

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E
REATIVIDADE DE CATALISADORES DE PRATA SUPORTADA SOBRE
ALUMINA GAMA**

Autor: Messias Borges Silva

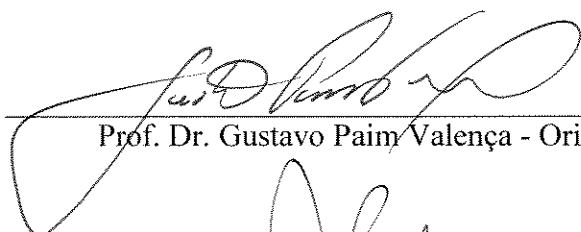
Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

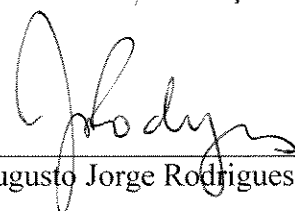
Campinas - São Paulo
Dezembro - 1996



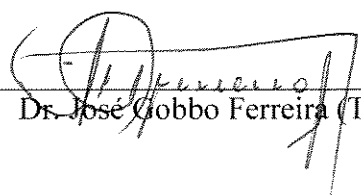
Tese de Doutorado defendida por Messias Borges Silva e aprovada em 20 de Dezembro de 1996 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



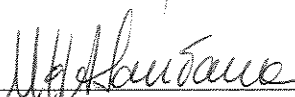
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença - Orientador



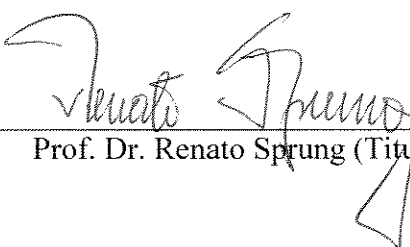
Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (Titular)



Dr. José Gobbo Ferreira (Titular)

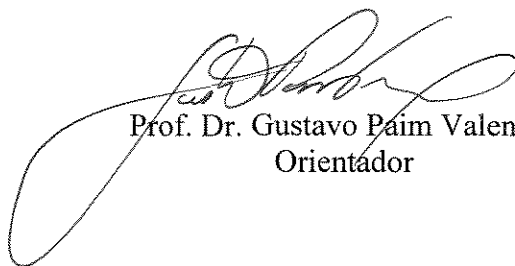


Prof. Dra. Maria Helena Andrade Santana (Titular)



Prof. Dr. Renato Sprung (Titular)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Messias Borges Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de dezembro de 1996.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
Orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANT

**Ao meu pai, *in memoriam*, e
à minha família.**

AGRADECIMENTOS

Ao Grande Arquiteto do Universo por mais esta oportunidade.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença por ter me aceito como orientado e pela grande contribuição dada à minha formação.

À estagiária de Iniciação Científica Angela Deuse Siqueira pela dedicação, paciência, zelo e competência dedicados nesses dois últimos anos.

À Profª Drª. Maria Helena Santana pelo alto grau de profissionalismo, compreensão e amizade dedicados no início da minha jornada.

Ao meu irmão Evaldo Borges Silva pela paciência, amizade e trabalhos datilográficos quando da apresentação dos seminários.

À FAENQUIL pela oportunidade.

Ao Professores Doutores Gilberto Marquez da Cruz, Gilberto Garcia Cortez, Maria Lúcia C.P. Silva, Antônio Aarão Serra, Jayne Barbosa, Gilberto Luiz Jardim, Wilma Lúcia, e as Professores MSc. Sebastião Ribeiro, Marco Antônio Carvalho Pereira, Sérgio Cobianchi e Marivone Nuno Roma pela ajuda e incentivo.

Ao pessoal do DEMAR: Profª. Drª Rosa Ana Conti, MSc. Ângelo Capri, MSc. Paulo Suzuki, Téc. José Roberto Villar Barbosa e estagiária Nayra pelo apoio na caracterização.

Aos amigos e professores Carlos Roberto de Oliveira Almeida, Antônio Clélio Ribeiro e Felipe Rinaldo Queiroz de Aquino pela oportunidade profissional e incentivo durante esses anos.

Ao Engenheiro Fernando José Novaes pelos ensaios de análise térmica.

