA OS CATALISADORES :
 A) 5% Pd/Al₂O₃ E B) 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃

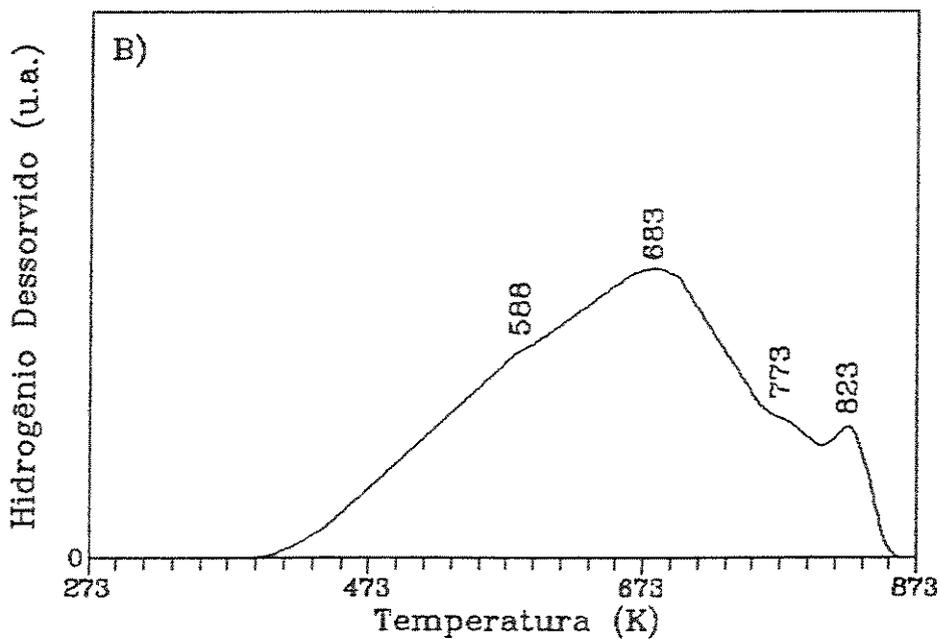
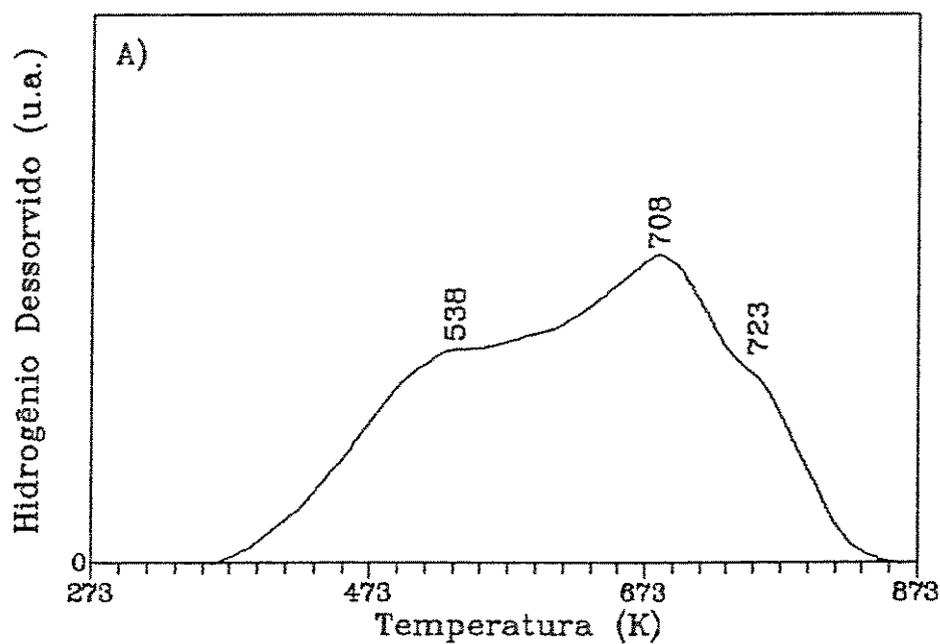


Fig II.10 - ESPECTROS DE T.P.D. PARA OS CATALISADORES :
A) 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 E B) 5% Pd/ La_2O_3

Nos espectros de dessorção dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, observam-se três picos, sendo um a 443 K (170°C), outro a 508 K (235°C) para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃ e a 538 K (265°C) para o de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, e um último pico a 708 K (435°C). Pode-se verificar ainda que a distribuição dos três tipos de sítios ativos é aproximadamente a mesma nos dois catalisadores.

Para os catalisadores contendo um teor mais alto de La₂O₃ não se observa o pico a 443 K (170°C). Para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ verifica-se a existência dos picos a 538 K (265°C) e 708 K (435°C). No caso do catalisador de 5% Pd/La₂O₃, esses picos aparecem a 588 K (315°C), e 683 K (410°C). Em ambos os catalisadores, porém, são observados picos de dessorção a temperaturas mais elevadas, 723 K (450°C) no catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃, e 773 K (500°C) e 823 K (550°C) no catalisador de 5% Pd/La₂O₃.

Além dos perfis de dessorção, o teste de T.P.D. permitiu obter informações a respeito da capacidade dos catalisadores de Pd de absorver H₂, formando os hidretos de Pd, Fase α e Fase β, durante o resfriamento da amostra, após a quimissorção (etapa 4). Observou-se, que todos os catalisadores absorveram H₂ entre 373 K (100°C) e a temperatura ambiente. Além disso, verificou-se uma absorção bem menor nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, em relação àquela observada nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, que, por sua vez, absorveram quantidades equivalentes de H₂.

II.3.4 - CARACTERIZAÇÃO VIA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE HIDROGÊNIO

Na avaliação de um catalisador metálico suportado é importante determinar a quantidade de metal que se encontra na sua superfície, e portanto é capaz de ter atividade catalítica. Um dos parâmetros utilizados

para quantificar a distribuição do metal no catalisador é a dispersão metálica, definida como a relação entre o número de átomos do metal à superfície, e o número total de átomos do metal presentes no catalisador. Outro parâmetro também utilizado é a área metálica superficial, que depende do conhecimento, não só da quantidade de átomos do metal à superfície, mas também da área ocupada por cada um deles.

Existem diversos métodos de caracterização capazes de determinar a distribuição dos átomos do metal num catalisador. Dentre estes, destaca-se o método da Quimissorção Seletiva. Este método tem ainda o potencial de fornecer informações quanto à diminuição, ou até a eventual inibição, da quimissorção de um gás por um catalisador metálico suportado, no qual exista uma forte interação metal-suporte.

Neste método provoca-se a quimissorção de um certo gás na superfície do catalisador. A partir da quantidade de gás quimissorvido, da estequiometria da quimissorção, ou seja, do número de átomos do gás que são adsorvidos por cada átomo do metal, e da quantidade total de átomos do metal presentes no catalisador, pode-se determinar a sua dispersão metálica.

Os gases mais largamente empregados no método da quimissorção seletiva são o H_2 e o CO. Destes, o H_2 é o preferido em estudos de catalisadores de metais de transição que possam quimissorver, prontamente, este gás, de forma dissociativa, desde que se possam eliminar as complicações advindas de sua absorção. A utilização do CO não é recomendável, devido à dificuldade na determinação da estequiometria de sua adsorção, pois a mesma pode ocorrer tanto na forma linear quanto na forma de ponte.

Deste modo, nos catalisadores de Pd costuma-se fazer a quimissorção seletiva do H_2 . Entretanto, a facilidade com que este metal absorve o H_2 , formando os hidretos de Pd, Fase α e Fase β , exige cuidados

especiais, a fim de eliminar seus efeitos no cálculo da dispersão metálica desses catalisadores.

A quimissorção seletiva pode ser conduzida tanto em sistemas estáticos (volumétricos), como em sistemas dinâmicos (fluxo contínuo ou pulso). Os primeiros apresentam como vantagem o fato de permitirem o estabelecimento do equilíbrio entre o gás e o catalisador, apresentando, porém, as desvantagens de exigirem equipamento sofisticado, a vácuo, e de serem testes demorados. Já os sistemas dinâmicos são bem mais rápidos, não exigindo equipamentos especiais. Têm, porém, a desvantagem de não permitir que o equilíbrio entre o gás e o catalisador seja atingido. Ultimamente, os sistemas de fluxo contínuo vêm sendo cada vez mais utilizados, em função da sua rapidez e menor custo, principalmente no caso de estudos comparativos, onde a precisão dos resultados não é o fator mais importante.

A aparelhagem utilizada nos sistemas de fluxo contínuo é similar àquela usada nos testes de T.P.R. e T.P.D. , e que está esquematizada na Figura II.6 . Para a realização do teste de quimissorção seletiva faz-se necessária, apenas, a inclusão de um integrador, a fim de determinar a quantidade de gás quimissorvido. Neste trabalho utilizou-se este sistema.

Diversos procedimentos têm sido adotados para a quimissorção seletiva de H_2 em catalisadores metálicos suportados. Alguns pesquisadores (Freel,1972 ; Konvalinka & Scholten,1977) utilizam a injeção de quantidades conhecidas de gás, que são repetidas até que cesse a adsorção de gás pelo catalisador. Outros (Benesi et alii, 1971 ; Hunt,1971) adotam o seguinte processo : adsorção a uma dada temperatura; resfriamento, se necessário, até a temperatura ambiente; e aquecimento rápido, sob fluxo de gás inerte, provocando assim a dessorção do gás. Usando um detetor de condutividade térmica para registrar a alteração na composição do gás de arraste, obtém-se um

pico de dessorção. A área sob este pico está diretamente relacionada à quantidade de gás dessorvido, cuja determinação, depende apenas do conhecimento da área correspondente a uma quantidade conhecida deste gás, ou seja, de uma calibração do sistema.

Neste trabalho resolveu-se adotar o segundo procedimento, desenvolvido originalmente por Benesi et alii (1971), em virtude da pronta disponibilidade da aparelhagem necessária. A única diferença significativa está na forma de calibração do sistema, pois no caso de Benesi et alii (1971) foram feitas injeções de quantidades conhecidas de H_2 , através de micro-seringas. Na aparelhagem utilizada neste trabalho não foi possível adotar este procedimento, tendo-se feito a calibração através da troca, por um determinado tempo, do gás que passava pelo ramo de medida do detetor, passando de H_2/N_2 para N_2 , mantendo-se sempre o H_2/N_2 no ramo de referência. Este processo introduz um determinado erro na determinação da dispersão, como será visto adiante.

O procedimento inicialmente utilizado neste trabalho para a quimissorção seletiva de H_2 foi praticamente igual àquele empregado no teste de T.P.D. . A única diferença foi quanto à última etapa, ou seja, ao processo de dessorção, que no caso da quimissorção seletiva de H_2 foi feita através do aquecimento súbito do reator, através de um forno pré-aquecido a 773 K (500°C), e com uma vazão de gás de arraste (N_2) de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. O uso de uma vazão mais alta deveu-se à verificação experimental de que a uma vazão de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ obtinha-se um pico muito largo, com um grande desvio em relação à linha de base do registrador ao final do teste, já que a dessorção tornava-se mais lenta, o que introduzia um erro adicional na integração da área. Adotando-se uma vazão de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, foi possível obter um pico mais agudo, e um desvio bem menor da linha base, ao final do teste. Este procedimento foi denominado de *Procedimento 1*.

Em função dos elevados valores obtidos para a dispersão metálica através do *Procedimento 1*, resolveu-se adotar um novo procedimento, denominado *Procedimento 2*. Neste caso, passou-se a efetuar uma limpeza da amostra de catalisador com N_2 , a temperaturas elevadas, após a etapa de redução, além de diminuir bastante o tempo de contato do H_2 com a amostra, na etapa de quimissorção, passando-o para 10 minutos, ao invés dos 60 minutos originais. Tudo isto foi feito com o intuito de verificar a ocorrência, ou não, de alguma alteração nas dispersões metálicas obtidas.

Deste modo o *Procedimento 2* constou das seguintes etapas :

- 1) Pesagem de 0,200g de catalisador;
- 2) Redução da amostra a 573 K (300°C) por 1h, sob um fluxo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/N_2 ;
- 3) Limpeza da amostra com N_2 , a uma vazão de $100\text{ cm}^3/\text{min}$, e uma temperatura de 573 K (300°C), por 1h;
- 4) Limpeza da amostra com N_2 , a uma vazão de $100\text{ cm}^3/\text{min}$, e uma temperatura de 773 K (500°C), por 1h;
- 5) Quimissorção de H_2 , a 537 K (300°C) durante 10 min, sob um fluxo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/N_2 ;
- 6) Resfriamento até a temperatura ambiente sob um fluxo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/N_2 ;
- 7) Limpeza com N_2 , a uma vazão de $100\text{ cm}^3/\text{min}$, à temperatura ambiente, por 30 min.;
- 8) Dessorção por aquecimento súbito até 773 K (500°C), sob um fluxo de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ de N_2 .

A calibração do sistema, necessária à determinação da quantidade de H_2 quimissorvido, foi realizada através do seguinte procedimento, mantendo-se

sempre o reator fora de linha :

- 1) Passagem de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/N_2 nos dois ramos (referência e medida) do detetor de condutividade térmica, medidos a 300 K (27°C) e 1 atm ;
- 2) Troca, no ramo de medida, do fluxo de H_2/N_2 por N_2 , à mesma vazão, por um determinado período (20 a 150 s);
- 3) Retorno ao fluxo de H_2/N_2 no ramo de medida.

Este procedimento foi repetido diversas vezes, para períodos de 20, 40, 60, 80, 100, 120 e 150s , e os resultados obtidos encontram-se na Figura II.11 . Verifica-se que há uma tendência à estabilização do valor da área específica, a partir dos períodos acima de 100s . Entretanto, ao tentar-se realizar a calibração para tempos superiores a 150s, observou-se que a capacidade de cálculo do integrador foi ultrapassada, impedindo assim a obtenção de um valor mais preciso, introduzindo-se mais um erro experimental ao teste. Utilizou-se então a área específica calculada a partir do ajuste de uma reta aos três últimos pontos da curva de Área vs. Tempo , cujos cálculos encontram-se no Apêndice V.

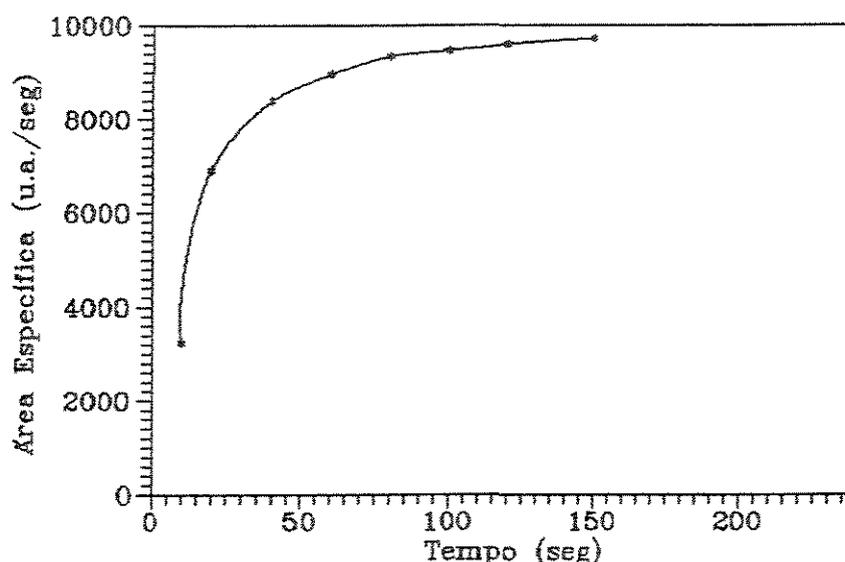


Fig. II.11 - CALIBRAÇÃO DO SISTEMA PARA O TESTE DE QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2

O método da quimissorção seletiva de H_2 foi aplicado a todos os catalisadores, e também ao reator e aos suportes, a fim de eliminar quaisquer interferências destes nos resultados obtidos. Os picos de dessorção obtidos para cada catalisador, nos dois procedimentos adotados, já deduzidos os efeitos do reator e dos suportes, estão nas Figuras II.12 e II.13. As dispersões metálicas obtidas, encontram-se na Tabela II.4, e os cálculos correspondentes estão no Apêndice V, assim como os eventuais picos de dessorção do reator e dos suportes.

Dos resultados obtidos verifica-se que as dispersões encontradas são muito altas, bem acima daquelas usualmente encontradas para catalisadores metálicos suportados, com teores de metal em torno de 5% em peso, equivalente ao teor utilizado nos catalisadores aqui estudados. Além disso, observa-se que as dispersões obtidas para os catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e de 5% Pd/ La_2O_3 são, em ambos os procedimentos adotados, bem maiores que aquelas obtidas para os catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 e 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 .

TABELA II.4

DISPERSÕES METÁLICAS OBTIDAS ATRAVÉS
DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2

Catalisador	Dispersão do Pd (%)	
	Procedimento 1	Procedimento 2
5% Pd/ Al_2O_3	49,96	19,97
5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3	43,21	18,65
5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3	77,57	40,07
5% Pd/ La_2O_3	79,89	36,90

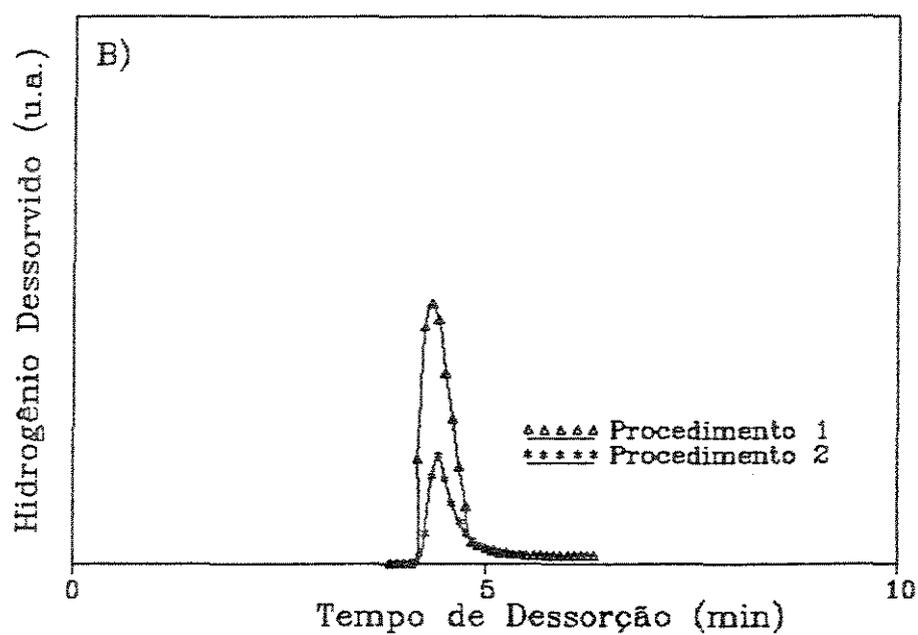
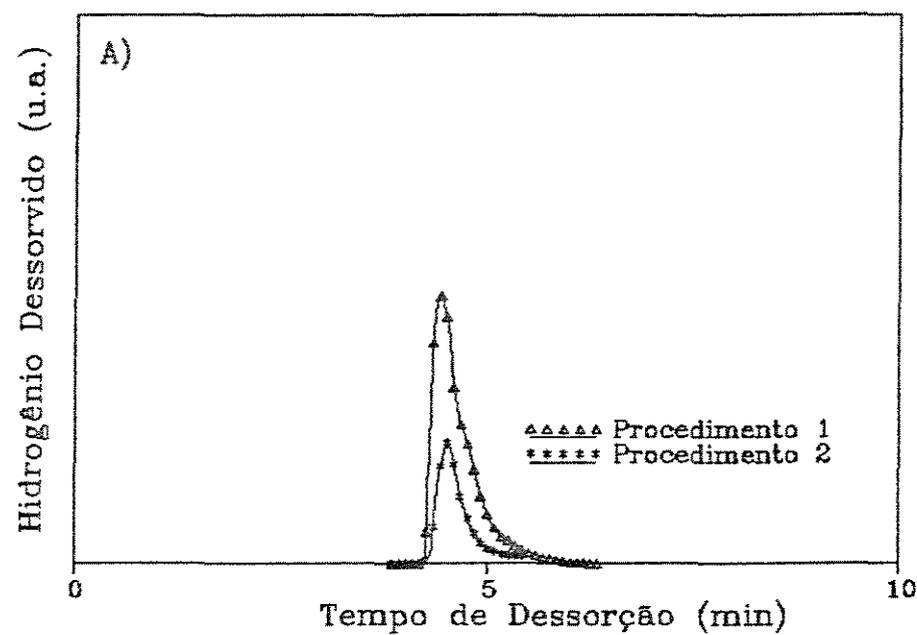


Fig. II.12 - PICOS DE DESSORÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2 :
A) 5% Pd/ Al_2O_3 E B) 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3

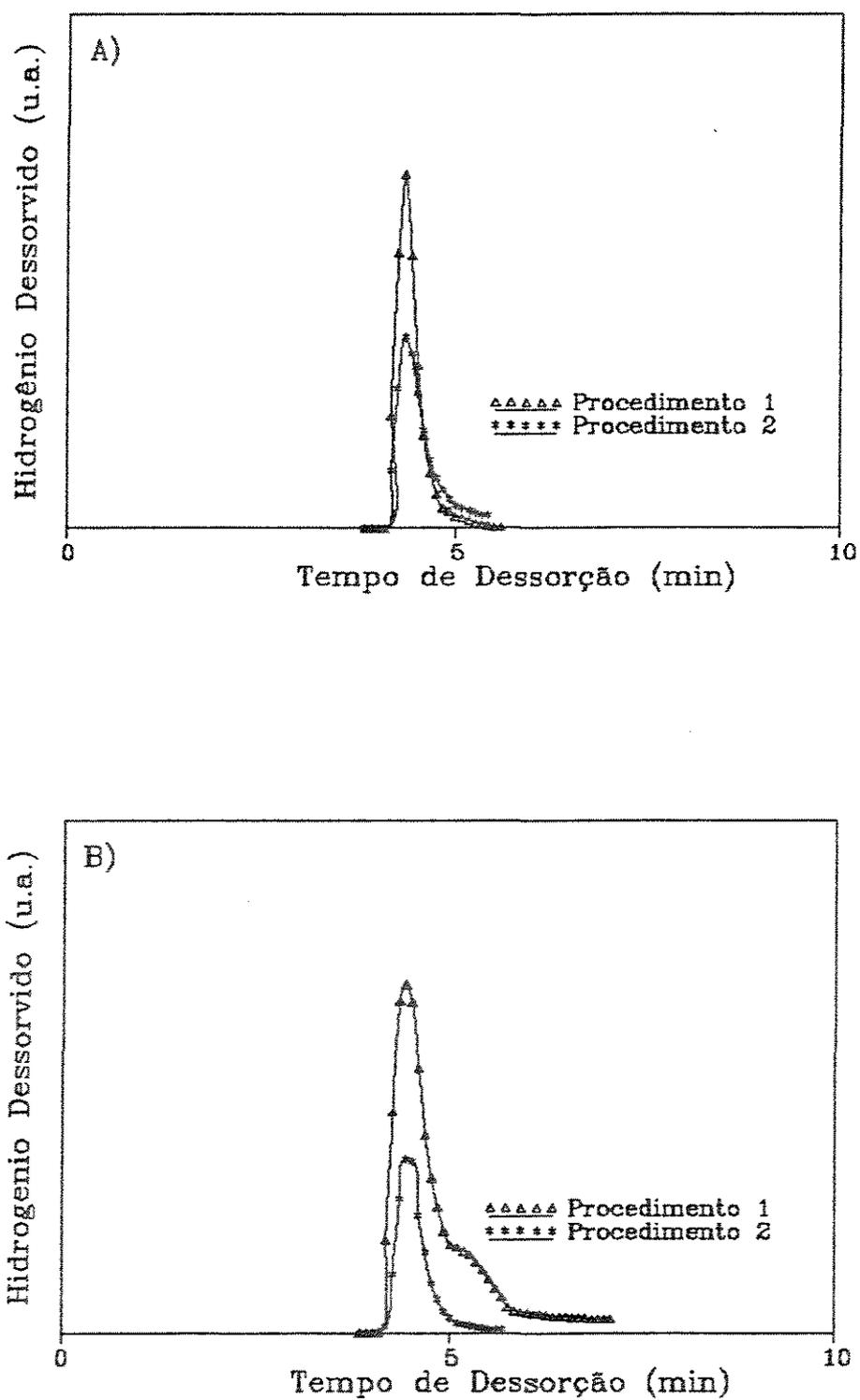


Fig. II.13 - PICOS DE DESSORÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2 :
A) 5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$ E B) 5% Pd/ La_2O_3

II.3.5 - CARACTERIZAÇÃO VIA I.R. (ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO)

A espectroscopia de infra-vermelho, I.R., é a técnica espectroscópica mais utilizada na caracterização de catalisadores. O espectro de I.R. de um catalisador fornece informações a respeito de grupos superficiais e moléculas adsorvidas. Além disso, o uso de células especiais e sistemas de fluxo, ambos de fácil obtenção, acoplados ao espectrômetro, possibilita a obtenção de espectros de I.R. em condições não muito afastadas daquelas encontradas em reações catalíticas.

Neste método, uma amostra de catalisador, usualmente na forma de uma fina pastilha, sofre a ação de uma radiação eletromagnética, que induz vibrações nas moléculas e grupos superficiais. Tais vibrações são devidas à movimentação de átomos e de grupos de átomos podendo ser divididas em vibrações de tensão e vibrações de torção, cada qual tendo uma frequência característica. Em cada tipo de vibração o movimento é normalmente dominado por uma determinada ligação ou grupo de átomos, apesar de todos os átomos da molécula vibrarem na mesma frequência.

A identificação dos grupos superficiais e de moléculas adsorvidas nos catalisadores, através de espectros de I.R., é feita pela comparação entre as frequências observadas, e aquelas encontradas em tabelas de frequências características, já conhecidas para determinados grupos de átomos. Tais frequências são, em geral, observadas na região de números de onda que vai de 400 a 4000 cm^{-1} . Em geral, as frequências características dos grupos de átomos independem do composto em que estes estão localizados, embora possa haver deslocamentos para valores maiores ou menores, em função da existência de interações superficiais.

A espectroscopia de I.R. tem sido bastante usada em pesquisas sobre a interação de certas moléculas com a superfície dos catalisadores. Entre as substâncias mais estudadas encontram-se o H_2 e o CO. O uso destes gases visa obter informações a respeito da capacidade dos catalisadores em adsorvê-los, das espécies formadas à superfície, e, quando usados em conjunto, das interações ocorridas entre eles na superfície do catalisador.

O equipamento utilizado neste trabalho para a obtenção dos espectros de I.R. dos catalisadores foi um espectrômetro de infra-vermelho por transformada de Fourier (FTIR), cujas especificações encontram-se no Apêndice I. Além deste equipamento, foi usada também uma célula especial, semelhante à projetada por Hicks et alii (1981), com janelas de CaF_2 de 2mm de espessura, e as linhas de gás e válvulas necessárias ao tratamento das amostras com H_2 e H_2/CO . As janelas de CaF_2 impuseram duas limitações aos testes dos catalisadores, em função de sua composição e espessura, respectivamente : 1) a obtenção dos espectros de I.R. só pôde ser feita até temperaturas em torno de 423 K (150°C); 2) a região de análise ficou restrita à faixa entre 1000 e 4000 cm^{-1} .

Os catalisadores e suportes estudados neste trabalho foram submetidos a este teste de caracterização na forma de finas pastilhas, preparadas a partir da mistura do material a ser testado com o KBr (Brometo de Potássio). O uso desta substância, que é transparente à radiação, visa não só facilitar a formação da pastilha, evitando que a mesma fique muito quebradiça, mas também garantir que ela tenha um mínimo de transparência, condição essencial para a obtenção do espectro de I.R. .

A aplicação do método de espectroscopia de I.R. foi feita a amostras, tanto dos catalisadores calcinados, quanto dos suportes, de acordo com as condições a seguir, que foram adotadas em sequência, utilizando-se sempre a

mesma amostra de cada um dos compostos estudados :

- a) À temperatura ambiente, sem passagem de gás;
- b) Com passagem de H_2/N_2 , nas temperaturas de 303 K (30°C), 323 K (50°C), 373 K (100°C) e 423 K (150°C);
- c) Com passagem de H_2/CO (3:1), nas temperaturas de 303 K (30°C), 323 K (50°C), 373 K (100°C) e 423 K (150°C).

Além disso, obteve-se espectros, nas condições dos itens a) e c) acima, para amostras dos catalisadores, previamente reduzidos a 573 K (300°C), por um período de 1h, no reator de aço usado para os testes de T.P.R., T.P.D. e Quimissorção de H_2 , sob um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2/N_2 (2,20% vol. H_2). Após a redução, obtinha-se a pastilha a ser usada na célula do teste de I.R. .

O objetivo da aplicação da espectroscopia de I.R. sob fluxo de H_2/N_2 , simultaneamente ao aumento da temperatura, foi observar as mudanças ocorridas na superfície do catalisador, à medida que o mesmo era reduzido. Já o teste sob fluxo de H_2/CO (1:3) visou estudar, não só a interação das espécies com a superfície, mas também a interação entre elas, na presença do catalisador.

Embora seja bastante importante para o estudo da interação metal-suporte, não foi possível obter espectros de I.R. na presença de CO puro, uma vez que este gás não encontrava-se disponível.