Ao pessoal do INPE de Cachoeira Paulista: Dr. David, Dr. José Augusto, Dr. Gobbo, MSc. Turíbio, MSc. Bressan, Téc. Tertulino, Téc. Alvino, Estagiário João e todos do Laboratório de Combustão e Propulsão (LCP).

Ao pessoal do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar/ UNESP.

À CAPES - PICDT pela grande ajuda financeira.

À FAPE / FAENQUIL pelo suporte financeiro.

RESUMO

Catalisadores de $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo método de impregnação incipiente usando como precursor o sal AgNO_3 , alterando variáveis de processo que foram : teor metálico de 1.0 , 10.0 e 20.0%; pH 1.0 , 5.0 e 10.0; granulometria da alumina 60.0 a 100.0 mesh e 100.0 a 200.0 mesh; temperatura de secagem 373K, 398K e 413K; tempo de secagem 1.0 , 2.0 e 3.0 h; temperatura de redução 473K, 573K e 673K; tempo de redução 2.0 , 4.0 e 6.0 h e fluxo de hidrogênio 20.0 , 40.0 e 60.0 cm^3/min . Estas variáveis foram combinadas dentro de uma estrutura multivariada de planejamento de experimentos, utilizando-se um arranjo ortogonal L_{18} do Método de Taguchi operando a dois e três níveis.

A caracterização dos catalisadores foi feita utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), Difração de Raios-X, Espectrometria de Emissão Atômica, Porosimetria de Mercúrio, Picnometria de Hélio e Quimissorção de Oxigênio.

Os testes de decomposição de Peróxido de Hidrogênio foram feitos utilizando-se aparelhagem volumétrica.

Como variáveis resposta foram estudadas : densidade real, área superficial específica, distribuição do tamanho de poros, volume de poros, área metálica, diâmetro médio de partículas metálicas, dispersão do metal, taxa de giro, tamanho médio de grãos cristalinos, velocidade inicial e número de sítios ativos.

O teor de metal foi a variável mais influente sobre todas as variáveis resposta estudadas. A granulometria se mostrou influente sobre a densidade real, taxa de giro e número de sítios ativos. O tempo de redução se mostrou influente sobre a área metálica, tamanho de partículas, número de sítios ativos e velocidade inicial. As demais variáveis de processo se mostram pouco influentes sobre as variáveis resposta estudadas. Os catalisadores preparados com 1.0% de Ag apresentaram partículas metálicas com diâmetro médio inferiores a 10.0 nm e as análises de XPS mostraram que estas partículas são oxidadas a Ag_2O , e não apresentam atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 . Os catalisadores preparados com 10.0 e 20.0% de metal apresentaram partículas metálicas com diâmetros médios na faixa de 20.0 a 60.0 nm e 40.0 a 130.0 nm respectivamente e apresentaram atividade catalítica na decomposição de H_2O_2 .

A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que as partículas metálicas sobre a superfície do suporte apresentam-se na forma de placas e bastonetes.

O método de Taguchi mostrou-se prático nas atividades de preparação, análise e interpretação dos resultados.

ABSTRACT

The silver catalysts ($\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) were prepared by incipient impregnation method using the salt AgNO_3 how a precursory, changing some process variables that were: Ag's loading, 1.0, 10.0 and 20.0%; pH, 1.0, 5.0 and 10.0; alumina granulometry, 60-100 mesh and 100-200 mesh; drying temperature, 373, 398 and 413 K; drying time, 1.0, 2.0 and 3.0 hours; reduction temperature, 473, 573 and 673 K; reduction time, 2.0, 4.0 and 6.0 hours; and hydrogen flow, 20.0, 40.0 and 60.0 cm^3/min . These variables were combined inside a multivaried structure of experimental design, using a orthogonal array L_{18} of Taguchi's Method operating at two and three levels.

The catalysts characterization was done using the Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray Diffraction, Atomic Emission Spectroscopy, Mercury Intrusion Methods, Helium Pycnometry and Oxygen Chemisorption.

Hydrogen peroxide's decomposition tests were made using volumetric apparatus.

The studied response variables were: true density, specific surface area, pore size distribution, pore volume, metallic area, metallic particles' average diameter, metal dispersion, turnover frequency, crystalline grains' average size; initial velocity and active sites number.

The Ag's loading was the more influential variable studied. Granulometry was influential on the true density, turnover frequency, and active sites number. Reduction time was influential on metallic area, particles size, active sites number and initial velocity. The others process variables were the less influential variables studied.

The prepared catalysts with 1.0% in Ag presented metallic particles with average diameter lower than 10.0 nm and XPS' analysis showed that this particles are oxidized as Ag_2O , and don't present catalytic activity on the H_2O_2 decomposition. The prepared catalysts with 10.0 and 20.0% in metal presented metallic particles with average diameter midst 20.0 to 60.0 and 40.0 to 130.0 nm, respectively, and presented catalytic activity on the H_2O_2 decomposition.

The hydrogen peroxide's reaction catalyzed with Ag/Al₂O₃ showed sensitive to the structure.

The SEM showed that metallic particles under the support surface propound plaque and bastonet forms.

Taguchi's Method showed practical on the preparation, analysis and results interpretation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 VISÃO HISTÓRICA	4
2.2 A EPOXIDAÇÃO DO ETILENO.....	6
2.3 PREPARAÇÃO	8
2.3.1 <i>Tratamento da Alumina Al_2O_3</i>	8
2.3.2 <i>Impregnação</i>	9
2.3.3 <i>Secagem após Impregnação</i>	9
2.4 REDUÇÃO	9
2.5 CARACTERIZAÇÃO	10
2.6 MECANISMOS PROPOSTOS PARA A DECOMPOSIÇÃO DE H_2O_2	11
2.7 TAMANHO DE PARTÍCULAS DE AG	12
2.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	13
2.8.1 <i>Aplicações do Planejamento de Experimentos</i>	14
2.8.2 <i>Etapas do Planejamento de Experimentos</i>	15
2.8.3 <i>Análise de Variância (ANAVA ou ANOVA)</i>	17
2.8.4 <i>Razão Sinal-Ruído</i>	19
2.9 OBJETIVOS	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS - OS CATALISADORES DE PRATA.....	21
3.1 MATERIAIS	21
3.2 MÉTODOS: PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	21
3.2.1 <i>Tratamento da Alumina (Al_2O_3)</i>	21
3.2.2 <i>Impregnação do catalisador</i>	22
3.2.3 <i>Secagem do catalisador</i>	23
3.2.4 <i>Redução dos catalisadores</i>	24
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	25
4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	26
4.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA	27
4.1.1 <i>Discussão</i>	30
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	30
4.2.1 <i>Preparação das Amostras</i>	30
4.2.2 <i>Resultados Experimentais</i>	31
4.2.3 <i>Forma e Tamanho das Partículas de Prata nos catalisadores Ag/Al_2O_3</i>	42
4.3 POROSIMETRIA DE MERCÚRIO.....	42
4.3.1 <i>Resultados</i>	43
4.3.2 <i>Análise dos resultados</i>	45
4.3.3 <i>Discussão</i>	46
4.4 PICNOMETRIA DE HÉLIO	46
4.4.1 <i>Resultados</i>	46
4.4.2 <i>Análise dos resultados</i>	46
4.4.3 <i>Discussão</i>	48
4.5 DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA: MÉTODO DE B.E.T.....	48
4.5.1 <i>Resultados</i>	49
4.5.2 <i>Análise dos resultados</i>	50
4.5.3 <i>Discussão</i>	51
4.6 CARACTERIZAÇÃO DA FASE METÁLICA: QUIMISSORÇÃO	52
4.6.1 <i>Resultados</i>	54
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DOS GRÃOS CRISTALINOS).....	64

4.7.1	<i>Resultados</i>	65
4.7.2	<i>Análise dos resultados</i>	65
4.7.3	<i>Discussão</i>	68
4.8	ESPECTROSCÓPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X (XPS)	68
4.8.1	<i>Resultados</i>	70
4.8.2	<i>Análise dos Resultados</i>	71
4.8.3	<i>Discussão</i>	74
5.	TESTES CATALÍTICOS	74
5.1	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	75
5.2	RESULTADOS.....	76
5.2.1	<i>Decomposição de H_2O_2 - Volume de Oxigênio desprendido ao longo do tempo</i>	76
5.2.2	<i>Decomposição de H_2O_2 - Medida da Atividade</i>	82
6.	CONCLUSÕES	96
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	98
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
9.	ANEXOS	103
9.1	ANEXO 1 - DEFINIÇÕES SOBRE PROJETO DE EXPERIMENTOS	103
9.2	ANEXO 2 - CURVAS DE HISTERE DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N_2	106
9.3	ANEXO 3 - GRÁFICOS: $\ln K$ VERSUS $1/T$	116
9.4	ANEXO 4 - ISOTERMAS DE QUIMISSORÇÃO DE O_2 E TITULAÇÃO COM H_2	125