Nos diversos espectros obtidos é possível observar as alterações introduzidas, tanto pela presença de H_2 e CO, quanto pelo aumento da temperatura. Nas Figuras II.14 a II.24 encontram-se aqueles espectros que mais evidenciam as referidas modificações.

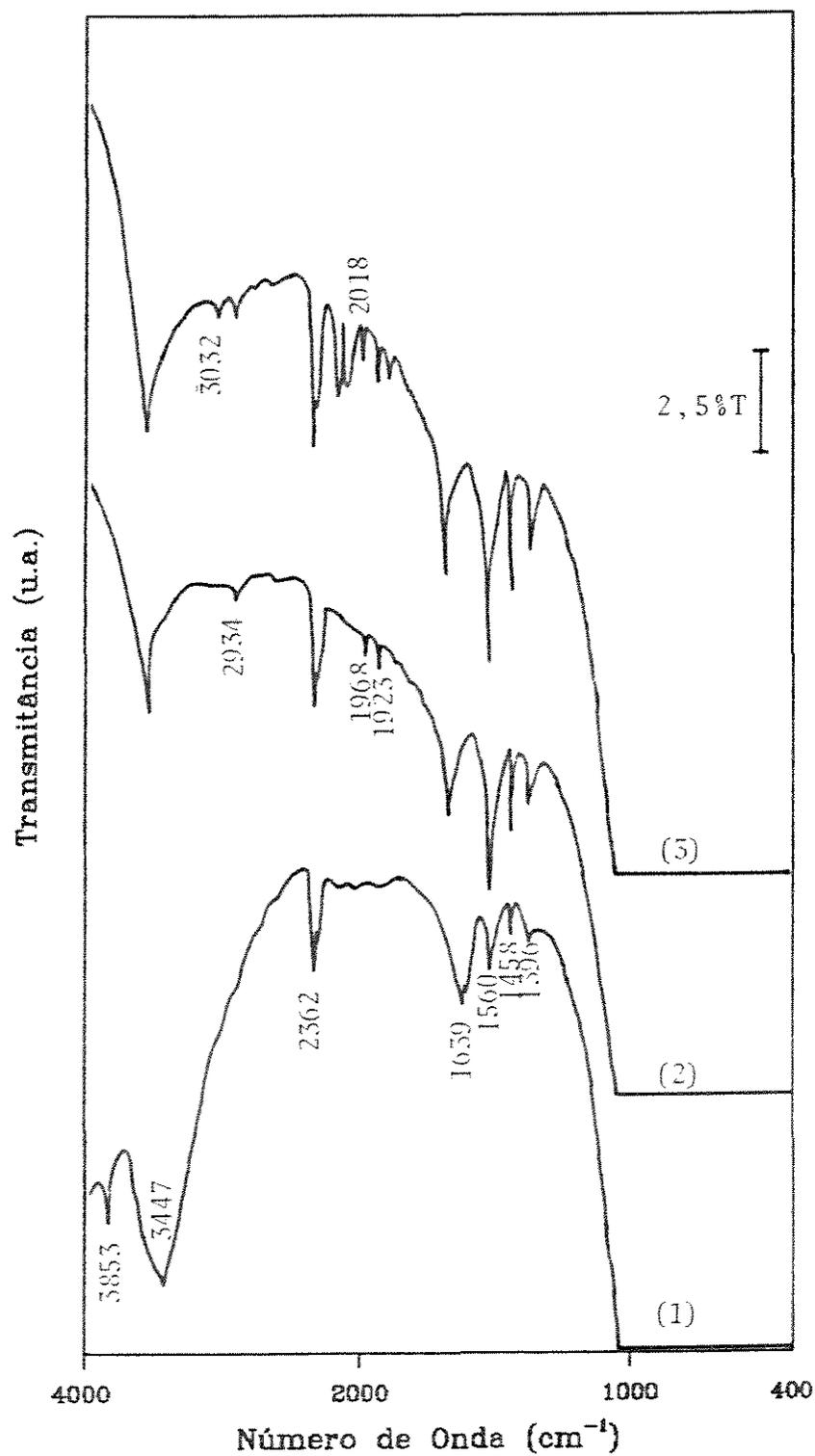


Fig. II.14 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd/Al₂O₃, CALCINADO

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/N₂ , A 423 K (150°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

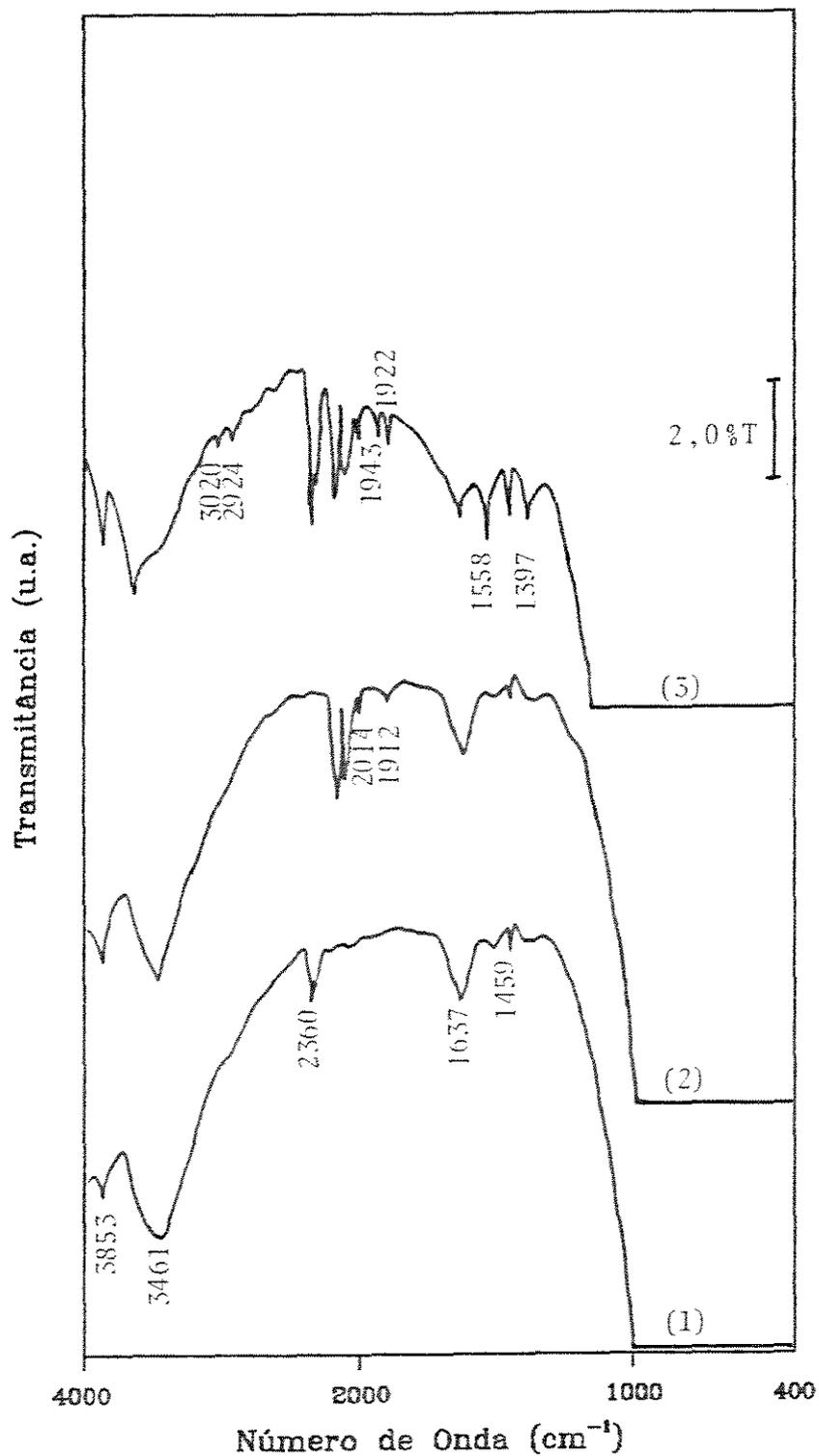


Fig. II.15 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd/Al₂O₃, REDUZIDO A 573 K (300°C), POR 1h, NO REATOR DE AÇO.

- CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

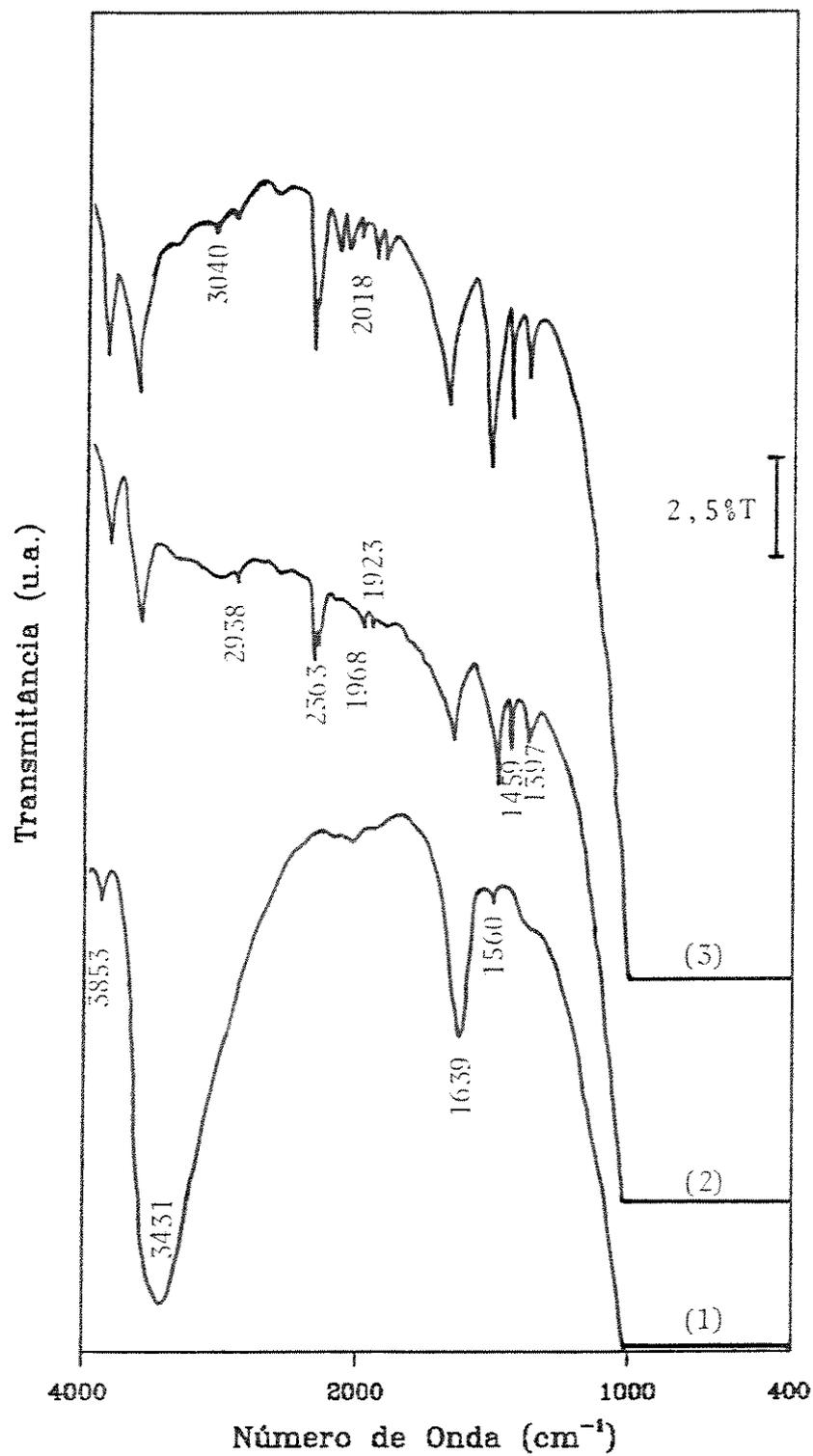


Fig. II.16 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd-1% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,
CALCINADO

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30 °C)
 CURVA 2 - SOB H_2/N_2 , A 423 K (150 °C)
 CURVA 3 - SOB H_2/CO , A 423 K (150 °C)

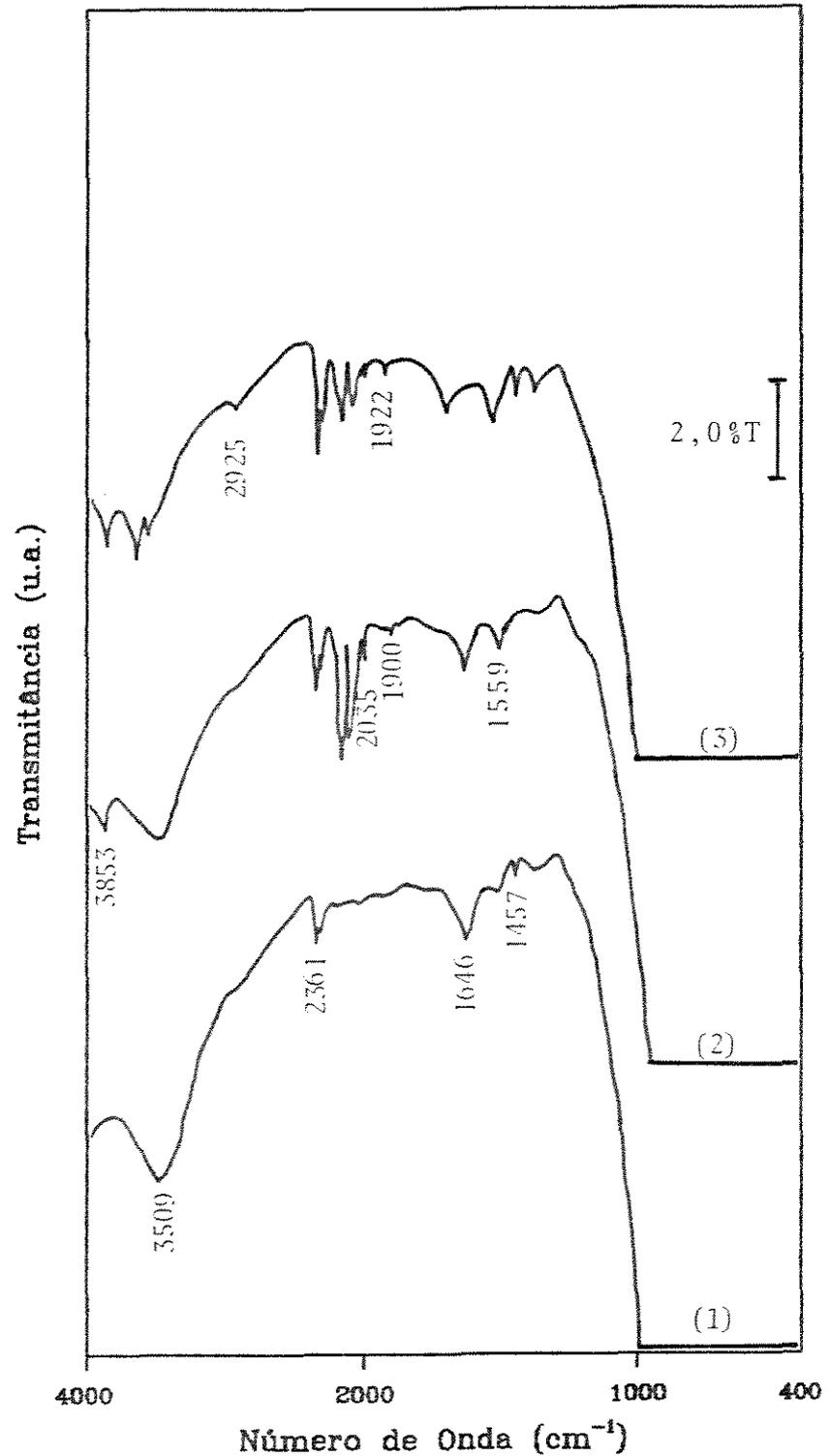


Fig. II.17 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ ,
 REDUZIDO, A 573 K (300°C),
 POR 1h, NO REATOR DE AÇO.

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

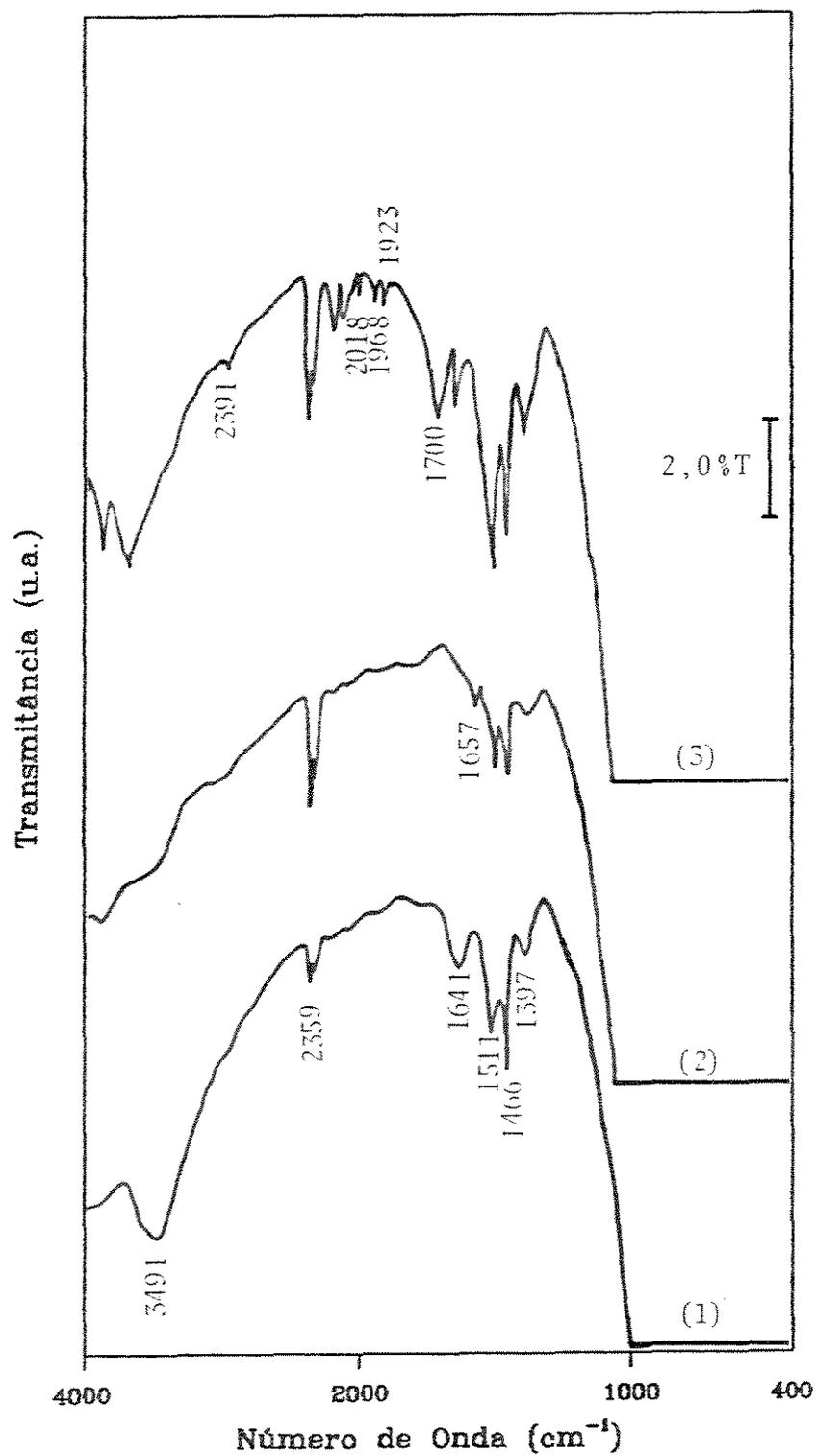


Fig. II.18 - ESPECTRO DE I.R. : 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃,
CALCINADO

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/N₂ , A 423 K (150°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

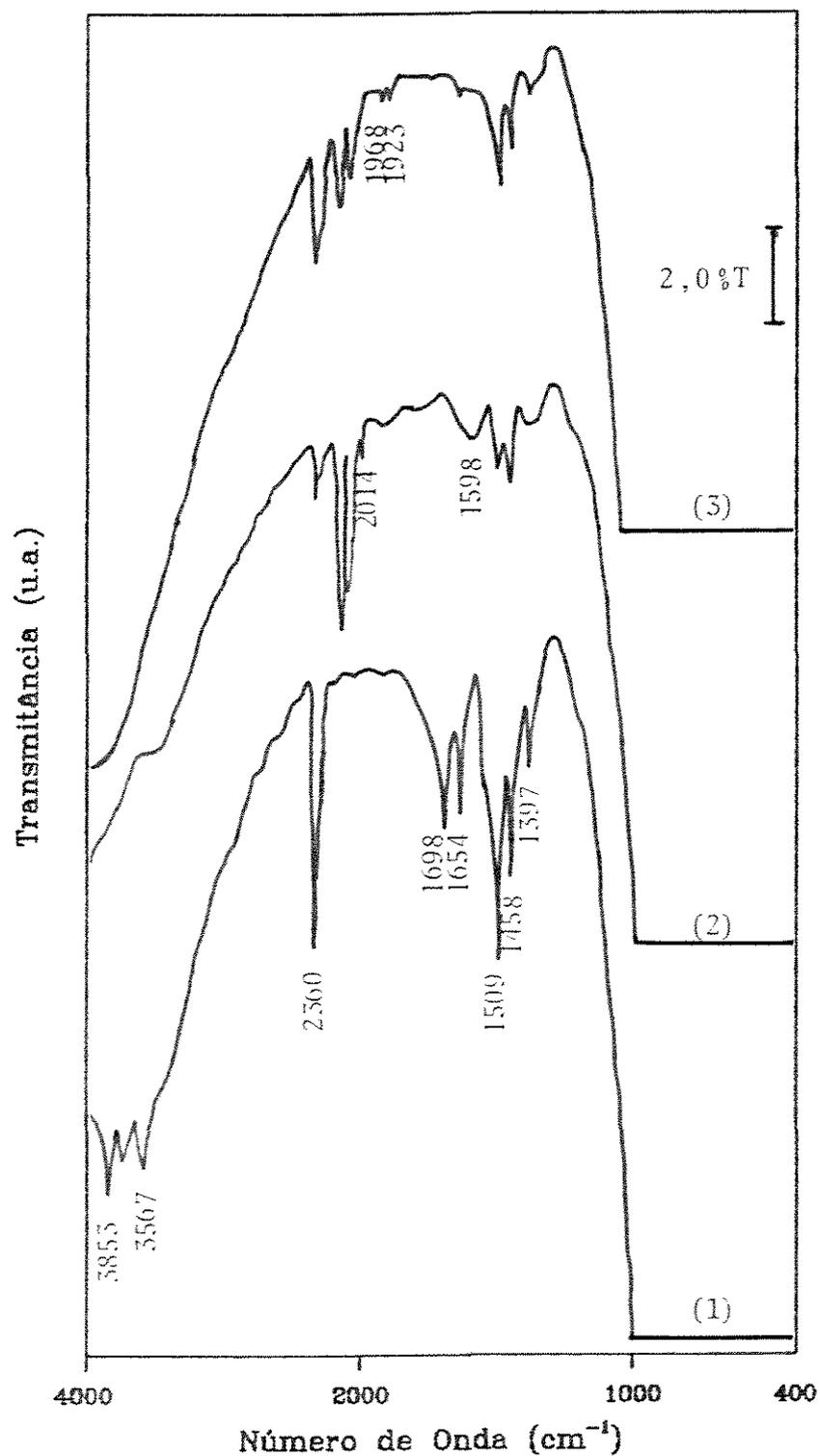


Fig. II.19 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃,
REDUZIDO, A 573 K (300°C),
POR 1h, NO REATOR DE AÇO.

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

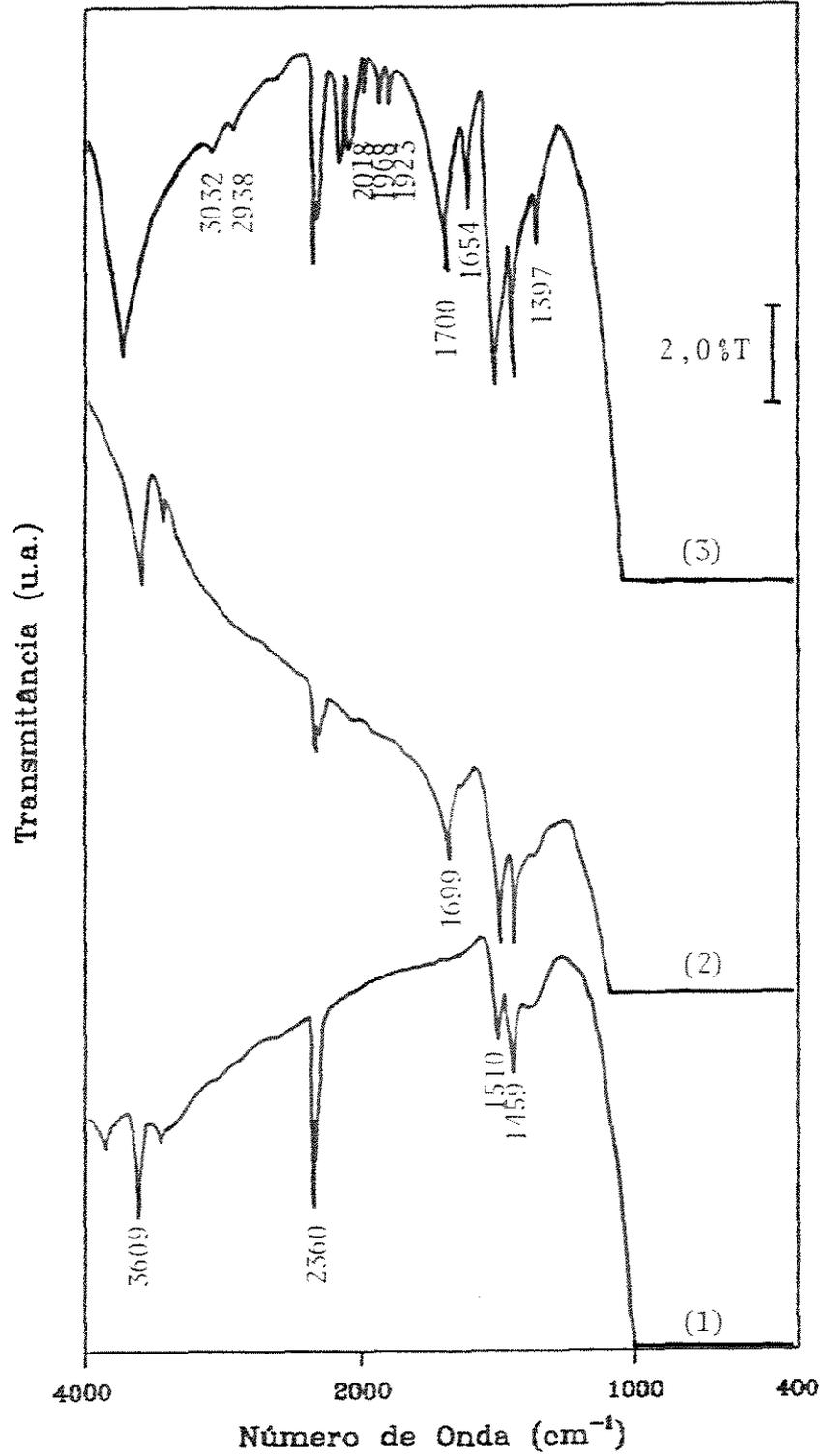


Fig. II.20 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd/La₂O₃, CALCINADO

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/N₂ , A 423 K (150°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

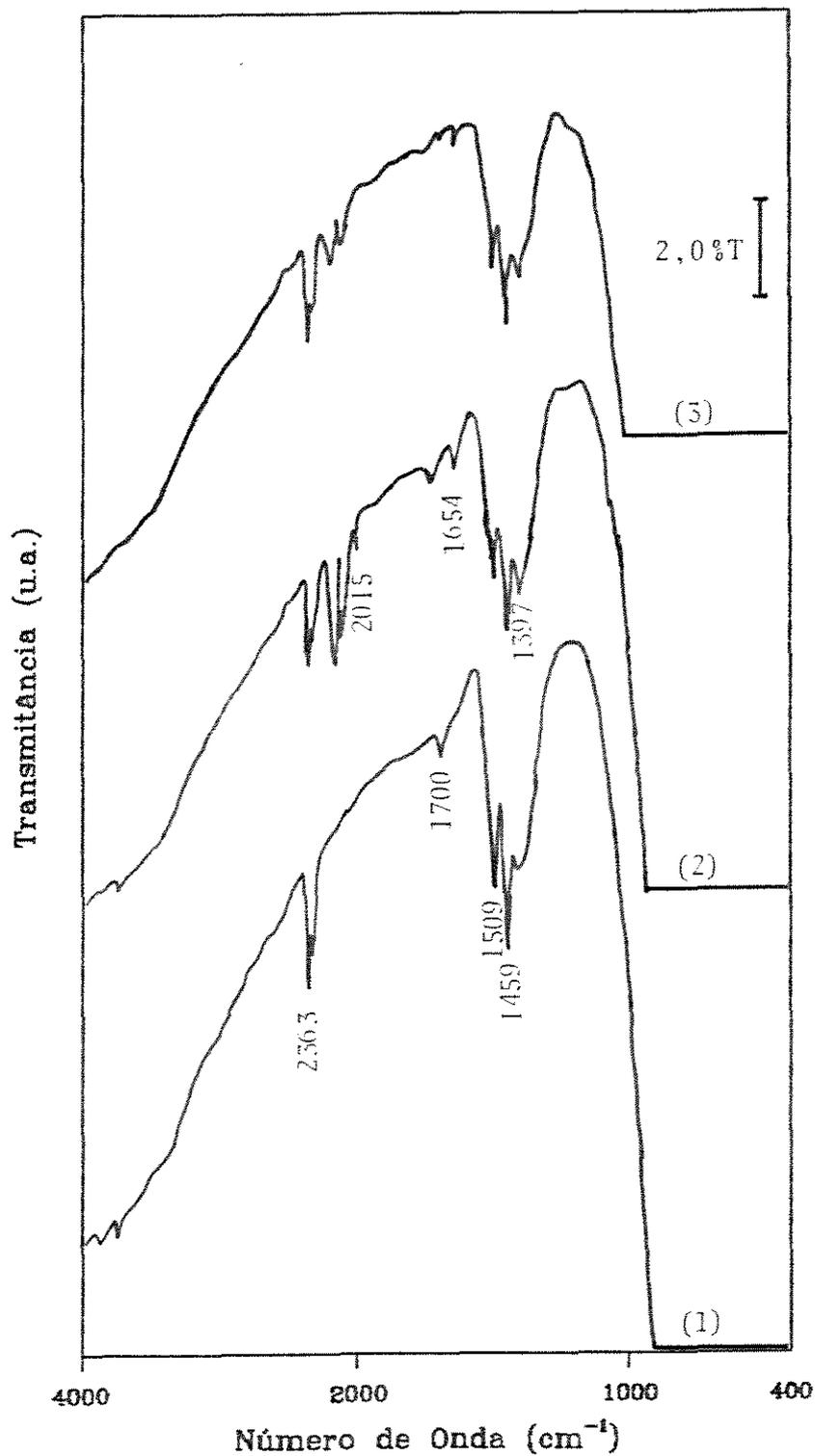


Fig. II.21 - ESPECTRO DE I. R. : 5% Pd/La₂O₃ , REDUZIDO A 573 K (300°C), POR 1h, NO REATOR DE AÇO.

CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H₂/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 3 - SOB H₂/CO , A 423 K (150°C)

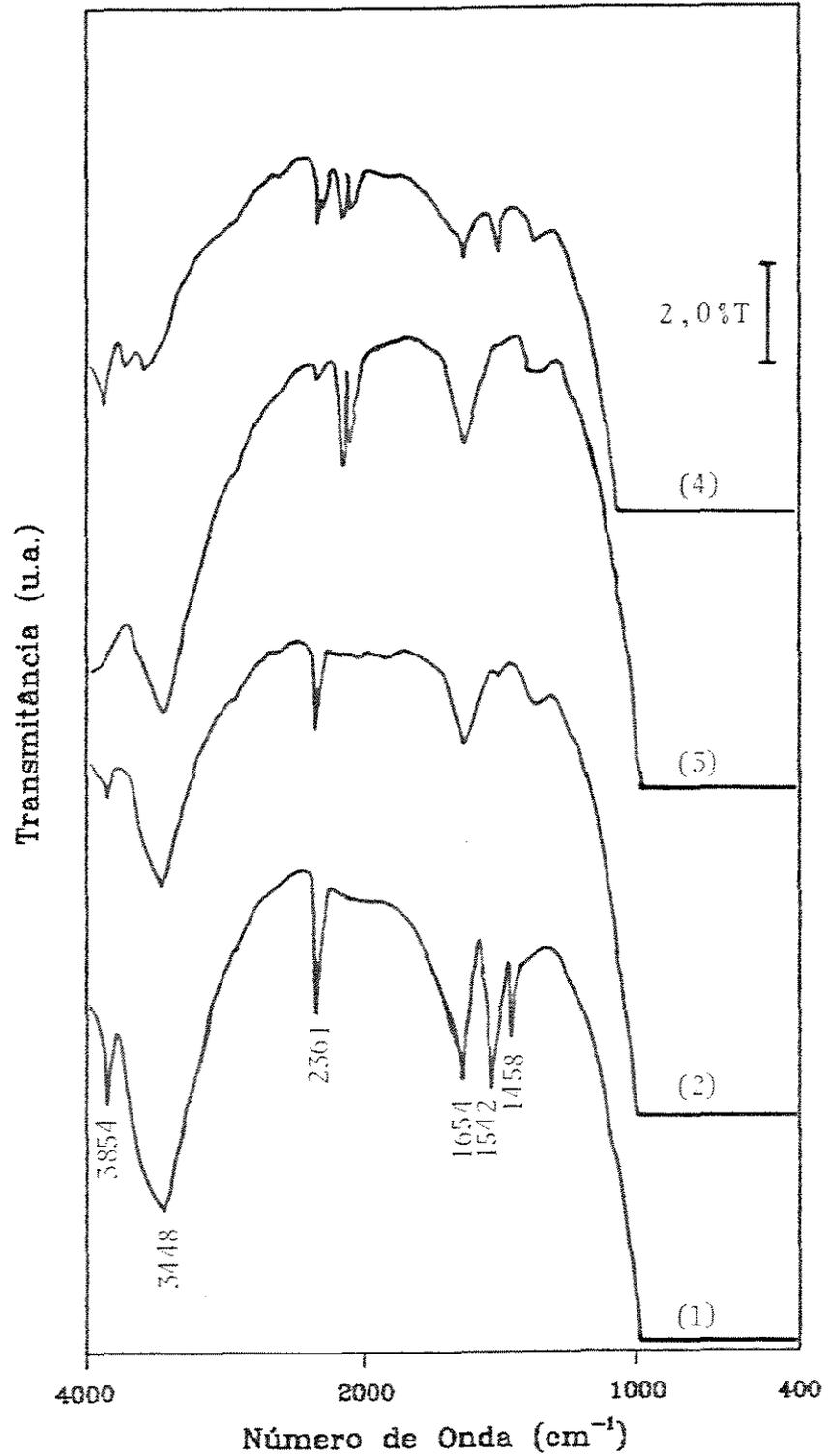


Fig. II.22 - ESPECTRO DE I. R. : Al_2O_3

- CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H_2/N_2 , A 423 K (150°C)
 CURVA 3 - SOB H_2/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 4 - SOB H_2/CO , A 423 K (150°C)

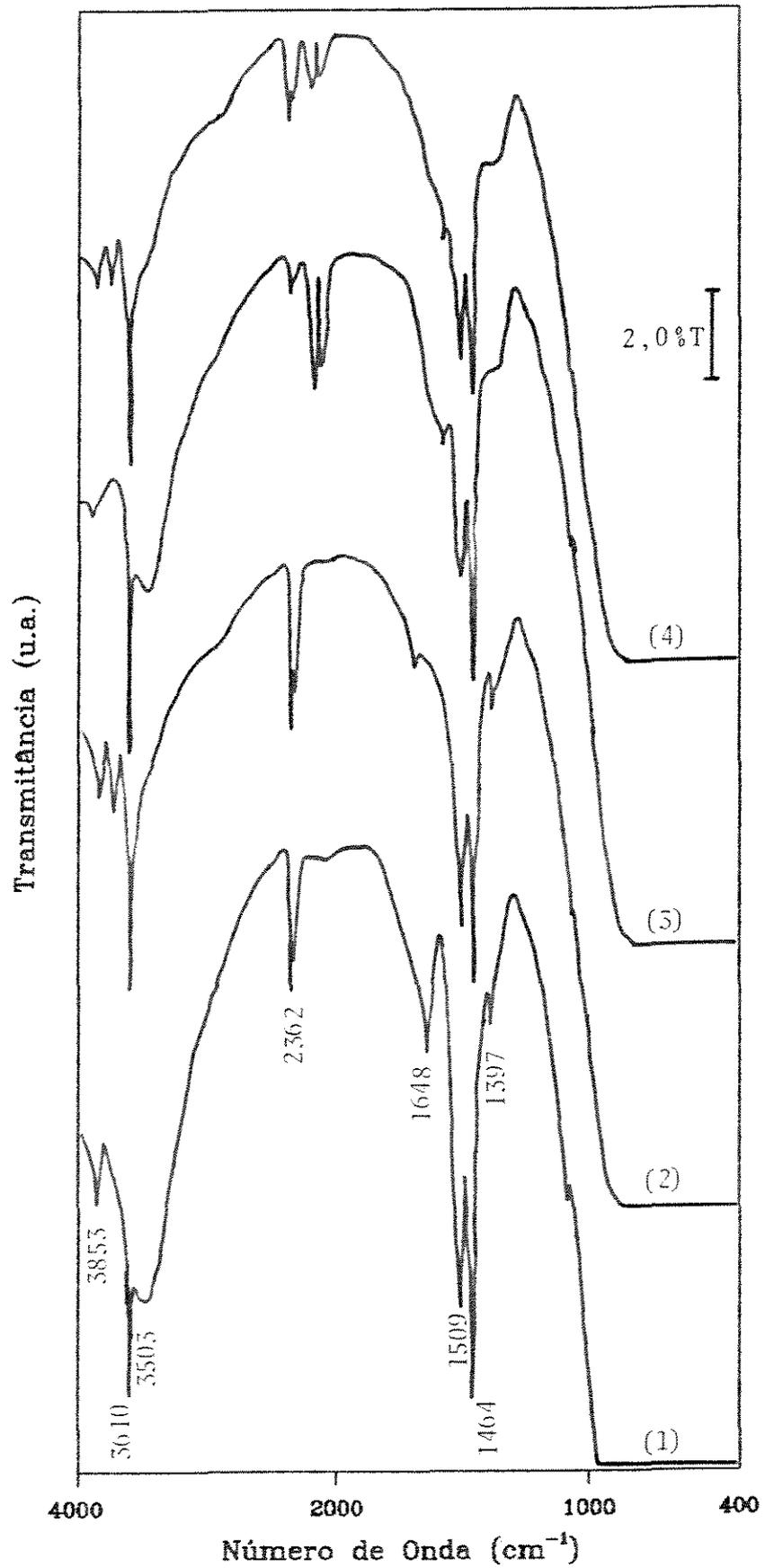


Fig. II.23 - ESPECTRO DE I. R. : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

- CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30 °C)
- CURVA 2 - SOB H_2/N_2 , A 423 K (150 °C)
- CURVA 3 - SOB H_2/CO , A 303 K (30 °C)
- CURVA 4 - SOB H_2/CO , A 423 K (150 °C)

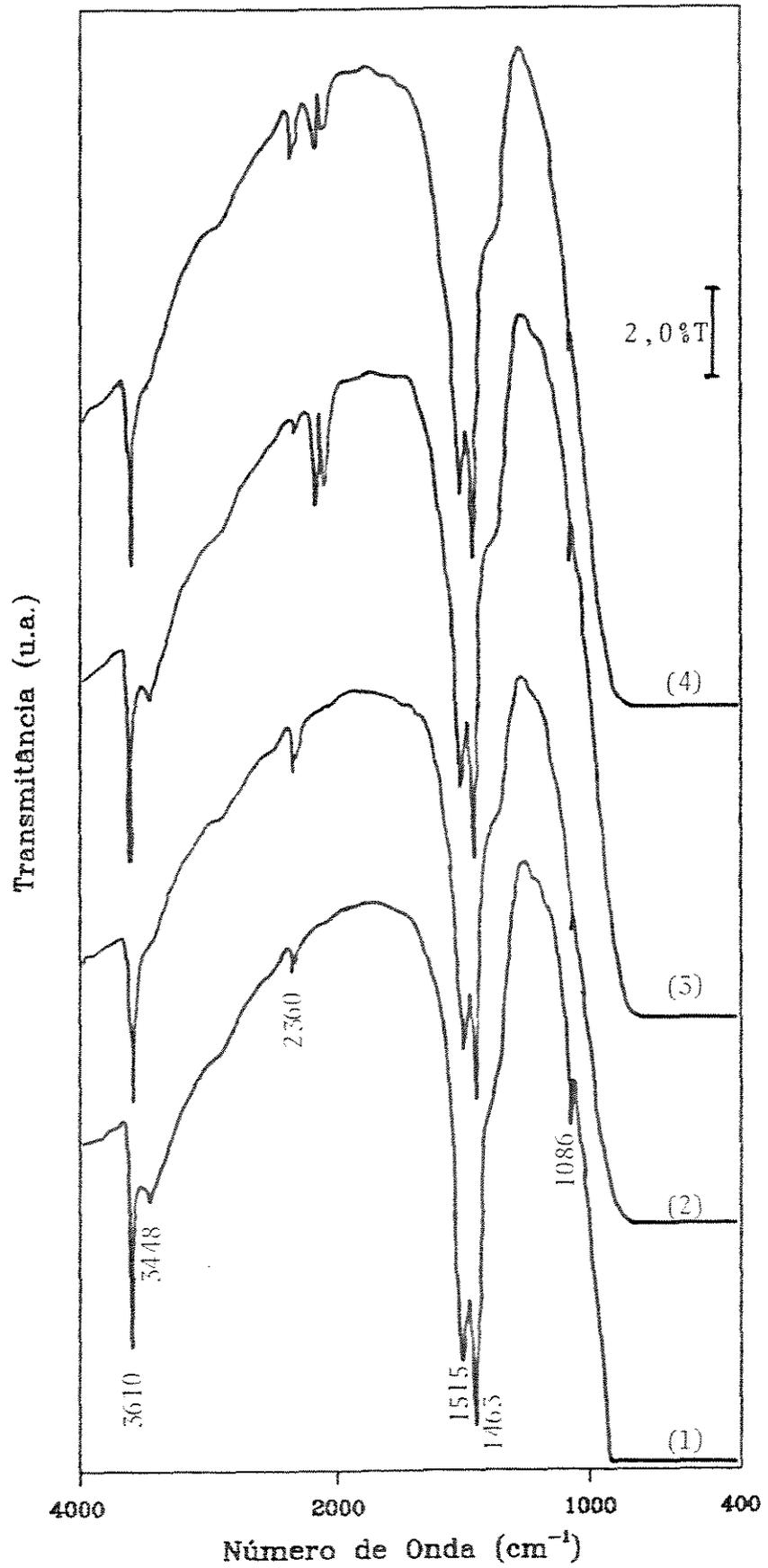


Fig. II.24 - ESPECTRO DE I. R. : La_2O_3

- CURVA 1 - SEM GÁS , A 303 K (30°C)
 CURVA 2 - SOB H_2/N_2 , A 423 K (150°C)
 CURVA 3 - SOB H_2/CO , A 303 K (30°C)
 CURVA 4 - SOB H_2/CO , A 423 K (150°C)

Nos espectros dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, observa-se, para as amostras calcinadas, na ausência de gás, picos na região entre 3400 e 3900 cm⁻¹, que podem ser atribuídos à presença de grupos hidróxido. Os picos a 1458 e 1639 cm⁻¹ são devidos à presença de carbonatos adsorvidos, enquanto os picos a 1396 e 1560 cm⁻¹ devem-se a íons formato e espécies metóxi, advindos da interação entre o catalisador e o CO₂ da atmosfera. O pico a 2362 cm⁻¹ é devido à presença de CO₂. Após o tratamento com H₂/N₂ à temperatura de 423 K (150°C), verifica-se uma diminuição nos picos devidos aos grupos hidróxido, e o aparecimento de um outro pico devido aos íons formatos, a 2934 cm⁻¹. São observados também pequenos picos de CO adsorvido, a 1968 e 1923 cm⁻¹. O tratamento com CO/H₂ a 423 K (150°C) provoca o aparecimento do pico de CO adsorvido de forma linear a 2018 cm⁻¹, além de favorecer o aumento dos picos de íons formato e espécies metóxi. Observa-se ainda um outro pico, a 3032 cm⁻¹ para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃, e a 3040 cm⁻¹ para o catalisador de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, atribuível a uma pequena formação de CH₄.

Nos espectros para as amostras de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, reduzidas a 573 K (300°C) por 1h, no reator de aço, não há os picos devidos aos íons formatos, e os picos dos carbonatos são bastante pequenos, na ausência de CO/H₂. Após a passagem de CO/H₂, surgem, já à temperatura ambiente, pequenos picos de CO adsorvido entre 1900 e 2050 cm⁻¹. Ao aumentar-se a temperatura, durante a passagem de CO/H₂, é possível verificar-se uma diferença entre os espectros dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃. Para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃, observa-se um aumento nos picos de CO adsorvido e o aparecimento de picos de íons formato e espécies metóxi, além de um pico devido à formação de CH₄, a 3020 cm⁻¹. Enquanto isso, no catalisador de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, não há alteração nos picos de CO adsorvido, e aqueles devidos aos íons formato

são bastante pequenos, não se observando também, a formação de CH_4 . Vale ainda observar que, para ambos os catalisadores, as bandas devidas aos grupos hidróxido são bem menos intensas nestas amostras do que naquelas anteriores, que haviam sido apenas calcinadas.

O espectro de I.R. da amostra calcinada do catalisador de 5% Pd/La₂O₃, aponta a existência de carbonatos unidentados, com picos a 1459 e 1510 cm^{-1} . Além disso, observa-se picos de CO₂ (2360 cm^{-1}) e grupos hidróxido (3400 a 3700 cm^{-1}). O tratamento térmico a 423K (150°C) com H₂/N₂, provoca o aparecimento de um pico largo entre 1580 e 1750 cm^{-1} , devido à presença de H₂O fisicamente adsorvida, formada durante a redução do catalisador. Ao submeter-se esta amostra à passagem de CO/H₂ a 423 K (150°C), verifica-se que há adsorção de CO, com picos a 2018, 1968 e 1923 cm^{-1} , além dos picos de íons formato e espécies metóxi (1397, 1654 e 2938 cm^{-1}), e do pico correspondente ao CH_4 , em 3032 cm^{-1} .

A amostra de 5% Pd/La₂O₃ reduzida a 573 K (300°C) por 1h, no reator de aço, demonstra uma sensível diminuição nos picos devidos aos grupos hidróxido e à H₂O. São observados picos a 1459 e 1509 cm^{-1} , devidos aos carbonatos presentes, e a 1397 e 1654 cm^{-1} , correspondentes aos íons formato. Verifica-se ainda que há uma inibição quase total da adsorção de CO, e que não há formação de CH_4 .

Os espectros das amostras de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ não apresentam nenhum pico diferente daqueles observados para os outros catalisadores. No que diz respeito à adsorção de CO, apresenta um comportamento bem mais próximo daquele do catalisador de 5% Pd/La₂O₃.

Os espectros dos suportes não apresentaram nenhum pico adicional àqueles observados nos espectros dos catalisadores. Demonstraram, apenas, que os picos devidos aos grupos hidróxido e aos carbonatos, observados nos espectros dos catalisadores, são devidos aos seus

respectivos suportes. É válido, porém, ressaltar que, analisando-se os espectros de I.R. do suporte, La_2O_3 , observa-se a presença tanto de La_2O_3 como de $\text{La}(\text{OH})_3$, sendo este último identificado pela presença de picos a $3600\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$, característicos de grupos hidróxido. Ao comparar-se estes espectros, com aqueles obtidos para o 5% $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$, verifica-se, através da diminuição dos picos a $3600\text{-}3610\text{ cm}^{-1}$, e entre 1580 e 1750 cm^{-1} , nos espectros do 5% $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ em relação aos do La_2O_3 , que as alterações estruturais, de liberação de H_2O fisicamente adsorvida e de passagem de $\text{La}(\text{OH})_3$ para La_2O_3 , praticamente se completaram durante as etapas de secagem, calcinação e redução do catalisador.

II.3.6 - CARACTERIZAÇÃO VIA X.P.S. (ESPECTROSCOPIA DE FÓTON-ELÉTRONS DE RAIOS-X)

A espectroscopia de fóton-elétrons de raios-X, X.P.S., também conhecida como E.S.C.A. (espectroscopia de elétrons para análise química), é uma técnica que permite analisar os estados químicos dos elementos presentes nas camadas mais superficiais de um material sólido, fornecendo dados estruturais precisos, em termos de estados de oxidação e densidades de cargas atômicas. Toda esta potencialidade tem incrementado o uso desta técnica na caracterização de catalisadores.

Dentre as informações que podem ser obtidas através do método de X.P.S., podem ser destacadas, como de maior interesse para a caracterização de catalisadores, não só aquelas a respeito dos estados de oxidação das espécies presentes, mas também sobre a existência de interação metal-suporte, a distribuição das espécies ativas sobre o suporte, a dispersão metálica e a desativação do catalisador.

O método consiste, basicamente, no bombardeamento de uma amostra do material por fótons monocromáticos. Esta fóton-emissão provoca a expulsão de

elétrons das camadas atômicas nas quais o potencial de ionização, ou energia de ligação, seja inferior à energia do fóton emitido. A fóton-ionização ocorre, então, de acordo com a seguinte equação :



O elétron expelido da amostra, representado na Equação (II.11) por e^- , possui uma determinada energia cinética. A diferença entre a energia do fóton emitido e a energia cinética do elétron expelido da amostra é igual à energia de ligação do nível eletrônico ao qual pertencia este elétron. O valor desta energia de ligação fornece um meio de identificar o átomo ao qual pertencia o elétron expelido, sendo ainda particularmente sensível ao meio químico em que este se encontra.

As fontes normalmente usadas para a fóton-emissão são : $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV) ou $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV). A calibração dos sinais é geralmente feita com relação ao nível $1s$ do átomo de carbono ($\text{C } 1s$), que é uma substância frequentemente presente na forma de contaminante, e cuja energia de ligação é de 284,9 eV. Neste trabalho, utilizou-se esta referência.

A extrema sensibilidade superficial do método de X.P.S. é devida ao fato de que elétrons cuja energia cinética seja inferior a 1500 eV, somente conseguem escapar numa faixa até 20 Å da superfície. De fato, a intensidade dos elétrons expulsos a partir das primeiras camadas atômicas é alta, mas esta intensidade cai exponencialmente até que se atinja um limite em torno de 10 nm . Isto faz com que uma parcela em torno de 20% da intensidade do sinal medido seja proveniente da camada atômica mais superficial da amostra.

A concentração relativa dos átomos superficiais é determinada pela intensidade do sinal específico do átomo investigado. Entretanto, não é possível fazer uma análise quantitativa, em virtude da complexa gama de

fatores que afetam a intensidade do sinal, tais como o número atômico e o estado químico do átomo, a rugosidade da superfície, contaminações, etc. .

Neste trabalho, o método de X.P.S. foi aplicado a amostras de todos os catalisadores calcinados, e aos suportes utilizados. Os testes foram realizados pelo Laboratório de Física de Superfície/Instituto de Física/UNICAMP. As especificações do espectrômetro utilizado encontram-se no Apêndice I.

Os resultados da aplicação do método de X.P.S. permitiram obter as energias de ligação das espécies químicas presentes em cada amostra, e as razões atômicas entre os diversos elementos químicos, estando resumidas na Tabela II.5 e nas Figuras II.25 a II.31 .

TABELA II.5
ENERGIAS DE LIGAÇÃO E RAZÕES ATÔMICAS POR X. P. S.

Energias de Ligação ($\pm 0,3$ eV)	5% Pd/Al ₂ O ₃	5% Pd-1% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
La 3d _{3/2}	-----	-----
La 3d _{5/2}	-----	-----
Pd 3d _{3/2}	341,6	-----
Pd 3d _{5/2}	336,3	336,0
O 1s	531,5	531,5
Al 2p	74,4	74,4
C 1s	288,3	287,9
Razões Atômicas ($\pm 20\%$)	5% Pd/Al ₂ O ₃	5% Pd-1% La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
O / La	-----	-----
O / Al	1,77	1,61
La / Al	-----	-----
Pd / Al	0,027	0,026
Pd / La	-----	-----

TABELA II.5 (CONTINUAÇÃO)
 ENERGIAS DE LIGAÇÃO E RAZÕES ATÔMICAS POR X. P. S.

Energias de Ligação ($\pm 0,3$ eV)	5% Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	5% Pd/La ₂ O ₃	
La 3d3/2	838,9	839,1	
La 3d5/2	835,4	835,6	
Pd 3d3/2	-----	343,3	
Pd 3d5/2	337,6	338,0	
O 1s	531,4	531,8	
Al 2p	74,0	-----	
C 1s	288,9	282,6	
Razões Atômicas ($\pm 20\%$)	5% Pd/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	5% Pd/La ₂ O ₃	
O / La	-----	2,68	
O / Al	5,18	-----	
La / Al	1,27	-----	
Pd / Al	0,23	-----	
Pd / La	0,18	0,095	
Energias de Ligação ($\pm 0,3$ eV)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	La ₂ O ₃
La 3d3/2	-----	839,5	838,6
La 3d5/2	-----	835,9	835,2
O 1s	531,3	531,5	531,3
Al 2p	74,5	74,4	-----
C 1s	288,2	289,9	289,2
Razões Atômicas ($\pm 20\%$)	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	La ₂ O ₃
O / La	-----	7,67	4,09
O / Al	1,57	1,50	-----
La / Al	-----	0,20	-----

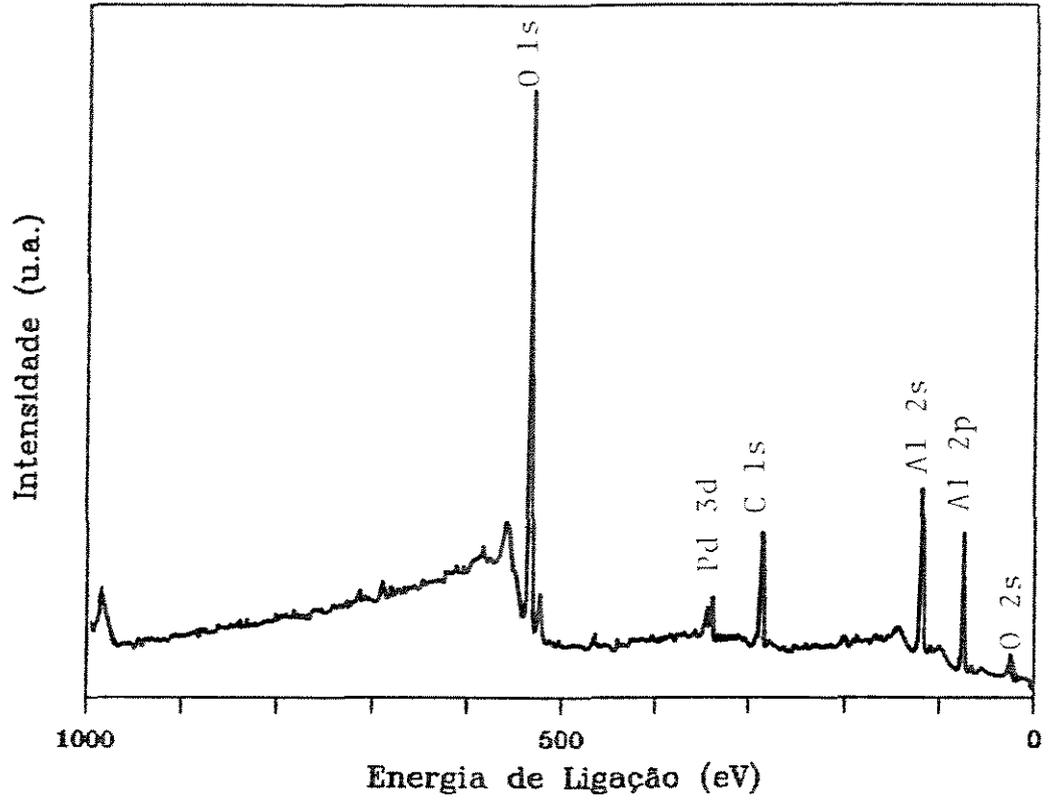


Fig. II.25 - ESPECTRO DE X.P.S. : 5% Pd/Al₂O₃

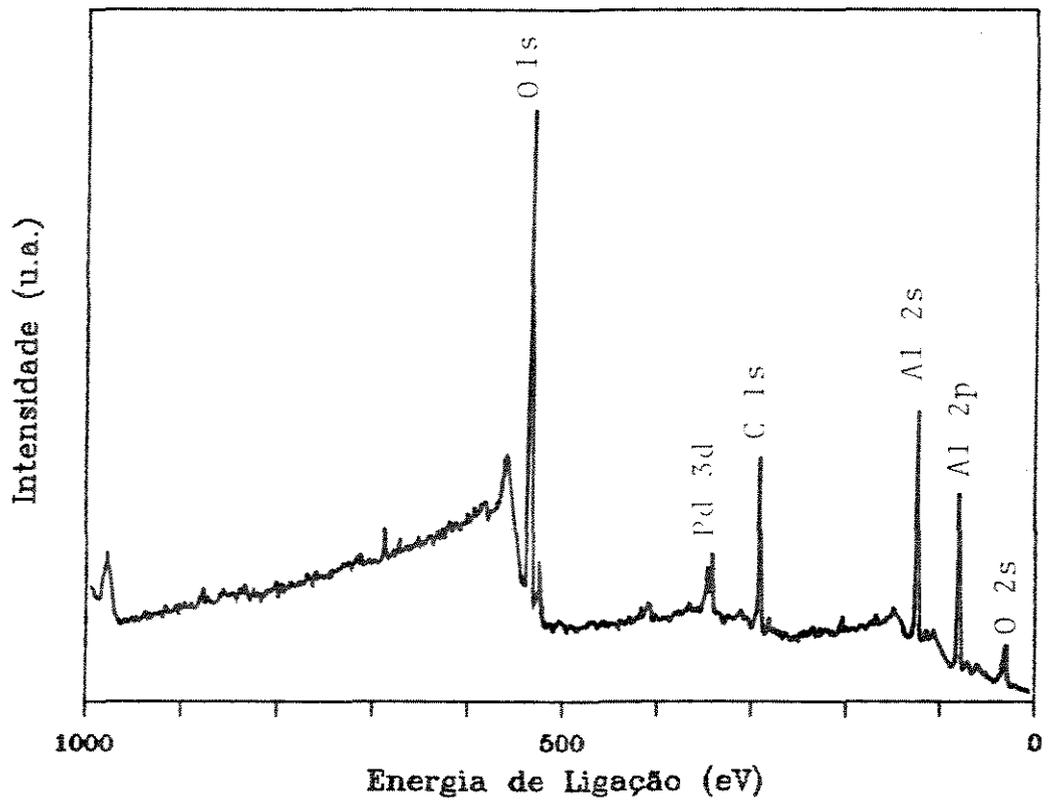


Fig. II.26 - ESPECTRO DE X.P.S. : 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃

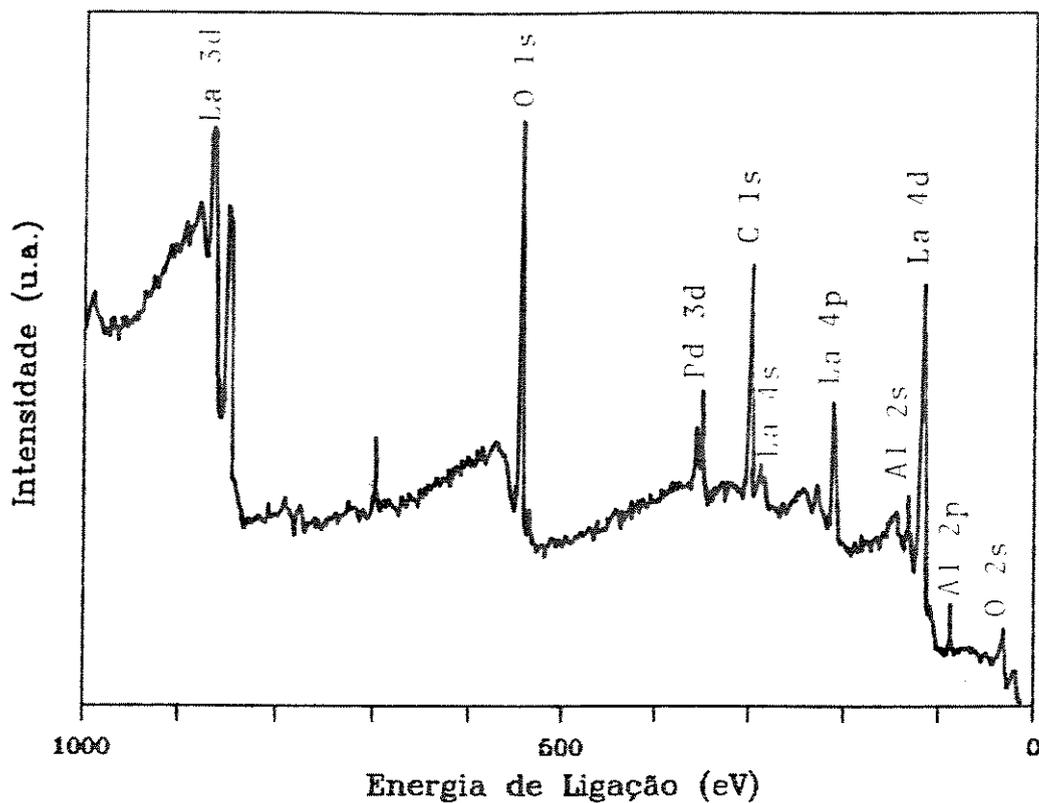


Fig. II.27 - ESPECTRO DE X. P. S. : 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3

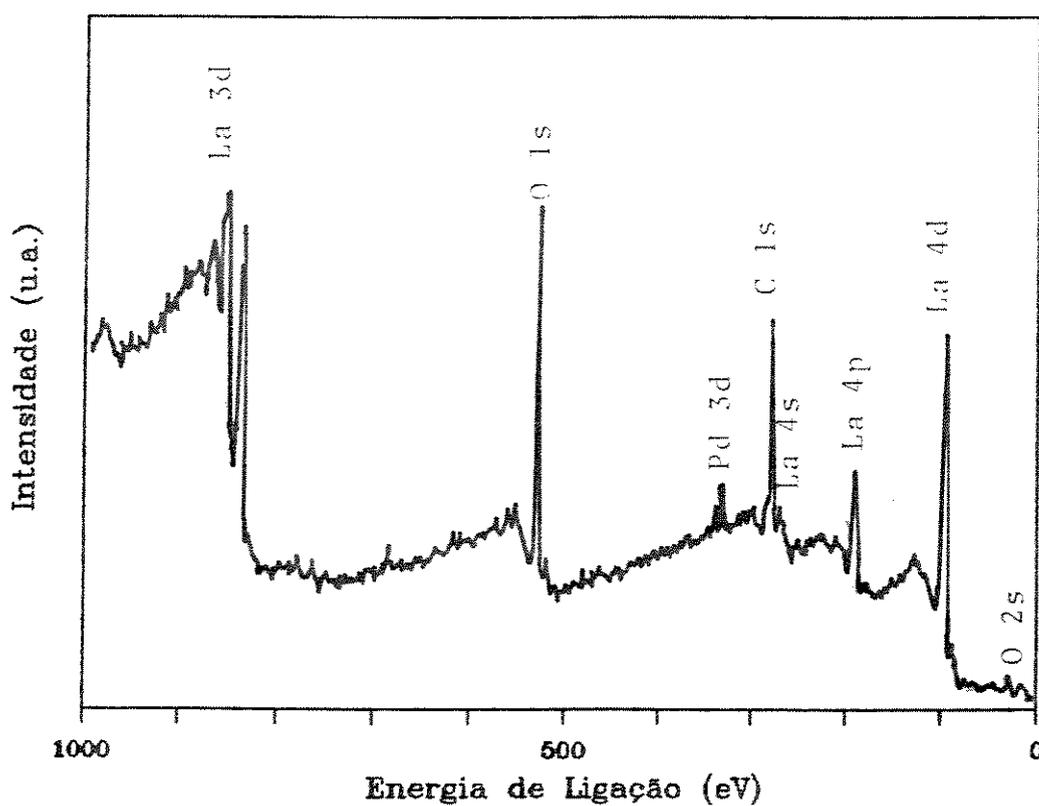


Fig. II.28 - ESPECTRO DE X. P. S. : 5% Pd/ La_2O_3

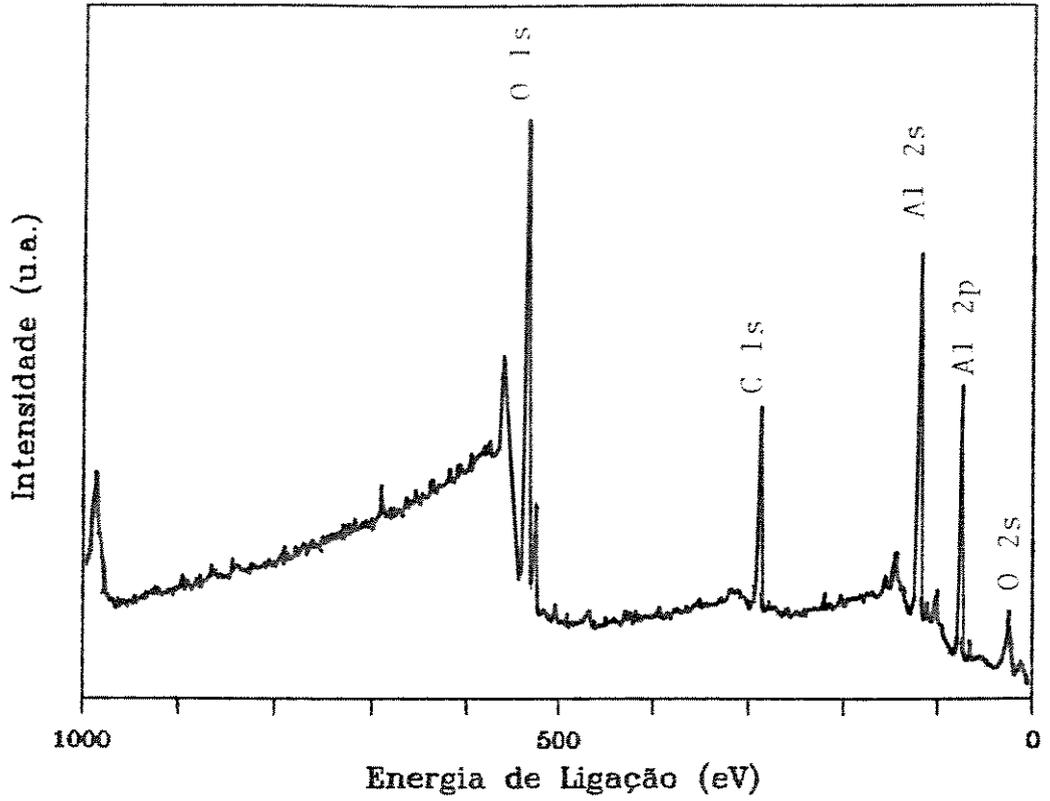


Fig. II.29 - ESPECTRO DE X.P.S. : Al_2O_3

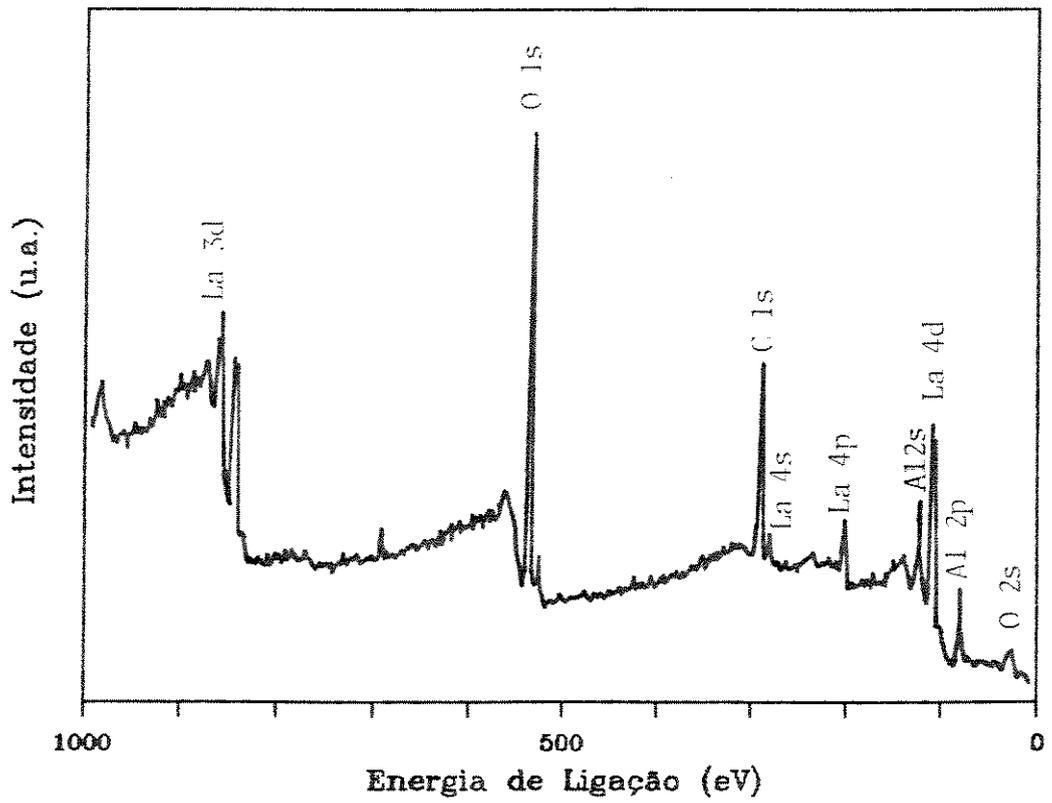


Fig. II.30 - ESPECTRO DE X.P.S. : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

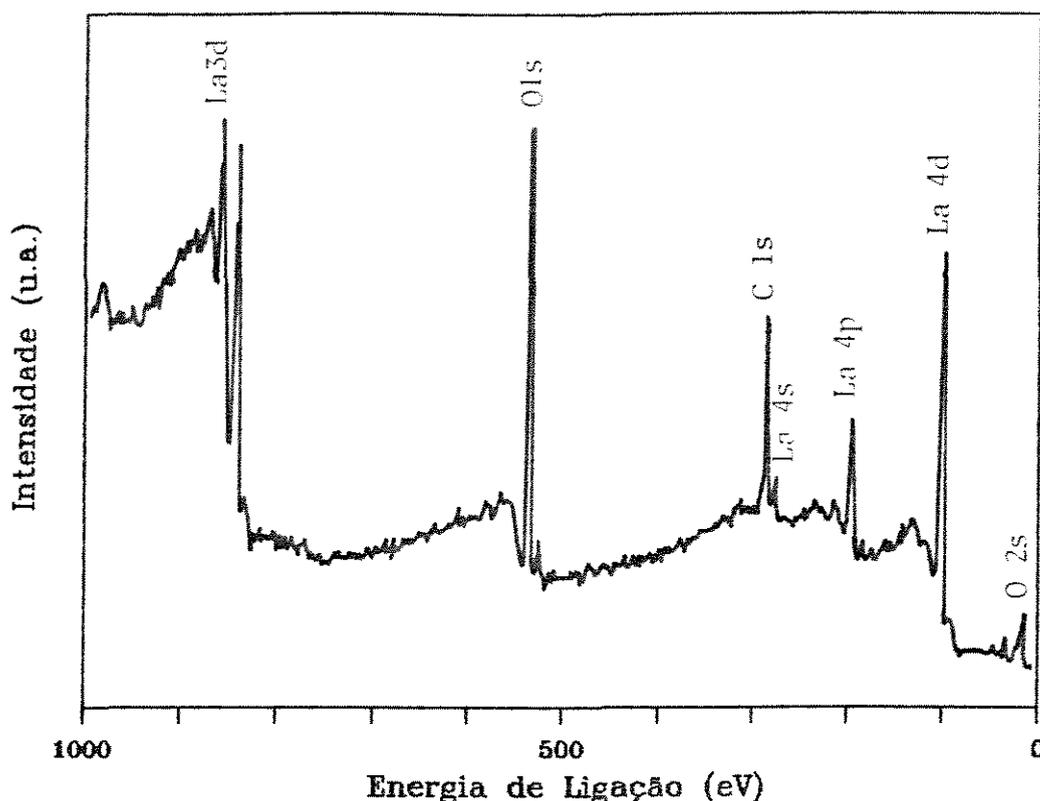


Fig. II.31 - ESPECTRO DE X.P.S. : La_2O_3

Destes resultados pode-se observar que as energias de ligação obtidas para o $\text{Pd}_{3d5/2}$ evidenciam alterações na estrutura eletrônica do Pd, provocadas pela presença do La em quantidade significativa, uma vez que para os catalisadores de 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ e 5% $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$ esta energia de ligação fica em 337,6 e 338 eV, respectivamente, enquanto que para os catalisadores de 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e 5% $\text{Pd-1\% La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtém-se valores em torno de 336 eV.

Pode-se também verificar que não há alterações significativas nas energias de ligação, tanto no caso do $\text{La}_{4d5/2}$, que se mantém em torno de $835,5 \pm 0,3$ eV., quanto no caso do Al_{2p} , que se mantém em torno de $74,2 \pm 0,3$ eV.

Quanto aos resultados obtidos em termos de razões atômicas, seria de se esperar que as razões Pd/La nos catalisadores de 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ e 5% $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$

fossem maiores que as razões Pd/Al nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, visto que há uma grande diferença nas áreas superficiais totais desses catalisadores. Entretanto, o fato da razão Pd/Al no catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ ser muito maior que esta mesma razão nos catalisadores de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ e 5% Pd/Al₂O₃, leva a crer que estes resultados também evidenciam uma melhor dispersão do Pd nos catalisadores de 5%Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5%Pd/La₂O₃ do que nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃.

Por fim, é válido observar que não foi observada a presença de Cl em qualquer das amostras dos catalisadores, comprovando que as etapas de secagem e calcinação dos mesmos foram capazes de eliminar praticamente todo o Cl existente, pelo menos a nível da superfície dos catalisadores.

II.3.7 - CARACTERIZAÇÃO VIA X.R.D. (DIFRAÇÃO DE RAIOS-X)

A difração de raios-X, X.R.D., é um método de caracterização que pode ser usado para obter informações a respeito da estrutura e da composição de materiais cristalinos. É possível, também, determinar o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O teor mínimo para a detecção é de aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos.

O método de X.R.D. fornece informações a respeito do volume da amostra, e não da superfície, uma vez que os fótons de raios-X, com uma energia de alguns keV, penetram nos sólidos a uma profundidade cerca de 3 ordens de grandeza maior que os fóton-elétrons ($\approx 1\mu\text{m}$).

A técnica de difração de raios-X parte do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, que podem atuar como centros de

difração, e que os raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica nos cristais.

Se supusermos que os átomos de um cristal estão arrançados em planos paralelos, separados por uma distância d , e que este cristal sofra a incidência de um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , segundo um ângulo θ , então, dependendo do valor de θ , poderá haver interferência construtiva ou destrutiva das ondas refletidas pelos planos de átomos. Na verdade, os átomos do cristal recebem a radiação incidente, e a reemitem em todas as direções. Em algumas dessas direções os feixes espalhados estarão completamente em fase, reforçando-se uns aos outros, enquanto nas demais direções os raios estarão fora de fase.

A relação que estabelece a condição essencial para que haja o fenômeno da difração foi formulada por W.L. Bragg, e é conhecida como Lei de Bragg, sendo dada por :

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.12})$$

onde, d = distância interplanar, (Å);
 θ = ângulo de incidência do feixe;
 n = número de comprimentos de onda;
 λ = comprimento de onda, (Å).

Deste modo, uma espécie química pode ser caracterizada pelas distâncias interplanares de sua estrutura cristalina.

Ao aplicar-se o método da difração de raios-X, faz-se a varredura de uma amostra do material, variando continuamente o ângulo de incidência do feixe de raios-X. Obtém-se então um difratograma, que mostra a intensidade do sinal refletido pela amostra versus o ângulo de incidência dos raios-X. Os picos observados correspondem

à combinação de ângulos de incidência com distâncias interplanares, para as quais houve interferência construtiva das ondas refletidas, aumentando a intensidade do sinal emitido.

A identificação das substâncias pode ser feita por diversos métodos, entre eles o de Hanawalt, que foi o método utilizado neste trabalho. No método de Hanawalt, cada substância é identificada pelas três distâncias interplanares que produzem picos mais intensos no seu difratograma. Assim, para cada substância existe uma ficha no arquivo ASTM, que contém suas distâncias interplanares, arranjadas de acordo com suas intensidades relativas.

O método de X.R.D. foi aplicado apenas aos catalisadores, tendo sido os testes realizados pelo Laboratório de Cristalografia/Instituto de Física/UNICAMP num difratômetro cujas especificações encontram-se no Apêndice I. Os difratogramas obtidos para cada um dos catalisadores encontram-se na Figura II.32 .

No difratograma do catalisador de 5% Pd/Al₂O₃ , verifica-se a ocorrência de apenas dois picos, enquanto no catalisador de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ não se observa nenhum pico, não tendo sido possível identificar qualquer substância presente, em ambos os casos. De acordo com o Laboratório de Cristalografia/I.F./UNICAMP, isto se deve ao fato da Al₂O₃ usada como suporte nestes catalisadores ser praticamente amorfa, com cristais de dimensões inferiores a 0,1 μ, que é o limite mínimo de detecção do aparelho utilizado.

Nos difratogramas dos catalisadores 5% Pd/La₂O₃ e 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃, observa-se a existência de picos, encontrando-se nas Tabelas II.6 e II.7 os resultados de ângulo de incidência, distância interplanar e intensidade relativa, para cada caso. A tentativa de identificação das espécies presentes foi então feita através do método de Hanawalt.

TABELA II.6

RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X : 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃

Ângulo de Incidência (θ)	Distância Interplanar, d (Å)	I/I _{MAX.} (%)
33,998	2,63464	100,00
30,762	2,90447	98,21
25,267	3,52167	96,43
11,240	7,86044	74,80
26,028	3,42050	57,94
44,060	2,05369	50,60
56,820	1,61897	46,43
40,414	2,22986	44,25
50,673	1,80027	32,94

TABELA II.7

RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X : 5% Pd/La₂O₃

Ângulo de Incidência (θ)	Distância Interplanar, d (Å)	I/I _{MAX.} (%)
28,073	3,17642	100,00
27,359	3,25759	77,66
15,706	5,63767	76,93
39,606	2,27324	72,70
25,262	3,52266	67,59
30,041	2,97184	67,59
30,706	2,90916	59,56
34,021	2,63299	53,58
26,124	3,40757	51,97
48,766	1,86602	51,39
55,422	1,65648	30,95
46,160	1,96945	30,07
47,236	1,92245	29,20
52,276	1,74851	29,20
42,455	2,12725	28,03
36,140	2,48350	26,42
50,000	1,82276	23,50

A análise dos resultados da difração de raios-X para os catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, não permitiu a identificação de qualquer composto contendo Pd. As distâncias interplanares parecem indicar a presença de diversos compostos contendo La. No catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃, observa-se a possível presença de LaOCl e de um composto carbonatado, presente de duas formas, quais sejam, o La₂O₂CO₃ e o La₂CO₅. Já no catalisador de 5% Pd/La₂O₃, verifica-se não só a presença destes compostos, mas também de La(OH)₃ e La₂O₃, este último com duas estruturas cristalinas diferentes. A impossibilidade de identificar tanto o La₂O₃ quanto o La(OH)₃ no catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ pode ser atribuída a uma maior dificuldade na formação dos cristais, devido à presença da Al₂O₃.

As fichas ASTM dos compostos identificados encontram-se no Apêndice VI, enquanto na Tabela II.9 estão as três distâncias interplanares mais importantes, e que servem para identificação inicial do composto.

TABELA II.9

DISTÂNCIAS INTERPLANARES MAIS IMPORTANTES DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X NOS CATALISADORES DE 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ E 5% Pd/La₂O₃

Compostos	Distâncias Interplanares (Å)		
	d ₁	d ₂	d ₃
LaOCl	2,64	3,54	2,91
La ₂ O ₂ CO ₃	2,94	3,44	2,04
La ₂ CO ₅	3,44	2,94	2,04
La ₂ O ₃ (I)	2,91	2,89	1,92
La ₂ O ₃ (II)	2,98	1,97	2,28
La(OH) ₃	2,28	1,87	3,19

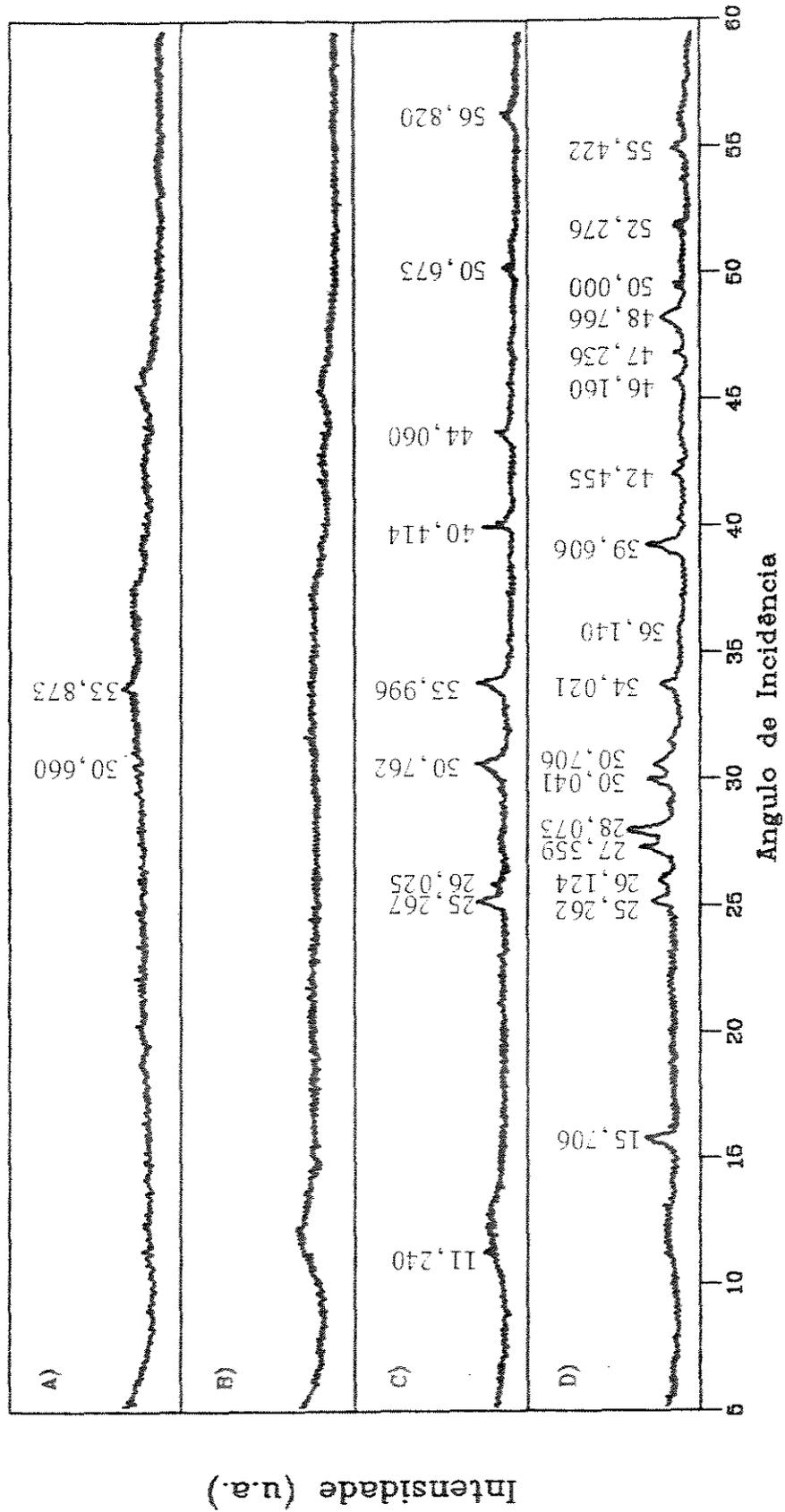


Fig. II.32 - DIFRATOGRAMAS PARA :

- A) 5% Pd/Al₂O₃ ;
- B) 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ ;
- C) 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ ;
- D) 5% Pd/La₂O₃ .

II.3.8 - OUTROS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Além dos métodos de caracterização até aqui analisados, existem outros, que são usualmente empregados em estudos de interações entre as espécies químicas de um catalisador metálico suportado. Entre estes podem ser incluídos os testes de Reação a Temperatura Programada, principalmente através do uso do CO como gás de reação, e a quimissorção de CO, ou ainda métodos espectroscópicos, como a Espectroscopia Raman e a LEED. Estes testes, porém, acrescentam informações que, apesar de importantes, são de natureza bastante parecida com aquelas analisadas nos itens anteriores deste trabalho.

As propriedades mais importantes de um catalisador são, em última análise, sua atividade e sua seletividade. A determinação da influência das interações entre as espécies químicas de um catalisador sobre estas propriedades, pode ser feita através de diversas reações químicas. Entre as reações utilizadas na avaliação da atividade de catalisadores de metais de transição, encontra-se a reação de hidrogenação do Etileno (C_2H_4). Esta reação tem sido bastante empregada, em virtude de ser facilmente conduzida a baixas temperaturas e à pressão atmosférica, e de não apresentar reações paralelas àquela de formação do Etano (C_2H_6).

Neste trabalho tentou-se fazer um estudo comparativo das atividades dos diversos catalisadores preparados, através da reação de hidrogenação do C_2H_4 , esperando-se obter uma menor atividade para os catalisadores contendo La_2O_3 , uma vez que a existência de interação metal-suporte deveria inibir a ação catalítica do metal nesta reação de hidrogenação, estruturalmente insensível.

Da literatura consultada (Babenkova et alii, 1988; Wu et alii, 1988; Zhvanetskii et alii, 1989) sobre a aplicação desta reação na caracterização de catalisadores de Pd, verificou-se que as condições de temperatura,

composição da mistura reacional, massa de catalisador e vazão total, mais empregadas para esta reação são as seguintes :

- 1) Temperatura - 183 K (-93°C) a 573 K (300°C);
- 2) Composição - Concentração de C_2H_4 entre 5% e 15% vol. da concentração de H_2 .
Às vezes os reagentes são diluídos num gás inerte;
- 3) Massa de Catalisador - Entre 0,1g e 1,0g;
- 4) Vazão Total - Entre 100 e 300 $cm^3/min.$

Além das condições acima, outros parâmetros normalmente encontrados em testes cinéticos envolvendo a hidrogenação de olefinas, são :

- a) Temperatura de Redução do Catalisador - Entre 473 K (200°C) e 773 K (500 °C);
- b) Tempo de Redução em H_2 puro - 2h a 3h;
- c) Coluna Cromatográfica - Porapak Q, operada entre 313 K (40°C) e 333 K (60°C), e uma vazão de gás de arraste entre 50 e 70 $cm^3/min.$

Neste trabalho tentou-se obter dados cinéticos para a reação de hidrogenação do C_2H_4 , à pressão atmosférica e temperatura ambiente, num reator de leito fixo, imerso num leito fluidizado de areia, que atuava como um banho termostático, que encontram-se esquematizados na Figura II.33 .