1. Introdução

Catalisadores de metais suportados tem as mais diversas aplicações e são estudados conforme a aplicação a que se destinam. Assim, catalisadores metálicos são distribuídos na superfícies de óxidos para aumentar a fração de átomos expostos na superfície do metal, particularmente de metais nobres, devido ao seu alto preço de mercado. Desta forma, quanto menor for o tamanho das partículas metálicas, maior será a área metálica exposta e, portanto, maior o número de átomos metálicos que participam da reação catalítica, com melhor custo/benefício do catalisador final.

Catalisadores industriais de metais nobres suportados em óxidos apresentam baixos teores metálicos - em torno de 1% p/p - onde procura-se obter partículas com diâmetros inferior a 5nm [1,2]. Utilizados na indústria petroquímica, são largamente estudados sob o ponto de vista da interação entre metal e suporte [3] bem como de técnicas de preparação de pequenas partículas [4,5]. No entanto, algumas aplicações de metais suportados requerem catalisadores com teores metálicos superiores a 5%, o que, dependendo do tipo de metal e do suporte utilizado, torna difícil a obtenção de partículas metálicas com diâmetro inferior a 5 nm.

Catalisadores de Ir/Al₂O₃ com teor metálico de até 30% p/p e tamanho médio de partículas de 2 nm encontram aplicação em atividades espaciais onde são usadas em micropropulsores de atitude de satélite, e por estas características, alta concentração e baixo tamanho de partículas, podem ser considerados uma exceção. Nessas aplicações, é necessário que o metal esteja uniformemente distribuído nos poros da alumina de alta resistência térmica e mecânica. No caso de catalisadores Pt/Al₂O₃ um teor metálico de 7,5% p/p leva a se obter diâmetro médio de partículas de aproximadamente 4,8 nm [6]. Assim, se é possível depositar partículas de Ir na superfície de Al₂O₃ será possível, em princípio fazer o mesmo com qualquer metal de transição.

Outro importante aspecto deve ser destacado na preparação de pequenas partículas metálicas suportadas: a partir de que tamanho é observado um afastamento das propriedades metálicas de pequenas partículas, a medida que o seu tamanho diminui ? No caso de partículas suportadas esta questão deve ser reformulada de maneira alternativa a fim de incluir a interação entre as partículas metálicas e o suporte, ou seja: a partir de que tamanho o comportamento catalítico de partículas metálicas é fortemente influenciado pelo suporte a medida que o seu tamanho diminui? Para tanto é necessário conhecer quais variáveis são mais relevantes na determinação do diâmetro final das partículas metálicas.

A ferramenta utilizada para identificar as variáveis mais importantes em todas as fases deste trabalho, bem como para obter um modelo matemático do comportamento de cada variável do processo sobre a variável resposta do problema, será a técnica do Projeto Robusto, também conhecido como Método de Taguchi [7-10], Projeto de Experimentos ou Quimiometria, que apesar de poderosa tem sido pouco utilizada para detectar as variáveis relevantes durante a preparação de catalisadores de metais suportados. Particularmente, nenhuma referência à utilização desta técnica foi encontrada na preparação de catalisadores de prata, Ag, suportada em alumina gama, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no período de 1958 a 1996.

Este trabalho em sua fase final, terá uma aplicação voltada à propulsão híbrida (peróxido de hidrogênio - polímero), que vem ganhando uma importância cada vez maior nos centros internacionais de pesquisa [11,12]. Este tipo de propulsor, é composto por um reservatório de peróxido de hidrogênio; uma câmara de decomposição com um leito preenchido pelo catalisador onde será gerado O_2 ; um motor cilíndrico onde está fixo o polímero que deverá queimar gerando os gases de combustão que passarão por uma tubeira produzindo o efeito propulsivo. Os custos de produção de um motor a propelente líquido são bastante elevados e o desempenho dos motores a propelente sólido deixa a desejar no que tange à sua manobrabilidade e controle de intensidade de empuxo. O motor híbrido

oferece uma posição de compromisso entre esses dois casos e um estudo mais cuidadoso da pouca literatura disponível torna difícil compreender como esse processo propulsivo não teve maior emprego até agora. No entanto, este quadro parece estar mudando nos últimos tempos [13-15].

Em reações muito exotérmicas como a decomposição catalítica de H_2O_2 ($\Delta H = -99 \text{ kcal mol}^{-1}$) transferência de massa e transferência de calor são fatores determinantes na velocidade da reação. Nestes, são importantes a difusão externa do reagente até a superfície externa da pastilha do catalisador, a difusão interna do reagente nos poros do catalisador, a adsorção do reagente na superfície metálica, a reação na superfície, a dessorção dos produtos da superfície do metal seguido da difusão até o seio da mistura reacional, e finalmente a difusão para fora dos poros do catalisador. Devido à alta temperatura desenvolvida por esse tipo de reação em curto espaço de tempo sabe-se que é necessário que a reação ocorra na entrada dos poros do catalisador, pois caso haja penetração do líquido no interior das pastilhas há o risco de uma saída abrupta dos produtos de reação dos poros, resultando na destruição mecânica das pastilhas de catalisador com conseqüências nefastas para a operação do motor, como ocorre no caso da decomposição catalítica de N_2H_4 sobre $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3$.

A decomposição catalítica de H_2O_2 ocorre em quantidades apreciáveis somente em superfícies de metais dos grupos I-B, Cu, Ag e talvez Au [16]. Catalisadores de Ag suportados em Al_2O_3 tem larga aplicação industrial na reação de epoxidação de etileno, C_2H_4 .

A escassez de informações sobre a decomposição de H_2O_2 e principalmente o interesse deste tipo de pesquisa como suporte ao programa espacial brasileiro motivam esta tese de doutoramento por toda a complexidade que estará fazendo parte da mesma, bem como uma série de aspectos originais que estarão sendo abordados, como por exemplo o estudo utilizando o Método de Taguchi.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Visão histórica

O uso de catalisadores de prata na decomposição de peróxido de hidrogênio foi feita inicialmente sobre fios de Ag (0.080 in de diâmetro) usando concentração de H_2O_2 na faixa entre 15 e 80% p/p objetivando também a determinação da solubilidade da prata em H_2O_2 .

A decomposição de H_2O_2 , em fase homogênea, em meio básico [17] usando-se KOH, bem como estudos sobre a difusão nos poros de catalisadores constituídos por sais de prata (Ftalato e fumarato) com diferentes características microporosas [18] ocorreram posteriormente. As propriedades físicas destes catalisadores são mostradas na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades Físicas dos Catalisadores

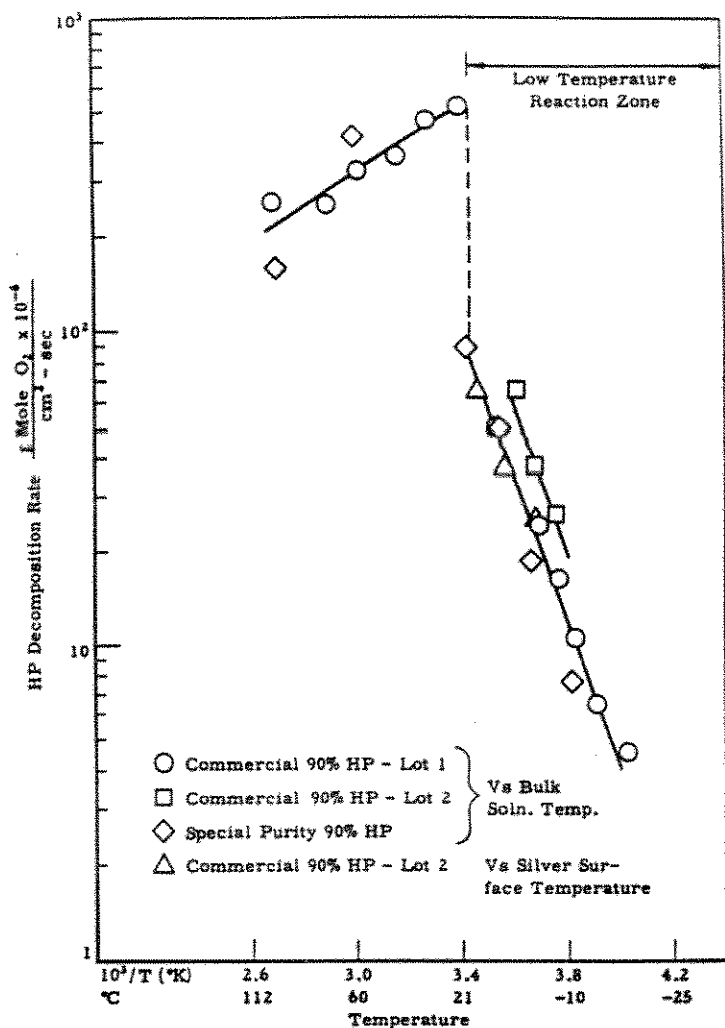
	Ftalato de Prata	Fumarato de Prata
Volume de Poros, V_g (cm^3/g)	0,194	0,138
Área Superficial, S_g (m^2/g)	25,8	5,5
Raio médio dos poros, r (Å)	150	500