Como reagentes utilizou-se C_2H_4 e H_2 puros, e suas vazões foram determinadas através de dois medidores capilares de fluxo, similares àquele representado na Figura II.34 .

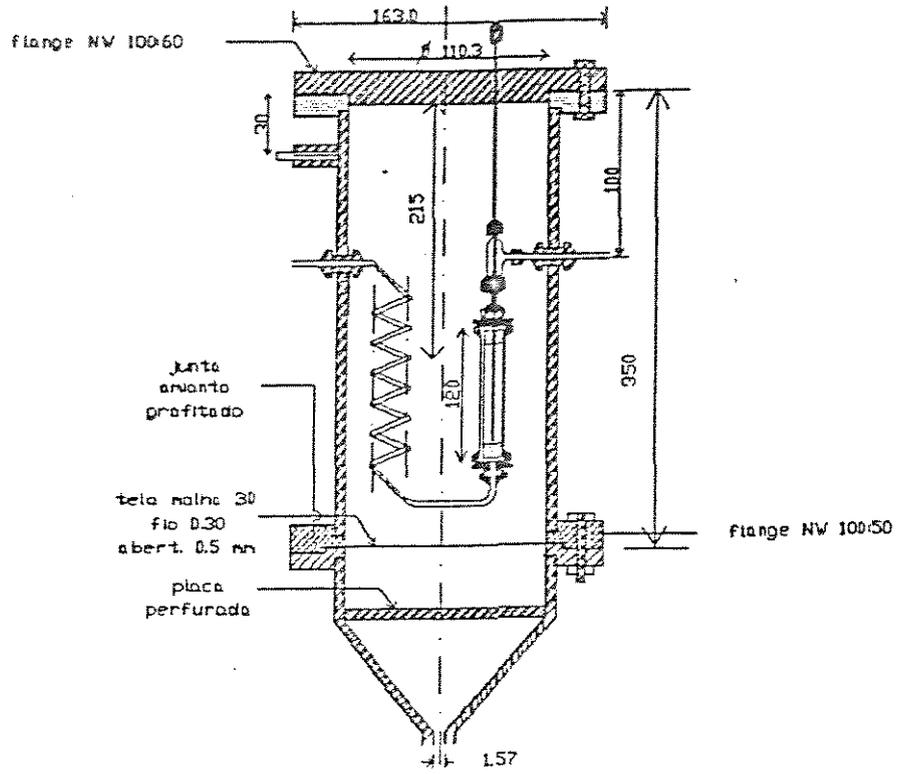


Fig. II.33 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR COM O BANHO TERMOSTÁTICO (LEITO FLUIDIZADO DE AREIA)

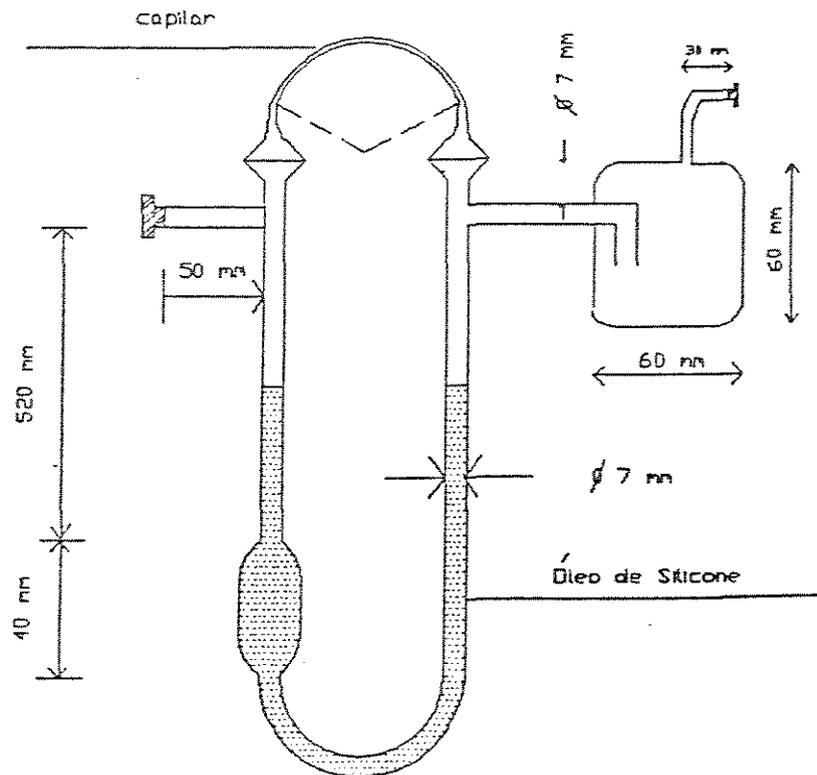


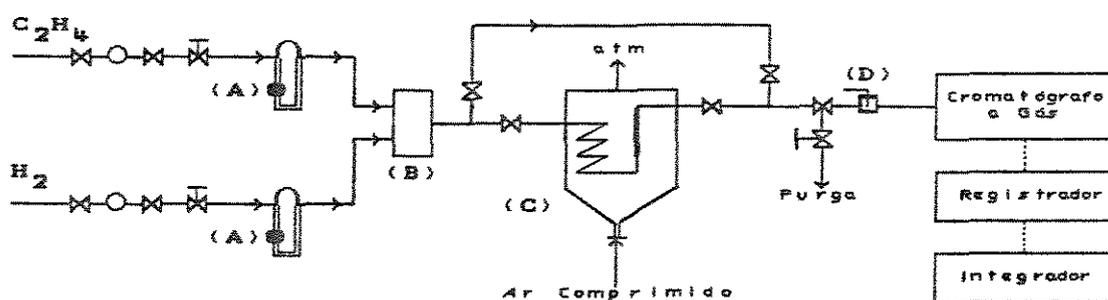
Fig. II.34 - ESQUEMA DO MEDIDOR CAPILAR DE VAZÃO

A análise dos gases efluentes do reator foi feita num cromatógrafo a gás, equipado com um detetor de condutividade térmica. A injeção dos gases para análise era feita através de uma válvula de amostragem de seis vias, com um *loop* de 1cm^3 de volume. Os resultados eram enviados para um registrador e um integrador eletrônico.

As condições de operação adotadas no cromatógrafo a gás foram as seguintes :

- 1) Gás de Arraste - Hélio (He);
- 2) Coluna Cromatográfica - Porapak Q;
- 3) Vazão de Gás de Arraste - $40\text{ cm}^3/\text{min}$;
- 4) Temperatura das Colunas - 305 K (32°C);
- 5) Temperatura do Detetor - 407 K (134°C).

Em virtude da elevada perda de carga adicionada ao sistema pelo *loop* da válvula de amostragem, durante o período em que os gases efluentes do reator passavam pelo mesmo, instalou-se uma válvula de desvio de fluxo a jusante do reator, juntamente com uma válvula agulha, a fim de simular a perda de carga do *loop*. Assim evitava-se que, durante a injeção de gás no cromatógrafo, houvesse uma desestabilização da vazão que passava pelo reator, uma vez que, nesta posição, os gases efluentes do reator não mais passavam pelo *loop*. Na Figura II.35 encontra-se um esquema geral da instalação utilizada.



- Legenda : (A) Medidores Capilares de Fluxo
 (B) Tanque Pulmão
 (C) Reator com Banho Termostático
 (D) Válvula de Amostragem de 6 (seis) vias

Fig. II.35 - ESQUEMA GERAL DA INSTALAÇÃO DO TESTE CINÉTICO

O teste cinético foi conduzido de modo a obter-se baixas conversões de C_2H_4 , o que permitiria calcular diretamente a taxa de reação, visto que, de acordo com Anderson (1968), para uma taxa de reação dada por ,

$$r = \frac{df_i}{d(W/F_i)} \quad (II.13)$$

onde, r = taxa de reação;

f_i = conversão do reagente i ;

W = massa de catalisador;

F_i = vazão molar do reagente i .

se as condições forem tais que se obtenha valores de conversão menores que 5%, ou seja, $f_i < 5\%$, então pode-se fazer :

$$\lim_{f_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{(W/F_i)} = \frac{df_i}{d(W/F_i)} = r \quad (II.14),$$

obtendo-se, assim, a taxa de reação diretamente dos dados disponíveis de massa de catalisador, vazão e conversão de um dos reagentes, no caso o C_2H_4 .

Inicialmente tentou-se testar os catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 , em virtude de representarem os extremos dos catalisadores estudados, em termos de teor de La_2O_3 .

O procedimento do teste cinético teve como etapa inicial a redução do catalisador, que foi realizada a 573 K (300°C), por um período de 3h, sob um fluxo de H_2/N_2 (2,20% vol. H_2) de 80 cm^3/min . Em seguida procurou-se, a princípio, utilizar uma vazão total de 100 cm^3/min , com 10% C_2H_4 e 90% de H_2 , e uma massa de catalisador de 0,250g. Após um período de estabilização de 1h, passava-se a fazer sucessivas injeções do gás efluente do reator no cromatógrafo, até que houvesse uma estabilização do valor da conversão de C_2H_4 . Para estas condições, obteve-se conversões de C_2H_4 muito elevadas

para ambos os catalisadores, em torno de 97% . Além disso, o leito fluidizado de areia não conseguiu manter constante a temperatura do reator, que chegou a atingir valores acima de 353 K (80°C).

Foram então feitas diversas tentativas de reduzir esta conversão, tais como, o aumento da vazão, a diluição dos reagentes com um gás inerte, no caso o N₂, mudanças nas concentrações dos reagentes, e diminuição da massa de catalisador. Nenhuma delas deu resultado positivo, obtendo-se sempre conversões muito altas.

Ficou demonstrado, deste modo, que o Pd é um catalisador muito ativo na reação de hidrogenação do C₂H₄, não sendo possível obter baixas conversões à temperatura ambiente. É possível que, conduzindo o teste cinético a temperaturas muito baixas, em torno de 183 K (-93°C), venha-se a obter conversões ao nível desejado , de \simeq 5% . Entretanto, não foi possível testar tal procedimento neste trabalho.

Depois de preparados e caracterizados os diversos catalisadores, o capítulo a seguir será centrado numa análise crítica, tanto dos resultados obtidos, em termos da influência do La₂O₃ nas propriedades catalíticas do Pd, como também dos métodos e procedimentos experimentais utilizados.

CAPITULO III

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

III.1 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A preparação e a caracterização de um catalisador envolvem uma série de etapas e processos experimentais distintos, fornecendo diversos tipos de informação a respeito do seu comportamento catalítico. Deste modo, a análise e discussão deste trabalho envolverão não apenas os resultados fornecidos por cada um dos testes de caracterização, em termos dos efeitos das espécies químicas presentes nas propriedades dos catalisadores de Pd, mas também, sempre que necessário, enfocarão a adequabilidade dos procedimentos experimentais adotados.

Considerando inicialmente a preparação dos catalisadores, dois aspectos devem ser ressaltados. O primeiro diz respeito à forma de aspersão da solução do precursor sobre o suporte. O gotejamento não parece ser uma técnica adequada, uma vez que provoca uma certa concentração de solução em determinadas partes do suporte, exigindo uma agitação muito intensa, a fim de que se consiga uma distribuição mais uniforme do metal sobre o suporte. O segundo aspecto está relacionado à forma final do catalisador, pois o uso do mesmo como um pó de granulometria muito baixa traz diversas dificuldades quanto à aplicação de alguns testes de caracterização, em função da possibilidade de empacotamento do leito de catalisador, o que ocasiona elevadas perdas de carga. As demais etapas de preparação parecem adequadas, tendo-se verificado, através dos testes de caracterização realizados, que a secagem e a calcinação foram capazes de eliminar a maior parte dos compostos voláteis presentes nos catalisadores.

Passando a analisar os métodos de caracterização, o primeiro teste que merece uma avaliação é o método de B.E.T. .

Sua aplicação aos suportes e catalisadores aqui estudados demonstrou que, qualquer que seja o tipo de interação porventura existente entre as espécies químicas presentes, ela não tem influência significativa sobre a área superficial total, pois, comparando-se as áreas superficiais totais dos catalisadores com as dos respectivos suportes, verifica-se que há uma diminuição entre 6% e 16% em todas elas após a preparação dos catalisadores. Tais diferenças evidenciam um erro sistemático que pode ser atribuído, tanto a imprecisões inerentes ao método de B.E.T., quanto ao bloqueio de microporos, ocorrido durante a preparação dos catalisadores.

Um outro aspecto interessante dos resultados do teste de B.E.T. é quanto à composição do La_2O_3 . Comparando-se a área superficial obtida neste trabalho ($10,7 \text{ m}^2/\text{g}$) com aquelas obtidas por Rosynek & Magnuson (1977b) para o La_2O_3 puro ($7,5 \text{ m}^2/\text{g}$), e para o $\text{La}(\text{OH})_3$ puro ($18,5 \text{ m}^2/\text{g}$), observa-se que o composto aqui utilizado contém um teor maior de La_2O_3 do que de $\text{La}(\text{OH})_3$.

Os testes de T.P.R. e T.P.D. mostram, claramente, a influência do La_2O_3 nos perfis de redução e de dessorção de H_2 , respectivamente, dos catalisadores de Pd. Nos testes de T.P.R. os picos de redução a baixa temperatura devem ser atribuídos à redução do PdO, que é facilmente redutível, já que os óxidos de Pd contendo íons Cl^- somente são reduzidos em torno de 453 a 465 K (180 a 192°C), conforme dados publicados por Lieske et alii (1985) e Juszczak et alii (1989). Para os catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 e 5% Pd-1% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, a redução do PdO ocorre nas temperaturas de 255 K (-18°C) e 295 K (22°C). Já nos catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 , a redução das espécies mais facilmente redutíveis ocorre nas temperaturas de 255 K (-18°C) e 297 K (24°C), e 255 K (-18°C), 348 K (75°C) e 383 K (110°C), respectivamente, possivelmente devido a uma influência do La_2O_3 .

Os picos a 470 K (197°C) e 453 K (180°C) observados nos catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 e de 5% Pd-1% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, respectivamente, podem ser atribuídos a uma pequena quantidade de compostos contendo íons Cl^- eventualmente não eliminados durante a preparação. No caso dos catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e de

5% Pd/La₂O₃ os picos observados a 453 K (180°C) e 468 K (195°C), respectivamente, podem ser atribuídos, tanto a compostos contendo algum íon Cl⁻ não eliminado durante a preparação, quanto, principalmente, a interferências provocadas pela presença do La, seja pela formação de óxidos mistos contendo também o Pd, ou pela redução parcial do La₂O₃ presente nas vizinhanças do Pd. Esta última hipótese foi levantada por Rieck & Bell (1985) ao observarem picos de redução a 433 K (160°C) e 440 K (167°C) para catalisadores de 8,8% e 1,9% Pd/La₂O₃, respectivamente. O mais provável é que a maior parte da redução observada nesta faixa de temperatura seja devida a óxidos mistos contendo Pd e La, podendo ainda haver uma pequena parcela devida, tanto a compostos contendo Cl, quanto à redução parcial do La₂O₃ presente nas vizinhanças do Pd. Esta conclusão deve-se ao fato de que, se a maior parte desta redução fosse devida a compostos clorados, o método de X.P.S. deveria ter indicado sua existência, coisa que não aconteceu para qualquer dos catalisadores. Além disso, se o pico a 453K (180°C) observado no catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ fosse devido apenas à redução parcial do La₂O₃ presente nas vizinhanças do Pd, isto significaria que, praticamente, não estaria havendo redução do Pd, já que este é o maior dos picos de redução do espectro de T.P.R. deste catalisador. Vale ainda observar que o fato deste pico a 453 K (180°C) ser o maior pico de redução do catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ pode ser devido, eventualmente, a alguma interferência provocada pela presença, em quantidade significativa, da Al₂O₃, visto que este pico ocorre a uma temperatura intermediária entre aquelas observadas para os picos de maior magnitude nos catalisadores suportados exclusivamente em Al₂O₃ ou La₂O₃.

Os picos de redução a temperaturas mais elevadas observados nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, a 758 K (485°C), e a 558 K (285°C), 588 K (315°C), e 700 K (427°C), respectivamente, podem ser atribuídos a óxidos nos quais há a participação do suporte, conforme analisado no parágrafo anterior.

Os picos de liberação de H₂ observados a 403 K (130°C) nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, e a

temperaturas altas, acima de 623 K (350°C), nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, podem ser atribuídos à ocorrência simultânea de redução, absorção, quimissorção e liberação de H₂, conforme sugerido por Chang et alii (1985). O fato desta liberação de H₂ ocorrer apenas a temperaturas altas para os catalisadores com alto teor de La₂O₃, deve ser atribuído à pequeníssima redução destes catalisadores a baixas temperaturas, o que inibe o processo de absorção de H₂ pelo Pd.

Verifica-se, deste modo, que os catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ são constituídos, basicamente, de PdO, e uma pequena quantidade de um óxido de Pd contendo Cl. A diferença de magnitude dos picos de redução a 255 K (-18°C) e 295 K (22°C) verificada entre estes catalisadores pode ser atribuída, tanto a pequenas diferenças ocorridas na preparação dos mesmos, quanto a alguma influência do La₂O₃, que pode também ser a causa do aumento observado no pico de redução a 453 K (180°C). Entretanto, não é possível ser conclusivo a este respeito. Nos catalisadores contendo um maior teor de La₂O₃, 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, verifica-se a quase inexistência de PdO, que é substituído por outros óxidos de Pd, contendo La, cujas temperaturas de redução são mais altas, o que é indicativo da existência de uma forte interação metal-suporte.

Nos perfis de dessorção de H₂, obtidos através do teste de T.P.D., observa-se a alteração introduzida pela presença do La₂O₃, nos calores de adsorção de H₂, e na distribuição dos sítios de adsorção. Observa-se, nos espectros dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃, que há uma certa equivalência entre os picos de dessorção a 443 K (170°C), 508 K (235°C) e 708 K (435°C). Já nos espectros dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, com um maior teor de La₂O₃, observa-se que desaparecem os sítios de adsorção a 443 K (170°C), o pico de dessorção a 508 K (235°C) é deslocado para temperaturas mais altas, e aumenta a proporção dos sítios com dessorção a 708 K (435°C). Além disso, surgem novos sítios de adsorção com picos de dessorção a 723 K (450°C), 773 K (500°C) e 823 K (550°C).

Os picos de dessorção a 443 K (170°C) e 508 (235°C), ou 538 K (265°C)/588 K (315°C), foram observados por Rieck & Bell

(1985), tanto em catalisadores de Pd/SiO₂ quanto de Pd/La₂O₃, enquanto o pico em torno de 700 K só foi observado no Pd/La₂O₃. Os resultados obtidos neste trabalho, parecem confirmar uma das hipóteses de Rieck & Bell (1985) para este último pico, qual seja a de que ele seria devido à adsorção de H₂ no Pd, uma vez que este pico foi observado em todos os catalisadores aqui estudados, inclusive o de 5% Pd/Al₂O₃, e não devido a uma adsorção no La₂O₃, conforme as outras hipóteses formuladas por esses autores. Em contrapartida, os picos observados a temperaturas iguais ou superiores a 723 K (450°C), podem ser atribuídos à influência do La₂O₃, já que ocorreram, exclusivamente, nos catalisadores onde o mesmo se encontra em quantidade significativa.

No que diz respeito à parte experimental dos testes de T.P.R. e T.P.D., deve-se observar que os procedimentos mostraram-se adequados para a obtenção de dados qualitativos, uma vez que os resultados obtidos são equivalentes àqueles encontrados na literatura. Entretanto, quando se desejar obter dados mais precisos, incluindo uma análise quantitativa dos resultados, deve-se proceder a diversas modificações na aparelhagem experimental utilizada, conforme já analisado na descrição experimental do método de T.P.R. .

A caracterização dos catalisadores via a Quimissorção Seletiva de H₂ não permitiu a obtenção de resultados confiáveis quanto à dispersão do Pd, uma vez que os valores obtidos estão bem acima da média daqueles encontrados na literatura, para catalisadores metálicos suportados contendo em torno de 5% em peso de metal. Chegou-se, inclusive, a tentar um segundo procedimento para o teste, que incluiu uma limpeza da amostra com N₂ a alta temperatura, e um tempo de contato bem menor da amostra com o H₂ para a adsorção, a fim de eliminar a interferência de uma possível adsorção no La₂O₃, após longo tempo de contato com o H₂, conforme hipótese levantada por Hicks et alii (1984). Esta tentativa, no entanto, mostrou-se infrutífera.

Dois fatores podem ter contribuído para a obtenção de valores elevados para a dispersão metálica : 1) A ocorrência de *spillover* de H₂ do metal para o suporte, favorecido pelo fato da

quimissorção ter sido feita a uma temperatura alta, 573 K (300°C);
2) O erro experimental existente na calibração da resposta do sistema para uma determinada quantidade de H₂.

De qualquer modo, pôde-se verificar que os catalisadores com alto teor de La₂O₃, 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, não apresentaram qualquer diminuição na quantidade quimissorvida de H₂, em relação aos catalisadores de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ e de 5% Pd/Al₂O₃, que contém pouco (1%) ou nenhum La₂O₃, respectivamente, conforme já havia sido observado por Hicks et alii (1984), que adotaram condições de redução dos catalisadores equivalentes àquelas utilizadas neste trabalho. Além disso observa-se, ao menos qualitativamente, que a introdução de uma quantidade significativa de La₂O₃ no catalisador tende a aumentar a dispersão do Pd, uma vez que, independentemente do procedimento adotado, os catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃ apresentam sempre dispersões metálicas maiores que aquelas dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃. Possivelmente, a interação metal-suporte, existente entre o Pd e o La, permite a formação de cristalitos de Pd menores à superfície, aumentando sua dispersão. Aliás, vale observar que a geração e manutenção de uma alta dispersão metálica é uma das diversas formas através das quais a interação metal-suporte se evidencia, de acordo com a revisão bibliográfica sobre o assunto, realizada por Burch (1988).

Uma outra observação que pode ser feita quanto aos testes de T.P.D. e Quimissorção Seletiva de H₂, está relacionada à absorção de H₂ pelo Pd, formando os hidretos α-Pd e β-Pd. Observou-se que, durante o processo de resfriamento das amostras após a redução, havia a formação de um pico de consumo de H₂ entre 373 K (100°C) e a temperatura ambiente, que é justamente a região na qual a absorção de H₂ pelo Pd é um processo favorecido, para a pressão parcial de H₂ utilizada (0,8 atm). Verificou-se que as áreas destes picos de absorção diminuíam à medida que aumentava o teor de La₂O₃ no catalisador. Este efeito pode ser devido, tanto à melhor dispersão do Pd observada nos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, quanto à interação metal-suporte, ou ainda a uma combinação de ambos.

A caracterização dos catalisadores e suportes através da Espectroscopia de I.R., evidenciou, não apenas as características das espécies presentes nos catalisadores, em termos de substâncias adsorvidas, como também, e principalmente, a inibição da adsorção de CO, em condições onde ocorre uma forte interação entre o metal e o suporte.

No catalisador de 5% Pd/Al₂O₃, observa-se que há somente uma pequena diminuição na capacidade de adsorção de CO, ao comparar-se os espectros obtidos sob fluxo de CO/H₂ a 423 K (150°C), para a amostra reduzida a 423 K (150°C), na própria célula do teste de I.R., e para a amostra previamente reduzida a 573 K (300°C) no reator de aço. Pode-se observar também, que para ambas as amostras ocorre a formação de CH₄. Para o catalisador de 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ observa-se uma diminuição bem maior na capacidade de adsorção de CO, ao fazer-se a mesma comparação feita para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃. Além disso, não se observa a formação de CH₄ na amostra reduzida a 573 K (300°C) no reator de aço. Ao mesmo tempo em que isto poderia ser atribuído a uma influência da presença do La₂O₃, pode ser também imputado, ao menos em parte, a alguma diferença na preparação dos catalisadores, não sendo possível ser conclusivo a este respeito.

Ao comparar-se os espectros de I.R. dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ com aqueles obtidos para a Al₂O₃, verifica-se que os picos devidos aos íons formato são menos intensos neste último do que naqueles, estando de acordo com a observação feita por Palazov et alii (1982), que concluíram pela ocorrência de um *spillover*, onde o CO interagiria com o Pd, mas as espécies seriam adsorvidas no suporte, Al₂O₃.

Os espectros de I.R. dos catalisadores de 5% Pd/La₂O₃ evidenciam, não só as alterações com relação à adsorção de CO, mas também as modificações estruturais ocorridas no suporte, devidas aos sucessivos tratamentos térmicos. Comparando-se os espectros obtidos sob fluxo de CO/H₂ a 423 K (150°C), para a amostra reduzida a 423 K (150°C) na própria célula do teste de I.R., e para a amostra previamente reduzida a 573 K (300°C) no reator de aço, pode-se observar grandes diferenças quanto à adsorção de CO e à formação de CH₄. Na amostra reduzida a baixa

temperatura, o aparecimento de picos de adsorção de CO e formação de CH₄ sugere que teria havido a redução apenas dos sítios onde não havia interação entre o Pd e o La. Já na amostra reduzida a alta temperatura, o surgimento da SMSI entre o Pd e o La provocaria a inibição de ambos os processos.

A análise dos espectros de I.R. obtidos para o catalisador de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ demonstra que o comportamento do Pd, na presença de uma quantidade significativa de La₂O₃ é muito parecido com aquele observado no catalisador de Pd suportado exclusivamente em La₂O₃, no que tange à capacidade de adsorção de CO e de formação de CH₄.

Os efeitos da interação metal-suporte são, em geral, observados durante ou após a redução do catalisador. Entretanto, apesar dos testes de X.P.S. e X.R.D. terem sido aplicados apenas a amostras calcinadas, já que não se dispunha de condições para a redução *in situ* dos catalisadores, os resultados obtidos demonstraram que a presença do Lantânio introduz alterações nos catalisadores de Pd, durante as etapas de pré-tratamento, ou seja, secagem e calcinação.

Os resultados dos testes de X.P.S. dos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃ e 5% Pd-1% La₂O₃/Al₂O₃ mostraram que o Pd encontra-se com uma energia de ligação Pd_{3d5/2} em torno de 336 eV a qual corresponde à energia de ligação do Pd presente no PdO, de acordo com o trabalho de Bozon-Verduraz et alii (1978). Além disso, o teste de X.P.S. não conseguiu identificar a presença de Cl nessas amostras. Estes resultados indicam, não somente que o processo de calcinação foi capaz de eliminar praticamente todo o Cl presente à superfície, mas também que, ao menos quando presente em pequena quantidade, o La₂O₃ não altera a estrutura eletrônica do Pd.

Quando aplicado aos catalisadores de 5% Pd/Al₂O₃-La₂O₃ e 5% Pd/La₂O₃, o teste de X.P.S. demonstrou que a energia de ligação Pd_{3d5/2} do Pd presente nestas amostras era de 337,6 eV e 338 eV, respectivamente. Além disso, também para estas amostras o teste de X.P.S. não identificou a presença de Cl.

Valores de energias de ligação para o Pd_{3d5/2} na faixa de 337 a 338 eV também foram observadas por Fleisch et alii (1984),

ao aplicarem o teste de X.P.S. a amostras de catalisadores de Pd/SiO₂ e Pd/La₂O₃ após secagem, tendo estes pesquisadores atribuído esses valores à presença do Pd em compostos contendo Cl, o PdCl₄⁻² e o PdCl₂(CH₂O)₂. Para as amostras calcinadas desses catalisadores, estes pesquisadores encontraram valores de energia de ligação Pd_{3d_{5/2}} em torno de 336 eV, correspondendo ao Pd na forma de PdO.

Entretanto, é difícil acreditar que os resultados obtidos neste trabalho para a energia de ligação Pd_{3d_{5/2}} das amostras calcinadas, em torno de 338 eV, sejam devidos a tais compostos clorados, pois para isto seria necessário que o processo de calcinação não tivesse sido capaz de eliminar o Cl presente nos catalisadores. Além disto se houvesse uma quantidade apreciável de Cl na superfície dos catalisadores, o teste de X.P.S. teria detectado esta espécie química, o que não aconteceu.

Vale observar ainda que Fleisch et alii (1984), ao analisarem os resultados de X.P.S. para amostras reduzidas de catalisadores de Pd/La₂O₃, descartaram a possibilidade de existirem compostos intermetálicos Pd-La, não apenas porque isto exigiria a redução completa de porções do suporte, considerada improvável, mas também porque as energias de ligação do Pd_{3d_{5/2}} em compostos de Pd-La são maiores que aquelas do Pd metálico. Entretanto, é isto que parece ocorrer nos catalisadores aqui estudados, apesar de não ter sido possível aplicar o teste de X.P.S. a amostras reduzidas. Além disso, a hipótese da possível formação, durante as etapas de preparação do catalisador, de um óxido misto contendo La e Pd é reforçada pelos resultados do trabalho de Chan & Bell (1984), que, ao aplicarem a Espectroscopia Raman a catalisadores de Pd/La₂O₃, observaram que não havia a formação de PdO, após a calcinação, parecendo haver a formação de um óxido misto contendo Pd e La, possivelmente o La₂PdO₄ ou o La₄PdO₇. Entretanto, só será possível tirar conclusões mais precisas a este respeito fazendo testes de X.P.S. com amostras reduzidas *in situ*.

As razões atômicas dos elementos à superfície obtidas pelo teste de X.P.S., parecem corroborar os resultados observados no teste de Quimissorção Seletiva de H₂, no que tange a uma

melhor dispersão do Pd nos catalisadores com um teor mais alto de La_2O_3 , de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 .

Por fim, ao analisar os resultados dos testes de X.P.S. para os suportes aqui empregados, verifica-se que não há qualquer alteração nas energias de ligação de seus componentes, quando em contato com as outras espécies químicas dos catalisadores, em relação às suas energias de ligação quando estão no suporte puro.

O teste de X.R.D. não forneceu resultados conclusivos. Quando aplicado às amostras de 5% Pd/ Al_2O_3 e 5% Pd-1% La_2O_3 / Al_2O_3 não foi possível identificar qualquer espécie química presente, devido à quase completa inexistência de picos de difração, causada pela baixa cristalinidade da Al_2O_3 . Nos difratogramas dos catalisadores de 5% Pd/ Al_2O_3 - La_2O_3 e 5% Pd/ La_2O_3 foi possível identificar alguns compostos, apesar de não ser possível ter absoluta certeza com relação a algumas dessas identificações. As espécies encontradas nesses catalisadores foram o LaOCl , o $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e o La_2CO_5 . Além disso, o La_2O_3 e o $\text{La}(\text{OH})_3$ foram também identificados na amostra do catalisador de 5% Pd/ La_2O_3 . Entretanto, não foi possível identificar, em qualquer das amostras, a presença de qualquer composto contendo Pd. Aliás, vale observar que Chan & Bell (1984) encontraram resultados quase idênticos a estes, ao aplicarem o teste de X.R.D. a amostras calcinadas de catalisadores de Pd/ La_2O_3 . Esta observação pode demonstrar, tanto uma limitação do equipamento utilizado, quanto alguma modificação estrutural no catalisador, que não permita a identificação dos compostos contendo Pd, o qual se sabe estar presente no catalisador.

A presença de LaOCl , $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ e La_2CO_5 nos catalisadores com alto teor de La_2O_3 indica que: 1) ao nível das camadas menos superficiais do catalisador, nem todo Cl foi eliminado durante a calcinação, tendo reagido com o suporte; 2) o La_2O_3 possui grande facilidade de interação com o CO_2 atmosférico, o que, aliás, já havia sido observado em outros testes de caracterização utilizados neste trabalho.

O último teste de caracterização que se tentou utilizar neste trabalho foi o da hidrogenação do C_2H_4 , com o intuito de

avaliar as atividades dos catalisadores preparados. Os resultados obtidos demonstraram que, ao menos nas condições experimentais aqui empregadas, o Pd é um catalisador extremamente ativo para esta reação, não permitindo a obtenção de dados comparativos, uma vez que se obtiveram conversões de C_2H_4 próximas a 100% , tanto para o catalisador de 5% Pd/ Al_2O_3 , para o qual esperava-se que o Pd tivesse sua atividade catalítica normal, quanto para o catalisador de 5% Pd/ La_2O_3 , onde a interação metal-suporte deveria provocar uma diminuição, em torno de uma ordem de grandeza, da atividade catalítica deste metal.

III.2 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho teve como principal objetivo avaliar a influência do teor de La_2O_3 nas propriedades dos catalisadores de Pd, em função da interação entre estas espécies observada em alguns trabalhos de pesquisa já desenvolvidos por outros autores.

Dos resultados obtidos através dos testes de caracterização realizados pode-se concluir que, quando presente em quantidade significativa, o La_2O_3 altera sensivelmente os tipos de compostos redutíveis presentes no catalisador, tornando mais difícil a sua redução, provocando também a concentração dos tipos de sítios de adsorção de H_2 , privilegiando aqueles com calor de adsorção mais elevado. Além disto, o La_2O_3 provoca uma inibição na capacidade de adsorção de CO no Pd, embora não altere sua capacidade de adsorção de H_2 . Por fim, verifica-se que o La_2O_3 é benéfico à dispersão metálica dos catalisadores de Pd.

No caso em que o La_2O_3 está presente em pequena quantidade (1%), não foi possível determinar se há realmente uma influência deste sobre o Pd, já que as alterações observadas são pequenas, não permitindo que se faça um julgamento mais preciso, uma vez que estas alterações poderiam ser devidas a outros fatores, tais como as próprias imprecisões dos métodos de caracterização utilizados.

Em termos do tipo de interação existente entre o Pd e o La, os resultados não são conclusivos, apesar de trazerem à luz

novas informações. Pode-se, entretanto, concluir que o modelo proposto por Fleisch et alii (1984), apesar de não poder ser descartado, em função de permitir explicar muitos dos fenômenos observados em catalisadores de Pd/La₂O₃, não deve ser a única forma de interação existente, pois os dados aqui levantados apontam para a formação de compostos contendo Pd e La, na superfície dos catalisadores.

A fim de que se possa avançar no conhecimento a respeito dos catalisadores de Pd, e dos efeitos do La₂O₃ sobre suas propriedades, pode-se sugerir a realização de estudos adicionais envolvendo os seguintes aspectos :

- 1) Preparação de catalisadores de Pd, através de outros métodos, tais como o Método da Reação em Superfície;
- 2) Utilização de outros precursores para o Pd, como por exemplo compostos organometálicos, que não contenham Cl, evitando, assim, a presença deste contaminante;
- 3) Caracterização do catalisador, após sua redução a diversas temperaturas ;
- 4) Utilização do La₂O₃ como promotor, em teores mais altos que 1% ;
- 5) Aplicação do método de X.P.S. a amostras reduzidas dos catalisadores, a fim de elucidar melhor o tipo de interação metal-suporte existente. Ainda nesta linha, pode-se aplicar outros métodos de superfície, tais como, a U.P.S. e a Espectroscopia Raman;
- 6) Aplicação da Espectroscopia de I.R. sob fluxo de CO puro, a fim de verificar os efeitos introduzidos pela SMSI na sua adsorção, sem a interferência do H₂;
- 7) Aplicação do método de T.P.D. com o uso do CO como espécie adsorvida;
- 8) Testar a aplicabilidade de outras reações de hidrogenação para estudos comparativos da atividade e da seletividade dos catalisadores de Pd, como por exemplo a hidrogenação do Propeno ou do Isopreno.

CAPITULO IVREFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABEN, P.C., 1968 - "Palladium Areas in Supported Catalysts - Determination of Palladium Surface Areas in Supported Catalysts by Means of Hydrogen Chemisorption" , *Journal of Catalysis*, 10, 224-229
- ANDERSON, J.R., 1975 - "Structure of Metallic Catalysts", *Academic Press Inc.*, 1-469
- ANDERSON, J.R., & PRATT, W., 1985 - "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", *Academic Press Inc.*, 109-111
- BABENKOVA, L.V., KOKH, I.G., & POPOVA, N.M., 1988 - "Investigation of the Conversion of Ethylene and Acetylene in a Chemisorbed Layer of Hydrogen on Pd/Al₂O₃", *Kinetics and Catalysis (English Edition)*, 29(6), 1217-1222
- BAKER, R.T.K., PRESTRIDGE, E.B., & McVICKER, G.B., 1984 - "The Interaction of Palladium with Alumina and Titanium Oxide Supports", *Journal of Catalysis*, 89, 422-432
- BENESI, H.A., ATKINS, L.T., & MOSELY, R.B., 1971 - "Rapid Measurement of Hydrogen Chemisorption by Supported Catalytic Metals", *Journal of Catalysis*, 23, 211-213
- BENSON, J.E., HWANG, H.S., & BOUDART, M., 1973 - "Hydrogen-Oxygen Titration Method for the Measurement of Supported Palladium Surface Areas", *Journal of Catalysis*, 30, 146-153

- BOND, G.C., 1982 - "The Modification of Catalytic Properties by Metal-Support Interactions", in, *Imelik, B., et alii - Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Elsevier, 1-10
- BOZON-VERDURAZ, F., OMAR, A., ESCARD, J., & PONTVIANNE, B., 1978 - "Chemical State and Reactivity of Supported Palladium - I. Characterization by X.P.S. and UV-Visible Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, 53, 126-134
- BURCH, R., 1988 - "Strong Metal-Support Interactions", in, *Paal, Z., Mennon, P.G., - Hydrogen Effects in Catalysis - Fundamentals and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., 347-372
- CHAN, S.S., & BELL, A.T., 1984 - "Characterization of the Preparation of Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃ by Laser Raman Spectroscopy", *Journal of Catalysis*, 89, 433-441
- CHANG, T.C., CHEN, J.J., & YEH, C.T., 1985 - "Temperature-Programmed Reduction and Temperature-Resolved Sorption Studies of Strong Metal-Support Interaction in Supported Palladium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 96, 51-57
- CHEN, G., CHOU, W.T., & YEH, C., 1983 - "The Sorption of Hydrogen on Palladium in a Flow System", *Appl. Catalysis*, 8, 389-397
- CONNER JR, W.C., 1988 - "Spillover of Hydrogen", in, *Paal, Z., Mennon, P.G., - Hydrogen Effects in Catalysis - Fundamentals and Practical Applications*, Marcel Dekker Inc., 311-346
- DRIESSEN, J.M., POELS, E.K., HINDERMAN, J.P., & PONEG, V., 1983 - "On the Selectivity of Palladium Catalysts in Synthesis Gas Reactions", *Journal of Catalysis*, 82, 26-34
- FALCONER, J.L., & SCHWARZ, J.A., 1983 - "Temperature-Programmed Desorption and Reaction : Applications to Supported Catalysts", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 25(2), 141-227

- FLEISCH, T.H., HICKS, R.F., & BELL, A.T., 1984 - "An XPS Study of Metal-Support Interactions on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃", *Journal of Catalysis*, 87, 398-413
- FOGER, K., 1984 - "Dispersed Metal Catalysts", in, Anderson, J.R., Boudart, M., - *Catalysis - Science and Technology*, Springer-Verlag, 6, 227-305
- FREEL, J., 1972 - "Chemisorption on Supported Platinum - I. Evaluation of a Pulse Method", *Journal of Catalysis*, 25, 139-148
- HICKS, R.F., & BELL, A.T., 1984 - "Effects of Metal-Support Interactions on the Hydrogenation of CO over Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃", *Journal of Catalysis*, 90, 205-220
- HICKS, R.F., & BELL, A.T., 1985 - "Kinetics of Methanol and Methane Synthesis over Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃", *Journal of Catalysis*, 91, 104-115
- HICKS, R.F., KELLNER, C.S., SAVATSKY, B.J., HECKER, W.C., & BELL, A.T., 1981 - "Design and Construction of a Reactor for In Situ Infrared Studies of Catalytic Reactions", *Journal of Catalysis*, 71, 216-218
- HICKS, R.F., YEN, Q., BELL, A.T., & YERMAKOV, YUI., 1984 - "Effects of Metal-Support Interactions on the Chemisorption of H₂ and CO on Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃", *Journal of Catalysis*, 89, 498-510
- HUNT, C.E., 1971 - "Hydrogen Chemisorption on Platinum Catalysts", *Journal of Catalysis*, 23, 93-96
- JONES, A., McNICOL, B.D., 1986 - "Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization", *Marcell Dekker*, 1-199

- JUSZCZYK, W., KARPINSKI, Z., RATAJCZYKOWA, I., STANASIUK, Z., ZIELINSKI, J., SHEU, L.L., & SACHTLER, W.M.H., 1989 - "Characterization of Supported Palladium Catalysts - III. Pd/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 120, 68-77
- KONVALINKA, J.A., SCHOLTEN, J.J.F., 1977 - "Sorption and Temperature-Programmed Desorption of Hydrogen from Palladium and from Palladium on Activated Carbon", *Journal of Catalysis*, 48, 374-385
- LIESKE, H., LIETZ, G., HANKE, W., & VÖLTER, J., 1985 - "Oberflächenchemie, Sintern und Redispergieren von Pd/Al₂O₃ Katalysatoren", *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 527, 135-149
- MITCHELL, M.D., & VANNICE, M.A., 1984 - "Adsorption and Catalytic Behavior of Palladium Dispersed on Rare Earth Oxides", *Ind.Eng.Chem.Fundam.*, 23, 88-96
- MONTI, D.A.M., & BAIKER, A., 1983 - "Temperature-Programmed Reduction. Parametric Sensitivity and Estimation of Kinetic Parameters", *Journal of Catalysis*, 83, 323-335
- PALAZOV, A., KADINOV, G., BONEV, CH., & SHOPOV, D., 1982 - "Infrared Spectroscopic Study of the Interaction Between Carbon Monoxide and Hydrogen on Supported Palladium", *Journal of Catalysis*, 74, 44-54
- PALCZEWSKA, W., 1975 - "Catalytic Reactivity of Hydrogen on Palladium and Nickel Hydride Phases", *Adv.Catal.*, 24, 245-291
- POUSTMA, M.L., ELEK, L.F., IBARBIA, P.A., RISCH, A.P., & RABO, J.A., 1978 - "Selective Formation of Methanol from Synthesis Gas over Palladium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 52, 157-168
- RIECK, J.S., & BELL, A.T., 1985 - "Studies of the Interactions of H₂ and CO with Silica- and Lanthana-Supported Palladium", *Journal of Catalysis*, 96, 88-105

- RIECK, J.S., & BELL, A.T., 1986 - "Studies of the Interactions of H₂ and CO with Pd/SiO₂ Promoted with La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃ and Sm₂O₃", *Journal of Catalysis*, 99, 278-292
- ROSYNEK, M.P., & MAGNUSON, D.T., 1977a - "Preparation and Characterization of Catalytic Lanthanum Oxide", *Journal of Catalysis*, 46, 402-413
- ROSYNEK, M.P., & MAGNUSON, D.T., 1977b - "Infrared Study of Carbon Dioxide Absorption on Lanthanum Sesquioxide and Trihydroxide", *Journal of Catalysis*, 48, 417-421
- RYNDIN, Yu.A., HICKS, R.F., & BELL, A.T., 1981 - "Effects of Metal-Support Interactions on the Synthesis of Methanol over Palladium", *Journal of Catalysis*, 70, 287-297
- SHYU, J.Z., OTTO, K., WATKINS, W.L.H., GRAHAM, G.W., BELITZ, R.K., & GANDHI, H.S., 1988 - "Characterization of Pd/ γ -Al₂O₃ Catalysts Containing Ceria", *Journal of Catalysis*, 114, 23-33
- SOLYMOSI, F., ERDŐHELYI, A., & LANRZ, M., 1985 - "Surface Interaction Between H₂ and CO₂ over Palladium on Various Supports", *Journal of Catalysis*, 95, 567-577
- SUDHAKAR, C., & VANNICE, M.A., 1985 - "Preparation and Characterization of Palladium Dispersed on Rare Earth Oxide Supports", *Appl.Catalysis*, 14, 47-63
- TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., & GARTEN, R.L., 1978 - "Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂", *Journal Am.Chem.Soc.*, 100(1), 170-175
- TAUSTER, S.J., FUNG, S.C., BAKER, R.T.K., & HORSLEY, J.A., 1981 - "Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts", *Science*, 211(4487), 1121-1125

- VANNICE, M.A., 1975a - "The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H_2/CO Mixtures over Group VIII Metals. I. Specific Activities and Product Distributions of Supported Metals", *Journal of Catalysis*, 37, 449-462
- VANNICE, M.A., 1975b - "The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H_2/CO Mixtures over Group VIII Metals. III. Metal-Support Effects with Pt and Pd Catalysts", *Journal of Catalysis*, 40, 129-134
- VANNICE, M.A., WANG, S.Y., & MOON, S.H., 1981 - "The Effect of SMSI (Strong Metal-Support Interaction) Behavior on CO Adsorption and Hydrogenation on Pd Catalysts - I. IR Spectra of Adsorbed CO Prior to and During Reaction Conditions", *Journal of Catalysis*, 71, 152,166
- VASUDEVAN, S., COSYNS, J., LESAGE, E., FREUND, E., & DEXPERT, H., 1983 - "The Palladium Alumina System : Influence of the Preparation Procedures on the Structure of the Metallic Phase", in, Poncelet, P., Grange, P., Jacobs, P.A., - *Preparation of Catalysts III - Proc. 3rd Int. Symp. - Sep. 6-9 1982*, Elsevier, 463-471
- WANG, S.Y., MOON, S.H., & VANNICE, M.A., 1981 - "The Effect of SMSI (Strong Metal-Support Interaction) Behavior on CO Adsorption and Hydrogenation on Pd Catalysts - II. Kinetic Behavior in the Methanation Reaction", *Journal of Catalysis*, 71, 167-174
- WU, H., YUAN, Q., & ZHU, B., 1988 - "An Experimental Investigation of Optimal Active Catalyst Distribution in Nonisothermal Pellets", *Ind.Eng.Chem.Res.*, 27, 1169-1174
- ZHVANETSKII, I.M., BERENBLYUM,A.S., SHUB, F.S., & AVETISOV, A.K., 1989 - "Catalysts with Controllable Distribution of the Active Component over the Support Granule. I. Kinetics of Hydrogenation of Ethylene on Palladium Catalysts", *Kinetics and Catalysis (English Edition)*, 30(4), 739-744

A P E N D I C E S

APENDICE IESPECIFICAÇÕES DE EQUIPAMENTOS E MATERIAISAI.1 - PREPARAÇÃO DOS CATALISADORESEQUIPAMENTOS

- Calcinator, marca V.V.R. A.G.
- Estufa de Secagem e Esterilização, modelo 315 SE, da FANEM S.A.

MATERIAIS

- PdCl_2 , contendo ca. 60% de Pd, da Riedel de Haen.
- HCl fumegante, P.A., da marca Merck.
- Al_2O_3 comercial, da marca Carlo-Erba.
- La_2O_3 , com pureza de 90%, da Riedel de Haen.
- H_2O destilada e deionizada.

AI.2 - MÉTODO DE B.E.T.EQUIPAMENTOS

- Medidor de Área Superficial CG 2000, da Instrumentos Científicos C.G. Ltda.
- Reator em aço, com formato em "U", tendo 4,5 mm de diâmetro interno e 200 mm de comprimento.
- Registrador Potenciométrico.

MATERIAIS

- N₂ líquido, produzido pelo Laboratório de Criogenia / Instituto de Física / UNICAMP.
- N₂/He, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A., com a seguinte composição : 10,50% vol. de N₂ e 89,50% de He.
- He puro, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A.
- N₂ puro, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A.

AI.3 - MÉTODOS DE T.P.R. / T.P.D. / QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H₂EQUIPAMENTOS

- Controlador de temperatura (P.I.D.), com saída de 0 a 95 volts.
- Forno elétrico, com resistência de 28 ohms.
- Termopar tipo "J".
- Detetor de condutividade térmica do CG 2000.
- Reator em aço, descrito em AI.2 .
- Integrador Eletrônico CG 100, da Instrumentos Científicos C. G. Ltda.

MATERIAIS

- N₂ puro, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A.
- H₂/N₂, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A., com a seguinte composição : 2,20% vol. de H₂ e 97,80% vol. de N₂.

AI.4 - MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

EQUIPAMENTOS

- Espectrômetro de Infra-vermelho por Transformada de Fourier (FTIR), da PERKIN ELMER Inc., modelo 1720-X, com fonte de cerâmica resfriada a ar, operando a 1400 K (1127°C).
- Célula especial para obtenção de espectros de I.R., sob fluxo de gás, contendo duas janelas de CaF_2 , com 2 mm de espessura cada.

MATERIAIS

- KBr, grau infra-vermelho, da ALDRICH Chem. Comp. Inc.
- CO/H_2 , grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A., com a seguinte composição : 24,3% vol. de CO e 75,7% vol. de H_2 .

AI.5 - MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE FÓTON-ELETRONS DE RAIOS-X

EQUIPAMENTO

- Espectrômetro ESCA 36, da McPHERSON Inc., com fonte de $\text{AlK}\alpha$ (energia de 1486,6 eV).

AI.6 - MÉTODO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

EQUIPAMENTO

- Difratorômetro da RIGAKU Inc., modelo R-200, com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

AI.7 - TESTE CINÉTICOEQUIPAMENTOS

- Reator de aço, esquematizado na Figura II.33 .
- Medidores capilares de fluxo, conforme o esquema da Figura II.34 .
- Cromatógrafo CG-3537, da Instrumentos Científicos C.G. Ltda.
- Integrador eletrônico CG-100, da Instrumentos Científicos C.G. Ltda.

MATERIAIS

- H₂ puro, produzido pelo Laboratório de Hidrogênio / Instituto de Física / UNICAMP , com pureza de 99,9999 %vol.
- C₂H₄ quimicamente puro, grau cromatografia, produzido pela White Martins S.A..
- N₂ puro, grau cromatografia, da Oxigênio do Brasil S.A.

APENDICE IICALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA PARA
PROGRAMAÇÃO LINEAR NOS TESTES DE T.P.R. E T.P.D.

O controlador de temperatura foi calibrado através de testes de aquecimento com o reator vazio, e sem a passagem de gás, a fim de se obter uma taxa de aquecimento de 18 K/min, entre 303 e 873 K (30 e 600°C). Os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas AII.1 a AII.4, das quais pode-se verificar que obteve-se uma taxa de 18 ± 2 K/min.

TABELA AII.1

CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
85	298 [25]	----
64	303 [30]	18
	313 [40]	18
	323 [50]	17
	333 [60]	18
	343 [70]	16
	353 [80]	17
	363 [90]	17
68	373 [100]	16
	383 [110]	17
	393 [120]	17
	403 [130]	

TABELA AII.1 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
68	403 [130]	17
	413 [140]	
	423 [150]	
73	433 [160]	17
	443 [170]	16
	453 [180]	17
	463 [190]	18
	473 [200]	18
	483 [210]	17
	493 [220]	19
	503 [230]	16
77	513 [240]	16
	523 [250]	19
	533 [260]	18
	543 [270]	18
	553 [280]	20
79	563 [290]	18
	573 [300]	18
	583 [310]	15
	593 [320]	17
	603 [330]	20
81	613 [340]	20
	623 [350]	20
	633 [360]	15

TABELA AII.1 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
	633 [360]	
85	643 [370]	19
	653 [380]	20
	663 [390]	19
	673 [400]	20
	683 [410]	20
87	693 [420]	18
	703 [430]	17
	713 [440]	17
	723 [450]	15
	733 [460]	16
90	743 [470]	16
	753 [480]	16
	763 [490]	15
95	773 [500]	17
	783 [510]	17
	793 [520]	19
	803 [530]	15
	813 [540]	15
	823 [550]	15
	833 [560]	16
	843 [570]	15
	853 [580]	17
	863 [590]	15

TABELA AII.2
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)	
85	298 [25]	----	
64	303 [30]	15	
	313 [40]	15	
	323 [50]	15	
	333 [60]	15	
	343 [70]	16	
	353 [80]	17	
	68	363 [90]	17
		373 [100]	18
		383 [110]	18
		393 [120]	19
403 [130]		19	
413 [140]		19	
423 [150]		18	
73		433 [160]	19
		443 [170]	19
		453 [180]	19
	463 [190]	18	
	473 [200]	17	
	483 [210]		

TABELA AII. 2 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
73	483 [210]	17
	493 [220]	17
77	503 [230]	18
	513 [240]	18
	523 [250]	18
	533 [260]	19
79	543 [270]	18
	553 [280]	20
	563 [290]	20
	573 [300]	19
	583 [310]	20
	593 [320]	17
81	603 [330]	17
	613 [340]	19
	623 [350]	19
	633 [360]	18
85	643 [370]	19
	653 [380]	19
	663 [390]	17
	673 [400]	

TABELA AII.2 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
85	673 [400]	19
	683 [410]	
87	693 [420]	17
	703 [430]	18
	713 [440]	19
	723 [450]	18
	733 [460]	19
	743 [470]	15
90	753 [480]	18
	763 [490]	16
	773 [500]	15
95	783 [510]	16
	793 [520]	16
	803 [530]	17
	813 [540]	16
	823 [550]	17
	833 [560]	19
	843 [570]	17
	853 [580]	16
	863 [590]	15
	873 [600]	15

TABELA AII.3
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
85	298 [25]	----
64	303 [30]	15
	313 [40]	16
	323 [50]	16
	333 [60]	17
	343 [70]	17
	353 [80]	17
68	363 [90]	18
	373 [100]	18
	383 [110]	18
	393 [120]	18
	403 [130]	18
	413 [140]	18
	423 [150]	18
73	433 [160]	17
	443 [170]	17
	453 [180]	19
	463 [190]	18
	473 [200]	17
	483 [210]	

TABELA AII.3 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
73	483 [210]	18
	493 [220]	17
77	503 [230]	18
	513 [240]	18
	523 [250]	17
	533 [260]	19
	543 [270]	19
79	553 [280]	20
	563 [290]	18
	573 [300]	19
	583 [310]	18
	593 [320]	17
	603 [330]	18
81	613 [340]	17
	623 [350]	18
	633 [360]	17
	643 [370]	17
	653 [380]	18
85	663 [390]	18
	673 [400]	18

TABELA AII.3 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)	
85	673 [400]		
		19	
87	683 [410]	15	
	693 [420]	20	
	703 [430]	20	
	713 [440]	17	
	723 [450]	15	
	733 [460]	17	
	90	743 [470]	16
		753 [480]	18
763 [490]		16	
95		773 [500]	17
	783 [510]	17	
	793 [520]	17	
	803 [530]	16	
	813 [540]	13	
	823 [550]	17	
	833 [560]	17	
	843 [570]	19	
	853 [580]	14	
	863 [590]	15	
	873 [600]		

TABELA AII. 4
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
85	298 [25]	----
64	303 [30]	14
	313 [40]	15
	323 [50]	15
	333 [60]	16
	343 [70]	16
	353 [80]	17
68	363 [90]	17
	373 [100]	18
	383 [110]	17
	393 [120]	19
	403 [130]	19
	413 [140]	19
	423 [150]	18
73	433 [160]	18
	443 [170]	19
	453 [180]	18
	463 [190]	20
	473 [200]	20
	483 [210]	

TABELA AII. 4 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
73	483 [210]	19
	493 [220]	20
77	503 [230]	19
	513 [240]	18
	523 [250]	20
	533 [260]	20
79	543 [270]	20
	553 [280]	20
	563 [290]	20
	573 [300]	20
	583 [310]	18
	593 [320]	16
	603 [330]	17
81	613 [340]	18
	623 [350]	19
	633 [360]	17
	643 [370]	17
85	653 [380]	17
	663 [390]	18
	673 [400]	

TABELA AII.4 (CONTINUAÇÃO)
 CALIBRAÇÃO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA
 PARA TAXA DE AQUECIMENTO DE 18 K/MIN

Saída do Controlador (volts)	Temperatura do Reator (K) [°C]	Taxa de Aquecimento (K/min)
85	673 [400]	19
	683 [410]	
87	693 [420]	18
	703 [430]	17
	713 [440]	19
	723 [450]	17
	733 [460]	16
	743 [470]	15
90	753 [480]	15
	763 [490]	18
	773 [500]	19
	783 [510]	19
95	793 [520]	18
	803 [530]	16
	813 [540]	15
	823 [550]	16
	833 [560]	16
	843 [570]	16
	853 [580]	14
	863 [590]	15
	873 [600]	15

APENDICE IIIMISTURAS CONGELANTES PARA BANHOS CRIOSTATICOS

Ref.: Lange's Handbook of Chemistry , 13th edition, edited by John A. Dean, McGraw-Hill Book Company, 1985

A tabela abaixo fornece a porcentagem de material anidro, na sua mistura eutética com o gelo. Para obter o máximo efeito refrigerante, a mistura congelante deve ser preparada com gelo ao invés de água, e o outro ingrediente deve ser resfriado a 0°C. Para a maioria das aplicações as misturas congelantes mais usadas são aquelas a partir de NaCl ou CaCl₂.

Fórmula da Substância	% Peso	Temperatura Eutética(°C)	Fórmula da Substância	% Peso	Temperatura Eutética(°C)
BaCl ₂	22,5	-7,80	MnSO ₄	32,2	-10,50
CaCl ₂	29,8	-55,00	NH ₄ Cl	18,6	-15,80
Ca(NO ₃) ₂	35,0	-16,00	NH ₄ NO ₃	41,2	-17,35
CuCl ₂	36,0	-40,00	(NH ₄) ₂ SO ₄	38,3	-19,05
Cu(NO ₃) ₂	36,0	-24,00	NaBr	40,3	-28,00
CuSO ₄	11,9	-1,60	Na ₂ CO ₃	5,9	-2,10
FeCl ₃	33,1	-55,00	NaCl	23,3	-21,13
FeSO ₄	13,0	-1,82	NaOH	19,0	-28,00
HCl	24,8	-86,00	NaNO ₃	37,0	-18,50
HNO ₃	32,7	-43,00	Na ₂ SO ₄	12,7	-3,55
K ₂ CO ₃	39,5	-36,50	Na ₂ S ₂ O ₃	30,0	-11,00
KCl	19,75	-11,10	NiSO ₄	20,6	-4,15
K ₂ CrO ₄	36,6	-11,30	SO ₃	32,0	-75,00
KOH	31,5	-65,00	SrCl ₂	26,0	-18,70
KNO ₃	10,9	-2,90	Sr(NO ₃) ₂	24,5	-5,75
MgCl ₂	21,6	-33,60	ZnCl ₂	51,0	-62,00
Mg(NO ₃) ₂	34,6	-29,00	Zn(NO ₃) ₂	39,4	-29,00
MgSO ₄	19,0	-3,90	ZnSO ₄	27,2	-6,55

APENDICE IV

ESPECTROS DE T.P.R. E T.P.D. PARA O REATOR E OS SUPORTES

Os espectros de T.P.R. e T.P.D. do reator vazio e dos suportes utilizados neste trabalho, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ e La_2O_3 , foram obtidos com o intuito de eliminar qualquer interferência que os mesmos pudessem introduzir nos espectros dos catalisadores estudados. Os referidos testes foram realizados nas mesmas condições adotadas para os catalisadores.

Os resultados obtidos estão representados nas Figuras AIV.1 e AIV.2, para o teste de T.P.R., e Figuras AIV.3 e AIV.4, para o teste de T.P.D. . Pode-se observar que o efeito é pequeno, principalmente no caso do T.P.R., só havendo algum tipo de influência a temperaturas elevadas.

Os efeitos verificados para o teste de T.P.D. são um pouco maiores do que aqueles observados para o teste de T.P.R., em virtude do maior tempo de contato entre o gás e as amostras, o que propicia a ocorrência de processos mais lentos, os quais não têm tempo de ocorrer no teste de T.P.R., devido à curta duração do mesmo.

De qualquer modo, como, neste trabalho, se está fazendo uma avaliação apenas qualitativa dos resultados, verifica-se que, se não houvessem sido deduzidos os efeitos do reator e dos suportes, não teria havido grande prejuízo à referida análise. Entretanto, vale observar que é recomendável utilizar-se um reator de quartzo, ao invés de aço, a fim de que se possa obter resultados mais precisos, além de evitar a necessidade de eliminação de interferências.

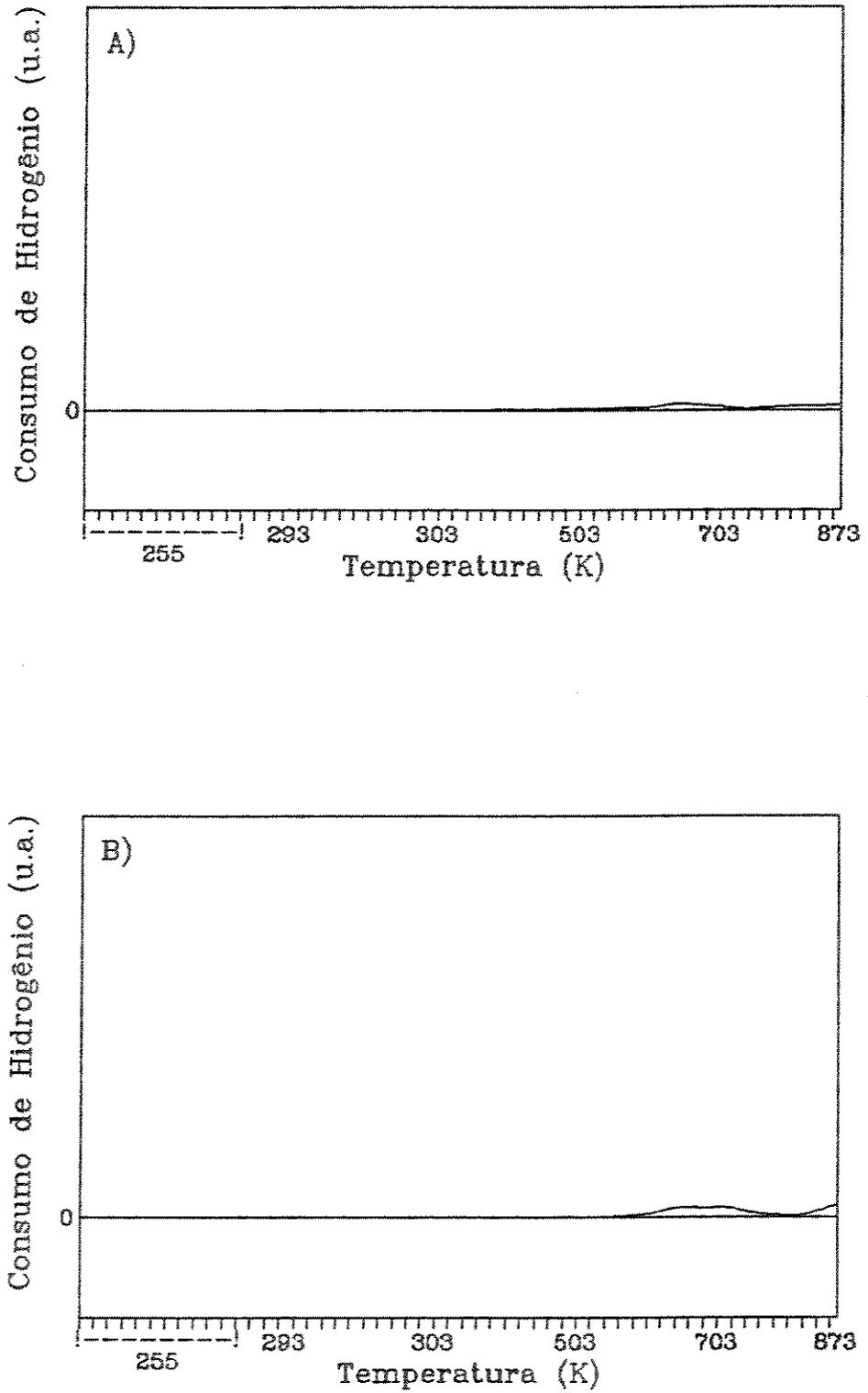


Fig. AIV.1 - ESPECTROS DE T. P. R. PARA : A) Al_2O_3 E B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

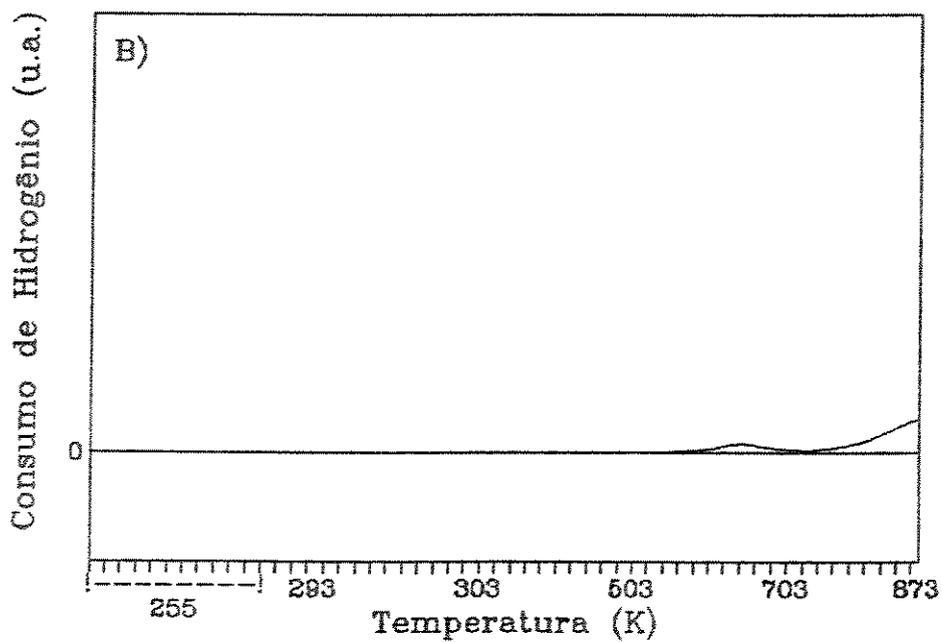
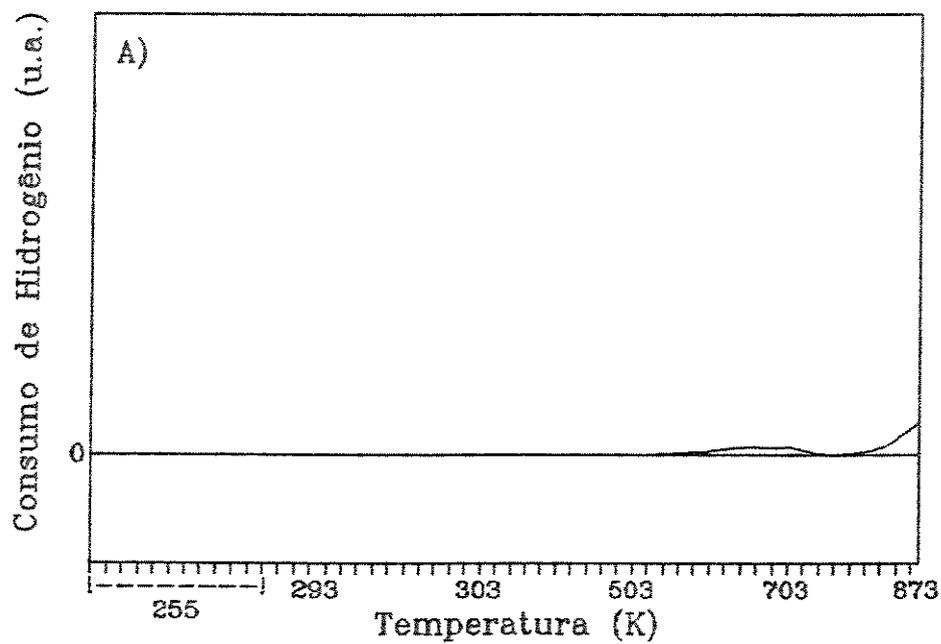


Fig. AIV.2 - ESPECTROS DE T. P. R. PARA : A) La_2O_3 E B) REATOR

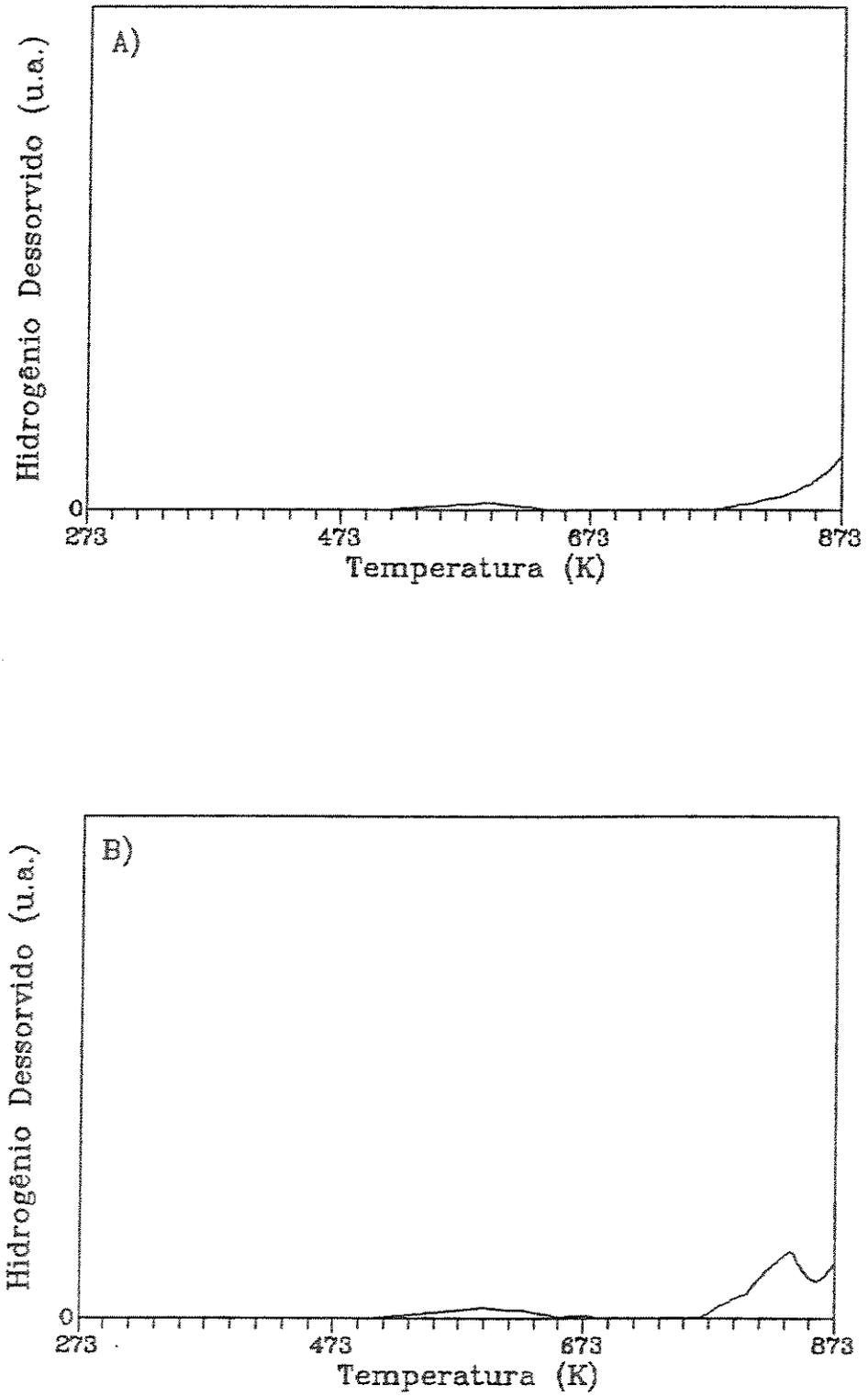


Fig. AIV.3 - ESPECTROS DE T. P. D. PARA : A) Al_2O_3 E B) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

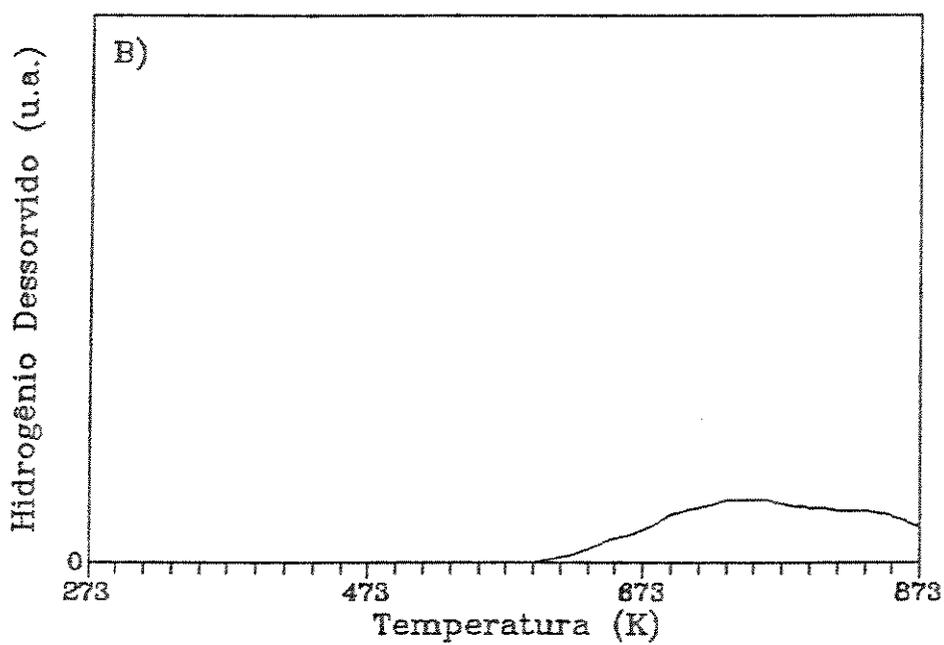
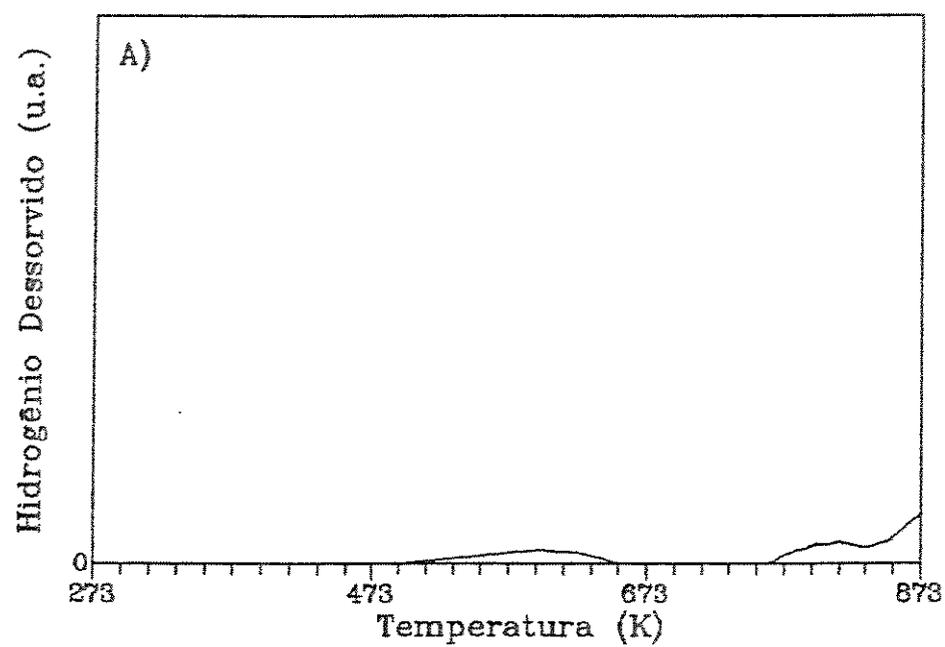


Fig. AIV.4 - ESPECTROS DE T. P. D. PARA : A) La_2O_3 E B) REATOR

APÊNDICE VQUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H₂
(CALIBRAÇÃO E CÁLCULOS DA DISPERSÃO METÁLICA)

A calibração da resposta do sistema para o cálculo da dispersão metálica, forneceu os seguintes resultados médios para cada um dos períodos de passagem de N₂ por um dos ramos do detetor, mantendo-se H₂/N₂ no outro ramo :

Período (seg)	Área (u.a.)	Área Específica (u.a./seg)
20	140.152	6.908
40	339.393	8.394
60	540.689	8.960
80	750.481	9.337
100	949.631	9.458
120	1.153.445	9.577
150	1.456.334	9.696

A curva de Área Específica versus Período encontra-se na Figura AV.1. O valor da área específica tende a um valor constante para períodos acima de 100 seg, refletindo o estabelecimento do estado estacionário. Como não foi possível obter dados para períodos acima de 150 seg. determinou-se a área específica a partir do ajuste da melhor reta que passa entre os três últimos pontos, 100, 120 e 150 seg. , da curva de Área (u.a.) versus Tempo (seg.), que está representada na Figura AV.2 .

Considerando o valor de 10.174,6 u.a./seg. para a área específica, e uma vazão de gás de 100 cm³/min, com um teor de H₂ de 2,20% vol., obtém-se o seguinte valor para o fator de calibração:

$$\text{Fator} = 1,4633 \times 10^{-4} \quad (\mu\text{mol H}_2 / \text{u.a.}) \quad (\text{AV.1})$$

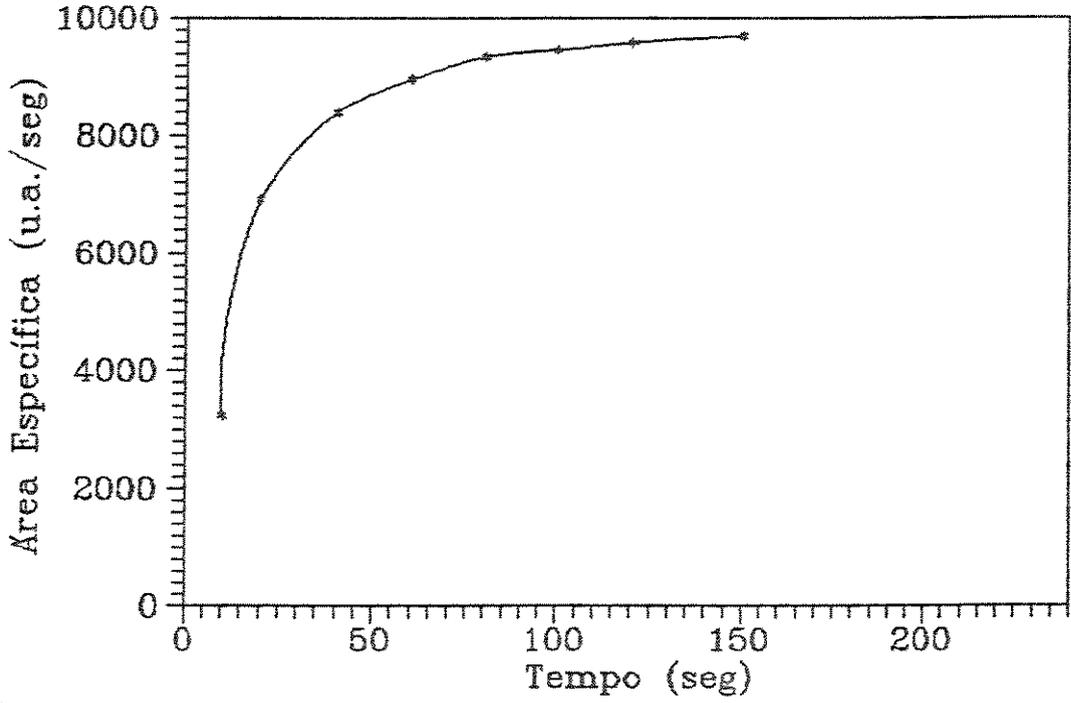


Fig. AV.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H₂

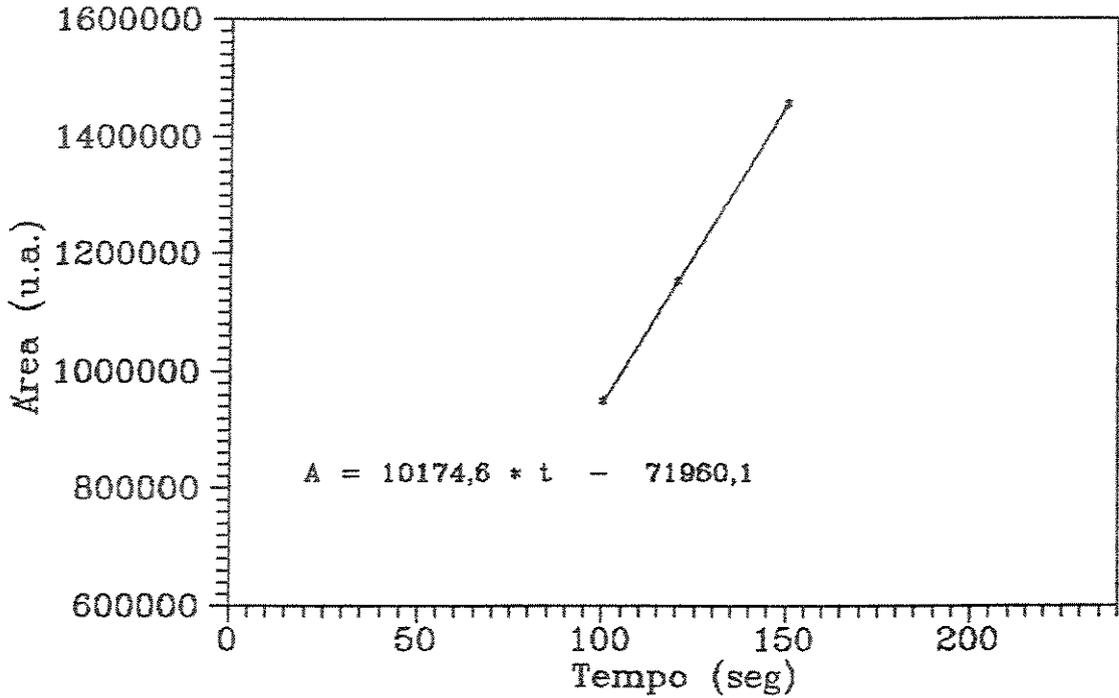


Fig. AV.2 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA PARA O FATOR DE CALIBRAÇÃO DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H₂

A dispersão metálica é dada por :

$$D_M = \frac{N_s}{N_T} \quad (\text{AV. 2})$$

onde, N_s = no. de átomos do metal à superfície;
 N_T = no. total de átomos do metal no catalisador.

Considerando que, conforme pode-se verificar pela literatura, a estequiometria de adsorção do H_2 no Pd é de 1 (um) átomo de Hidrogênio por átomo de Pd, então pode-se fazer :

$$D_M = \frac{N_H}{N_T} \quad (\text{AV. 3})$$

onde, N_H = no. de átomos de Hidrogênio adsorvidos;
 N_T = no. total de átomos do metal no catalisador.

Expressando N_H em termos do número de moles de H_2 adsorvido, por unidade de massa de catalisador, e N_T em termos de teor de metal no catalisador, e considerando-se que o Número de Avogadro aparece tanto no numerador quanto no denominador, sendo portanto eliminado, ter-se-a :

$$D_M = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot n_{H_2}}{(\% \text{ peso metal} / 100) / P_{AM}} \quad (\text{AV. 4})$$

onde, n_{H_2} = no. de moles de H_2 /g cat., ($\mu\text{mol/gcat}$);
 P_{AM} = peso atômico do metal.

Para o caso deste trabalho, em que o metal é o Pd, cujo peso atômico é 106,4, e o seu teor em todos os catalisadores é o mesmo, e igual a 5% em peso, a Equação AV.4 toma a seguinte forma:

$$\underline{D_M = 4,256 \cdot 10^{-3} \cdot n_{H_2}} \quad (\text{AV. 5})$$

onde, n_{H_2} = no. de moles de H_2 /g cat., ($\mu\text{mol/gcat}$).

Para o cálculo da quantidade consumida de H_2 por unidade de massa do catalisador, utilizou-se ainda uma massa de 0,200g

para cada amostra. Antes, porém, de aplicar o fator de calibração (AV.1), deduziu-se da área de consumo de H_2 obtida para cada catalisador, aquela obtida para o suporte correspondente. A amostra do suporte, à qual foi aplicada a quimissorção de H_2 , tinha uma massa equivalente àquela do suporte, presente em 0,200g de catalisador.

As áreas obtidas na quimissorção de H_2 nos catalisadores estudados, já deduzidos os efeitos dos suportes, assim como os respectivos consumos de H_2 e as dispersões metálicas, para cada um dos procedimentos adotados, encontram-se resumidos nas Tabelas AV.1 e AV.2. Os picos de dessorção obtidos para os suportes e o reator estão nas Figuras AV.3 e AV.4.

TABELA AV.1

RESULTADOS DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2
(PROCEDIMENTO 1 : TEMPO DE CONTATO H_2 - AMOSTRA = 60 MIN.)

Catalisador	Área (u.a)	H_2 adsorvido ($\mu\text{mol/gcat}$)	Dispersão (%)
5% Pd/ Al_2O_3	160.443	117,39	49,96
5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3	138.757	101,52	43,21
5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$	249.114	182,27	77,57
5% Pd/ La_2O_3	256.538	187,70	79,89

TABELA AV.2

RESULTADOS DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2
(PROCEDIMENTO 2 : TEMPO DE CONTATO H_2 - AMOSTRA = 10 MIN.)

Catalisador	Área (u.a)	H_2 adsorvido ($\mu\text{mol/gcat}$)	Dispersão (%)
5% Pd/ Al_2O_3	64.143	46,93	19,97
5% Pd-1% La_2O_3/Al_2O_3	59.873	43,81	18,65
5% Pd/ $Al_2O_3-La_2O_3$	128.686	94,16	40,07
5% Pd/ La_2O_3	118.504	86,71	36,90

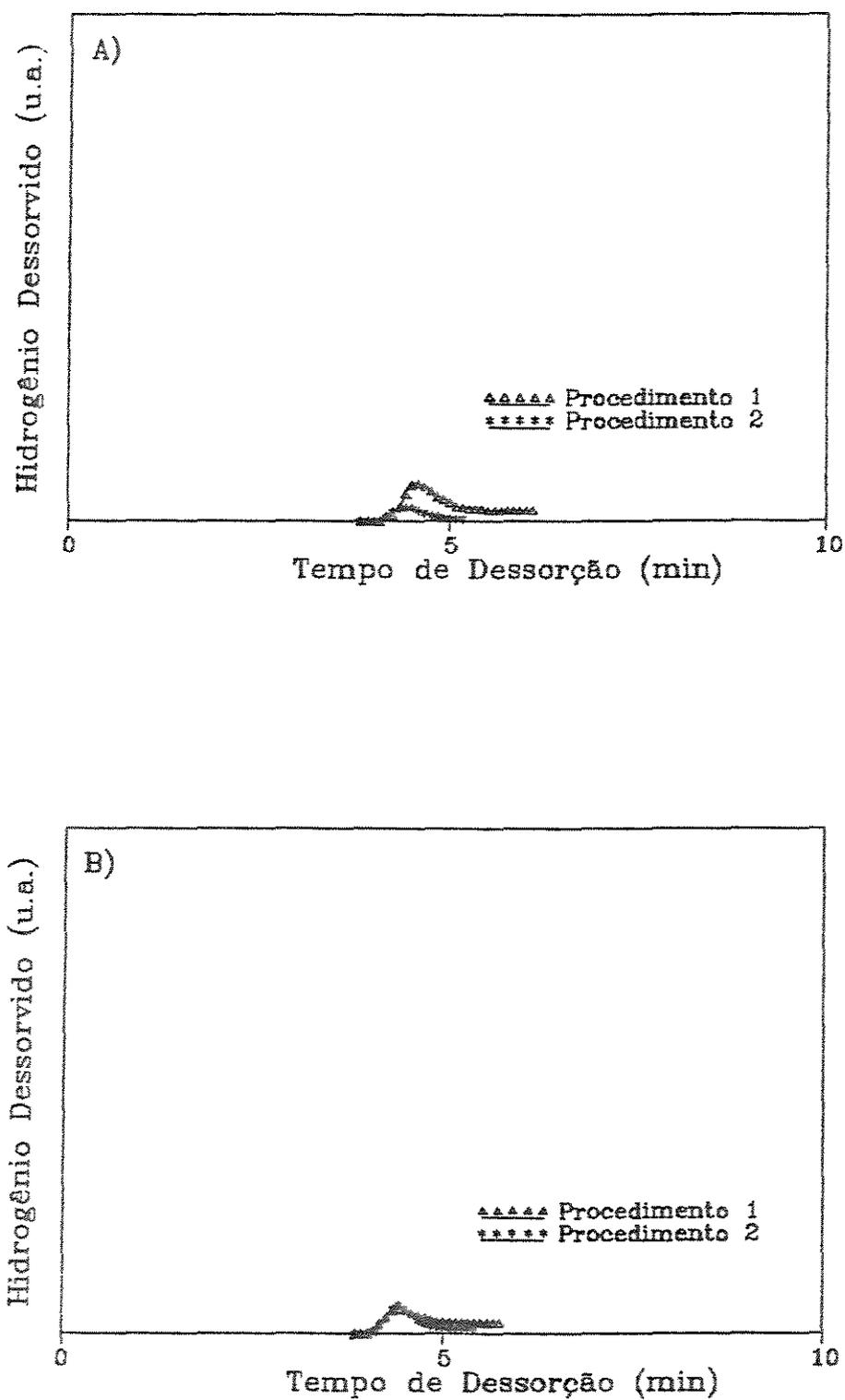


Fig. AV.3 - PICOS DE DESSORÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2 : A) Al_2O_3
B) $Al_2O_3-La_2O_3$

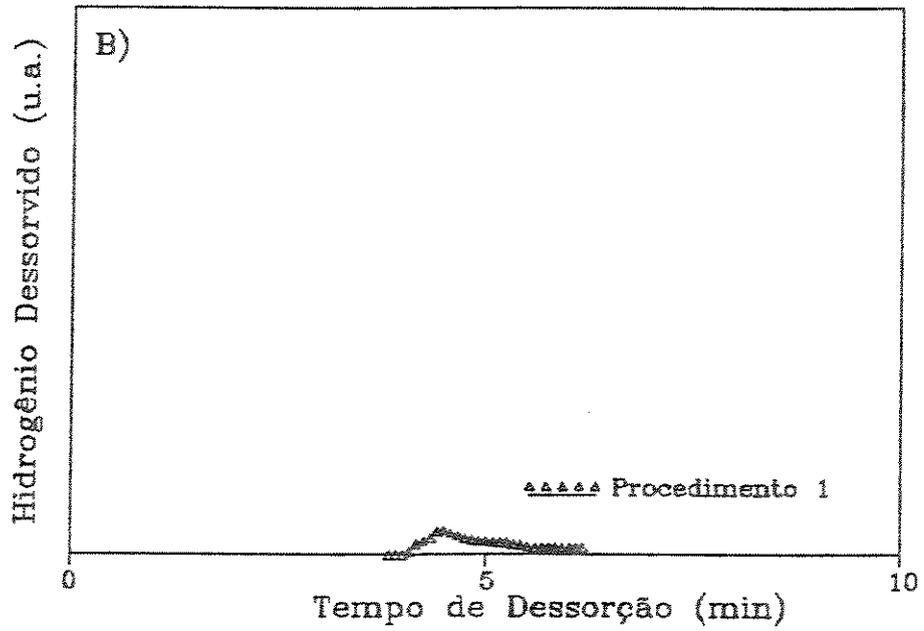
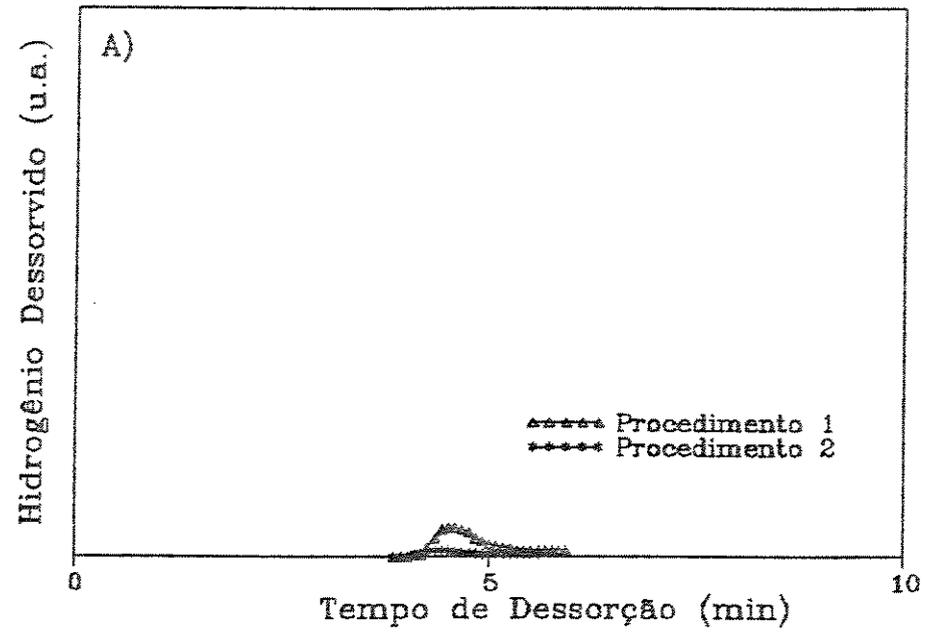


Fig. AV.4 - PICOS DE DESSORÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA QUIMISSORÇÃO SELETIVA DE H_2 : A) La_2O_3
B) REATOR

APENDICE VI

FICHAS ASTM DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Ref: Powder Diffraction File - Search Manual - Alphabetical
 Listing Inorganic (1973) ; Publ: Joint Committee on Powder
 Diffraction Standards

d(Å)	2.64	3.54	2.91	6.89	LaOCl					
I/I ₁	100	90	80	30	Lanthanum Oxide Chloride					
Rad. cuKα	λ 1.5418	Filter Ni			d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Cell			6.89	30	001	1.436	2	213
I/I ₁	Diffractometer				3.54	90	101	1.425	2	221
Ref.	NBS Circular 539, 7, 22, (1957)				3.441	10	002	1.376	2	005
Sys.	Tetragonal S. G. P4/MMM(129)				2.914	80	110	1.347	8	301
a ₀	4.120	b ₀	c ₀	6.822	2.681	8	111	1.342	4	222
A	C	1.670	Z	2	2.642	100	102	1.321	2	204
α	β		γ		2.294	8	003	1.306	4	105
Ref.	Ibid		Dx 5.411		2.224	30	112	1.303	10	310
εα	ηωβ	εγ	Sign		2.060	40	200	1.2805	4	311
2V	D	mp			2.005	6	103	1.2754	8	302
Ref.	Color				1.975	6	201	1.2573	14	214
Sample prepared by heating					1.803	25	113	1.2444	4	215
LaCl ₃ ·7H ₂ O at 100°C. Spect. Anal					1.780	30	211	1.2295	4	223
showed <0.1% Pr, Si; <0.01% Ca;					1.768	8	202	1.2186	6	312
<0.001% Cr, Mg					1.720	2	004	1.1778	2	303
PbClF structure type. Pattern					1.624	40	212	1.1446	6	205
made at 25°C					1.587	16	104	1.1328	8	313
					1.533	8	203	1.1275	6	321
					1.481	4	114	1.1027	4	215
					1.457	12	220			

d(Å)	2.94	3.44	2.04	7.93	La ₂ O ₂ CO ₃					
I/I ₁	>> 100	> 100	85	40	Lanthanum Oxide Carbonate					
Rad. cuKα λ	1.5418	Filter	Ni	d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl	
Dia.	Cut off	Cell		7.93	40	002				
I/I ₁ Diffractometer				3.98	55	004				
Ref. Caro et al., Arizona State University (1969)				3.53	60	100				
				3.44	>100	101				
				3.22	55	102				
Sys. Hexagonal S.G.				2.936	>>100	103				
a ₀ 4.078	b ₀	c ₀ 15.95		2.649	60	006				
A	C	Z 2		2.123	45	106				
α	β	γ		2.036	85	110				
Ref. Ibid		Dx 5.346		1.974	12	112				
εα	ηωβ	εγ	Sign	1.914	60	107				
2V	D 5.3(23.5°)	mp	Decomposes	1.814	40	114				
Ref. Ibid		Color	White	1.765	8	200				
Type II				1.753	14	201				
Lattice constant data for 27°C				1.719	5	202				
				1.675	30	203				
				1.611	40	116				

d(Å)	3.44	2.94	2.04	7.93	La ₂ CO ₅ (Type II) La ₂ O ₂ CO ₃					
I/I ₁	>100	>100	85	40	Lanthanum Oxide Carbonate					
Rad. cuKα λ	1.5418	Filter	Ni	d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl	
Dia.	Cut off	Cell		7.93	40	002				
I/I ₁ Diffractometer				3.98	55	004				
Ref. Caro et al., Arizona State University, to be published				3.53	60	100				
				3.44	>100	101				
				3.22	55	102				
Sys. Hexagonal S.G.				2.936	>100	103				
a ₀ 4.078	b ₀	c ₀ 15.95		2.649	60	006				
A	C	Z 2		2.122	45	106				
α	β	γ		2.035	85	110				
Ref. Ibid		Dx 5.346		1.973	12	112				
εα	ηωβ	εγ	Sign	1.913	60	107				
2V	D 5.3(23.5°)	mp	Decomposes	1.813	40	114				
Ref. Ibid		Color	White	1.765	8	200				
				1.753	14	201				
				1.722	6	202				
				1.716	4	115				
				1.675	30	203				
				1.615	40	116				

d(Å)	2.91	2.89	1.92	4.20	La ₂ O ₃					
I/I ₁	100	50	50	15	Lanthanum Oxide					
Rad. FeKα ₁ λ	1.9360	Filter			d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Cell			4.20	15	202	1.795	2	404
I/I ₁					4.02	20	301			
Ref. Willer and Daire, Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 92, 33 (1969)					3.59	25	202			
					3.30	45	210			
					3.17	45	401			
Sys. Monoclinic S.G.					2.905	100	501			
a ₀ 14.60	b ₀ 3.717	c ₀ 9.278			2.887	50	311			
A 3.93	C 2.496	Z			2.799	45	303			
α	β 99.85°	γ			2.331	15	213			
Ref. Ibid			Dx		2.298	4	204			
εα	ηωβ	εγ	Sign		2.208	6	104			
2V D			mp		2.144	20	511			
Ref.			Color		2.008	45	702			
Another method of indexing lead to the monoclinic cell;					1.950	20	612			
a ₀ = 14.39, b ₀ = 3.750; c ₀ = 9.036					1.937	10	304			
β = 94.29°					1.922	50	ni			
					1.910	25	611			
					1.857	35	020			
					1.829	35	005			
					1.807	20	613			

d(Å)	2.98	1.97	2.28	3.41	La ₂ O ₃					
I/I ₁	100	63	58	34	Lanthanum Oxide					
Rad. CuKα λ	1.5418	Filter Ni			d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Cell			3.41	34	100	1.0901	7	213
I/I ₁	Diffractometer				3.063	31	002	1.0658	4	302
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. III (1953)					2.980	100	101	1.0220	<1	006
					2.278	58	102	0.9952	3	205
					1.968	63	110	0.9840	3	220
Sys. Hexagonal S.G. D ₃ ² - P321					1.753	52	103	0.9787	1	106
a ₀ 3.9373	b ₀	c ₀ 6.1299			1.705	4	200	0.9454	<1	310
A	C 1.557	Z 1			1.656	24	112	0.9372	3	222
α	β	γ			1.642	17	201	0.9345	5	311
Ref. Ibid					1.532	3	004	0.9131	2	304
εα	ηωβ	εγ	Sign		1.490	5	202	0.9070	2	116
2V Dx 6.573			mp		1.398	2	104	0.8883	5	215
Ref.			Color		1.309	7	203	0.8766	1	206
Sample from Fairmount Chem. Co.					1.289	2	210	0.8583	4	313
Spect. Anal.: <0.01% Ca, Mg, Si;					1.261	12	211	0.8480	2	107
<0.001% Al, Cu, Fe, Pb					1.209	6	114	0.8443	1	401
X-Ray Pattern at 26°C					1.1879	4	212	0.8283	2	224
PbClF structure type. Pattern					1.1538	4	105	0.8050	1	314
made at 25°C					1.1396	2	204	0.8007	2	117
					1.1367	4	300			

d(Å)	2.27	1.87	3.19	5.65	La(OH) ₃					
I/I ₁	100	90	85	65	Lanthanum Hydroxide					
Rad. cuKα	λ	1.542	Filter	Yes	d (Å)	I/I ₁	hkl	d (Å)	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off	Cell			5.65	65	100			
I/I ₁	Diffractometer				3.26	75	110			
Ref.	Roy and McKinstry, Acta Cryst., vol. 6, 366 (1953)				3.19	85	101			
					2.823	25	200			
					2.50	5	111			
Sys.	Hexagonal	S.G.	P63/M(176)							
a ₀	6.528	b ₀		c ₀	3.855	2.276	100	201		
A		C	0.591	Z	2	2.136	10	210		
α		β		γ		1.922	10	002		
Ref.	ibid				1.884	25	300			
ε _α	1.768	ηωβ	1.740	εγ	Sign +	1.870	90	211		
2V	Dx 4.453	mp			1.631	20	220			
Ref.	ibid	Color			1.565	15	310			
					1.452	2	311			
					1.411	5	400			
					1.296	5	320			
					1.231	20	410			

Nota : Em função das tabelas constantes deste Apêndice serão transcrições daquelas encontradas na publicação em referência, utilizou-se a notação inglesa para os valores numéricos, ou seja, ponto decimal ao invés de vírgula.

APENDICE VII

TABELA DE ENERGIAS DE LIGAÇÃO PARA OS TESTES DE X.P.S.

10 Zn 3d	*45 Re 4f7	93 Ba 4d3	*185 Se A	318 Ge A	483 Ru 3p1	*710 Fe 2p3	995 Xe 3p1
10 Ca 5p	45 W 5p1	94 Fe 3s	*186 Yb 4d5	*319 Ar 2s	*486 Sn 3d5	711 Ni A	997 Cs 3p3
11 Cd 4d	*46 As 3d	95 Th 5d3	*189 Br 3p1	*320 F5 3s	487 Yb 4s	712 Cu A	999 O A
12 Si 3s	46 Os 5p3	96 Ag 4s	*192 B 1s	*320 Er 4p3	490 W 4p1	714 Th 4d3	1002 Cr A
13 Hb 4p	46 Re 5p1	96 Ir 5s	*192 P 2s	324 U 5s	492 Ga A	*716 Sn 3p3	1002 Te A
*13 Tl 5d5	47 Y 4s	*96 U 5d5	192 Ba 4p1	331 Pt 4d3	494 Sn 3d1	718 Ag 1s	1005 Hb 3d3
15 Ba 5p	47 Re 4f7	*99 Hg 4f7	195 La 4p3	332 Dy 4p1	*495 Ir 4p3	718 Ni A	1009 Ni 2s
15 P 3s	*48 Hn 4p	100 Tl 5p1	195 U 5p3	*332 Zr 3p3	*496 Na A	720 Cu A	1011 Te 3s
15 Ne 2p	*49 I 4d5	101 Sb 4p	*195 Lu 4d5	*335 Pd 3d5	*496 Hf 3p3	*720 Co A	*1012 Te A
15 S 3s	49 Th 5p1	102 Pt 5s	*198 Cl 2p3	*335 Th 4f7	*498 Zn A	722 Tl 4p1	1019 V A
15 Xe 5s	*50 Mn 3p	103 Hg 4f5	199 Cl 2p1	*335 Au 4d5	500 Sc 2s	722 Tl 2p1	*1022 Zn 2p3
16 Tl 5d3	50 I 4d3	*103 Si 2p3	201 Yb 4d3	*337 Tm 4p3	506 Lu 4s	724 Pt 4s	1027 Sb A
16 K 3p	*50 Os 4f7	104 Si 2p1	205 Lu 4d3	340 Pd 3d3	509 Gz A	*724 Cs 3d5	*1035 Sb A
16 Cl 3s	51 Ir 5p3	104 Co 3s	*205 Nb 3d5	342 As A	510 Mo 3s	738 Cs 3d1	1045 Zn 2p1
*17 Hf 4f7	51 Pt 5p3	104 Pb 5p1	*206 Ce 4p3	343 Hb 4p1	*517 V 2p3	*738 U 4d5	1045 U 4p3
18 La 5p	51 Ho 5s	*104 La 4d	206 Xe 4s	344 Th 4f5	518 Re 4p1	752 Nd A	1053 Sn A
*18 Pb 5d5	51 Hg 2p	105 U 5d3	208 As 3s	346 Zr 3p1	*519 Pt 4p3	758 Sn 3p1	1055 V A
18 Hf 4f5	52 Os 4f5	*106 Ga 3p3	208 Nb 3d3	*346 Yb 4p3	519 Ga A	760 Au 4s	*1059 V A
19 In 4d	52 Pd 4p	108 Au 5s	*209 Kr 3p3	348 Sn 4s	521 Rh 3p1	763 Pb 4p1	*1060 Sn A
19 Ce 5p	53 Th 5s	*108 Ce 4d	209 La 4p1	*348 Ca 2p3	524 V 2p1	767 Sb 3p3	1063 Cs 3p1
20 Pb 5d3	53 Yb 5s	109 Cd 4s	*212 Hf 4d5	*349 Ge A	*530 Sb 3d5	770 Hn 2s	1063 Ba 3p3
20 Ho 5p	53 Zr 4s	*110 Rb 3d5	217 Kr 3p1	351 Ca 2p1	*531 O 1s	771 Cd 3s	1071 I 3s
20 Ga 3d	54 Au 5p3	110 Ga 3p1	*218 Pr 4p3	352 Hg A	*532 Pd 3p3	778 Hf A	*1071 Hs 1s
21 Gd 5p	54 Sc 3s	*111 Be 1s	221 Ce 4p1	353 Au 4f3	535 Hb A	780 U 4d3	1072 Ti A
21 Sr 4p	*55 Li 1s	111 Pb 3d3	223 Hf 4d3	*359 Lu 4p3	538 Hf 4s	*781 Hs 3d5	1076 In A
21 Cs 5s	*56 Fe 3p	113 Ni 3s	*227 S 2s	*359 Sr 3s	539 Sb 3d3	*782 Co 2p3	*1082 Sn 3d5
21 Kr 4s	57 Lu 5s	113 Te 4p	*229 Hf 4p3	360 Eu 4s	547 Cu 4p1	782 Co A	*1084 In A
22 Sn 5p	58 Hg 5p3	*114 Pr 4d	229 Cs 4s	*360 Hg 4d5	*547 Au 4p3	784 Ni A	1097 Cu 2s
22 Eu 5p	58 Os 5p1	117 Bi 5p1	229 Th 5p1	*361 Nb 3p3	548 Cu A	788 Pr A	*1105 Ti A
22 Ar 3s	58 Nb 4s	*118 Tl 4f7	*230 Ta 4d5	366 Ir 4p1	559 Pd 3p1	*789 Fe A	1106 Cd A
*23 Pr 2s	*58 Se 3d	120 Hg 5s	232 As A	367 As A	563 Zn A	796 Ba 3d1	*1107 H A
23 Fr 5p	59 Ag 4p	*120 Al 2s	*232 Ho 3d5	*368 Ag 3d5	566 Ta 4s	797 Co 2p3	1108 Sn 3d3
23 Yb 5p	*60 Ir 4f7	122 Cu 3s	234 Se 3s	374 Ag 3d3	568 Cu A	800 Hg 4s	*1113 Cd A
25 Ca 3p	60 Er 5s	*122 Hf 4d	235 Ho 3d3	376 Cd 4s	570 Tl 2s	806 Bi 4p1	*1118 Ge 2p3
25 Sn 4d	60 Th 6s	122 Tl 4f5	*237 Rb 3p3	*377 K 2s	571 Hg 4p3	814 Sb 3p1	1125 La 3p3
*25 Ta 4f7	*60 Xe 4d5	123 I 4p	237 Pr 4p1	378 As A	*573 Ag 3p3	824 Te 3p3	1128 Au A
*25 Bi 5d5	62 Tl 3s	125 Ge 3p3	*241 Ar 2p3	379 Hb 3p1	*577 Cr 2p3	827 Ce A	*1131 Hg 3d5
25 Nd 5p	*63 Na 2s	129 Ce 3p1	242 Ta 4d3	379 Hg 4d3	*577 Te 3d5	828 In 3s	*1134 Ag A
26 Tb 5p	63 Ir 5p1	*133 Sn 4d	243 Ar 2p1	*381 U 4f7	577 Zn A	*831 F A	1137 Ba 3p1
26 Dy 5p	63 Co 3p	*134 Eu 4d	*244 W 4d5	*381 Hf 4p3	577 Ir 4p1	*836 La 3d5	1142 Xe 3s
27 Y 4p	63 Dy 5s	*134 P 2p3	246 Hb 3p1	386 Tm 4p1	585 Ru 3s	837 Co A	1145 Ga 2p1
27 Ta 4f5	63 Ir 4f5	134 Sr 3d5	247 Nd 4p1	*386 Tl 4d5	586 Cr 2p1	843 Co A	1152 Sn A
27 Bi 5d3	65 Hf 5s	135 Sr 3d3	250 Sm 4p3	392 U 4f5	586 Zn A	846 Fe 2s	*1159 Pd A
28 Lu 5p	66 Pt 5p1	135 P 2p1	253 Ba 4s	*396 Y 3s	587 Te 3d3	846 Fe A	1161 Eu 3p1
29 Er 5p	67 Hb 4s	*137 Tl 5s	257 W 4d3	397 Ga A	593 W 4s	846 Tl 4s	1168 Th 4d3
29 Rb 4s	68 Cd 4p	*137 Pb 4f7	*257 Eu 4p3	*398 Hb 3p3	595 Gf A	853 La 3d3	1184 Ce 3p3
*30 F 2s	*68 Ni 3p	138 Sn 4s	*257 Br 3s	398 Th 4s	603 Ag 3p1	854 Hn A	*1186 Gd 3d5
30 Na 2p	*69 Br 3d5	138 Zn 3s	260 He 4d5	399 Yb 4p1	608 Pt 4p1	855 Ni 2p3	1189 Rh A
30 Zr 4p	70 V 3s	*141 Cd 4d	261 Se A	*399 N 1s	609 Tl 4p3	857 F A	1195 Sn 2s
32 Hf 5p3	70 Br 3d3	139 Xe 4p	268 Sm 4p1	*402 Sc 2p3	*618 Cd 3p3	859 La A	1195 Ca A
32 Tm 5p	71 Ta 5s	143 Se A	*268 As A	*405 Cd 3d5	*619 I 3d5	863 He 1s	1206 La 3p1
32 K 3s	71 Ta 5s	143 Se A	*269 Cl 2s	405 Ta 4p3	625 Re 4s	872 Hf 2p1	1215 Cs 3s
*32 W 4f7	*71 Pt 4f7	145 As 3p3	*270 Sr 3p3	*407 Sc 2p1	627 Cu A	*873 La A	1218 Gd 3d3
32 Sc 3p	72 Au 5p3	147 Pb 5s	*271 Gd 4p3	407 Tl 4d3	627 Hf 3s	874 I 3p3	1218 Ru A
32 Eu 5s	74 Pt 4f5	150 As 3p1	*273 Os 4d5	410 Lu 4p1	629 Hf A	875 Te 3p1	*1221 Ge 2p3
*33 Ge 3d	75 Ru 4s	*154 Si 2s	274 Re 4d3	*412 Pb 4d5	630 I 3d3	*682 Ce 3d5	*1226 C A
33 U 6p3	75 W 5s	154 Dy 4d	274 La 4s	415 Hb 3p1	632 V 2s	865 Sn 3s	*1236 K A
*34 Nb 4p	*75 Cs 4d5	154 Sb 4s	*279 Ru 3d5	416 Dy 4s	635 Eu A	890 Ba A	*1240 Tb 3d5
*34 Sb 4d	*75 Cu 3p3	*158 Bi 4f7	280 Sr 3p1	419 Co A	639 Cu A	893 Pb 4s	1243 Pr 3p3
34 W 4f5	*75 Al 2p	158 Cs 4p3	284 Ru 3d3	*424 W 4p3	*642 Hn 2p3	893 Fe A	1252 Ge 2p1
35 W 5p3	76 Tl 5p3	*159 Y 3d5	*285 C 1s	*424 Ga A	644 Pb 4p3	903 Fe A	*1270 Ar A
36 Cd 5s	76 Cr 3s	160 Ga 3s	*286 Tb 4p3	432 Zr 3s	645 Au 4p1	903 Ce 3d3	1272 Ce 3p1
36 La 5s	77 Cu 3p1	160 Bi 5s	*287 Kr 3s	434 Pb 4d3	646 Ni A	*904 Hn A	1273 U 4p1
37 Ta 5p3	77 Cs 4d3	161 Y 3d3	288 Ce 4s	436 Ho 4s	647 Cu A	905 Ba A	1276 Tb 3d3
*37 Ti 3p	81 Rh 4s	*161 Hb 4d	289 Gd 4p1	437 Hf 4p1	652 Cd 3p1	918 Cs A	1293 Ba 3s
37 Ce 5s	81 Hg 5p1	163 Bi 4f5	290 Os 4d3	439 Ca 2s	653 Hn 2p1	929 Co 2s	*1295 Dy 3d5
38 Pr 5s	83 Re 5s	*163 S 2p3	290 Th 4s	440 Ge A	655 Cs 4s	930 I 3p1	1300 Ga 2s
38 Hf 5p1	*84 Au 4f7	164 S 2p1	291 Se A	*440 Bi 4d5	657 Zn A	*931 Pr 3d5	1300 Th 4s
39 Sr 4s	84 Os 5s	*164 Se 3p1	291 Se A	*445 Pa 4p3	664 Zn A	932 Cu A	1301 Nd 3p3
40 Ba 5s	85 Pb 5p3	*168 Ir 4d5	*292 K 2p3	*445 In 3d5	*667 In 3p3	*932 Co 2p3	1305 B A
40 Mo 4p	85 Hn 3s	169 Cs 4p1	*293 Dy 4p3	449 Er 4s	*668 He A	934 Xe 3p3	*1305 Hf 1s
40 Tl 5p	86 Pd 4s	170 Se 3p1	295 K 2p1	451 Ge A	*669 Xe 3d5	937 Bi 4s	*1305 Cl A
40 Sm 5s	*88 Th 5d3	173 Te 4s	*295 Ir 4d5	453 In 3d3	670 Pd 3s	943 Xe A	*1327 As 2p3
41 Nd 5s	88 Au 4f5	177 Er 4d3	*302 Y 3p3	*458 Tl 2p3	673 Sn A	945 Sb 3s	1332 Dy 3d3
42 Ho 2s	*88 Kr 3d5	180 Ba 4p3	303 Se A	*461 Ru 3p3	677 Hg 4p1	951 Pr 3d3	*1336 S A
*42 V 3p	*89 Zn 3p3	*180 Th 4d	305 Pr 4s	464 Bi 4d3	*677 Th 4d5	952 Mn A	1338 Pr 3p1
43 Ru 4p	89 Kr 3d3	*182 Zr 3d5	*306 Ho 4p3	464 Tl 2p1	679 Bi 4p3	952 Cu 2p1	*1351 Ho 3d5
43 Th 4p3	90 Sn 4p	*182 Ir 3p1	*307 Hf 3d5	465 Ta 4p1	682 Xe 3d3	*955 Xe A	1363 As 2p1
44 Cr 3p	*90 Ba 4d5	182 Th 5p3	*307 Hf A	469 Hb 3s	*685 F 1s	*962 Cr A	1367 La 3s
44 Ca 3s	*90 Hg 2s	184 Zr 3d3	311 Tl 4p1	*469 Os 4p3	690 Ir 4s	963 Th 4p3	1391 Hs 3d3
*44 Te 4d	91 Zn 3p1	184 Co 3s	312 Hb 3d3	472 Th 4s	697 Cr 2s	969 I A	1406 Pd 3p1
45 Ta 5p1	93 Bi 5p3	185 I 4s	*314 Pt 4d5	475 Zn A	701 Ne A	*977 O A	*1409 Er 3d5
					704 In 3p1	*983 I A	1422 Sn 3p3
					705 Co A	*981 Hf 3d5	1453 Er 3d3

Notas : 1) Fonte de Raios-X : Al ; 2) 1= sub-nível 1/2, 3=sub 3/2, 5= sub 5/2, 7= sub 7/2 ; A = Auger ; 3) * = Um dos 3 valores mais intensos no espectro do elemento ; 4) Dados obtidos do gráfico de Energias de Ligação vs. Z para estados específicos dos elementos.