A Figura 1 caracteriza a evidência de uma mudança de comportamento da decomposição de H_2O_2 com a temperatura, mostrando a existência de uma temperatura de transição deste comportamento [19].

Uma patente de catalisador de prata-níquel suportados em alumina para uso na geração de gás em motor-foguete para controle de direção de veículos espaciais [20], mostra a dificuldade de se iniciar a decomposição de H_2O_2 em temperaturas abaixo de 280 K ($\approx 5^\circ C$).

Estudo sobre efeitos de difusão durante a preparação de catalisadores de $Ag/\gamma-Al_2O_3$ [21] mostra que quando o soluto da solução de impregnação foi fortemente adsorvido sobre a superfície do suporte com elevada área

superficial, a distribuição é compatível com o predito pelas equações de difusão. Para suporte de baixa área superficial, transferência de massa durante a secagem leva a distribuição irregular.



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Figura 1: Influência da temperatura na taxa de decomposição de H_2O_2

Trabalhos são publicados [22-27] evidenciando aplicações em reações de epoxidação de etileno. Nestes trabalhos já aparecem com frequência metodologias para caracterização usando Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X .

Fica claro que a obtenção de catalisadores de prata com alta dispersão sobre suportes típicos é algo difícil de se obter, apesar de desejável.

O comportamento dos catalisadores de prata para oxidação parcial do etileno para óxido de etileno em termos de mecanismo, modo de adsorção do oxigênio sobre a superfície do catalisador e os efeitos sobre a seletividade e atividade é bem conhecido e dominado.

Surge uma preocupação maior com o efeito da perda de superfície ativa do metal causada pela sinterização [24] e em se dominar os efeitos de dispersão de pequenas partículas do metal sobre suportes de alta área superficial [28].

2.2 A Epoxidação do Etileno

A epoxidação do etileno é uma das reações mais investigadas usando-se catalisador de metal suportado.

O processo ocorre com uma oxidação parcial do etileno produzindo óxido de etileno, acompanhada de uma oxidação indesejada do etileno e do óxido de etileno, formando CO_2 e H_2O . O óxido de etileno é utilizado em larga escala na fabricação de etileno glicol (anticongelante) e numerosos outros produtos. A única superfície com alta atividade e seletividade para a epoxidação de olefinas é a da prata e o etileno é a única olefina que é convertida com alta seletividade. As espécies reativas presentes sobre a prata nas condições de reação são instáveis sob vácuo, e portanto, a técnica de ultra vácuo tem trazido esclarecimentos e detalhes sobre este processo catalítico [29]. A superfície da prata limpa, é pouco reativa com etileno, mas

a superfície parcialmente coberta com com oxigênio é reativa. Uma representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 2.

A reação é insensível à estrutura, presumivelmente porque o oxigênio sobre a superfície modifica a superfície, anulando qualquer efeito dos átomos adjacentes, fazendo com que uma face do cristal seja tão reativa quanto a outra [30].

Os catalisadores industriais são estruturalmente complexos, e constituídos tipicamente de grandes partículas (da ordem de microns), dispersas sobre um suporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na presença de diversos componentes adicionais.

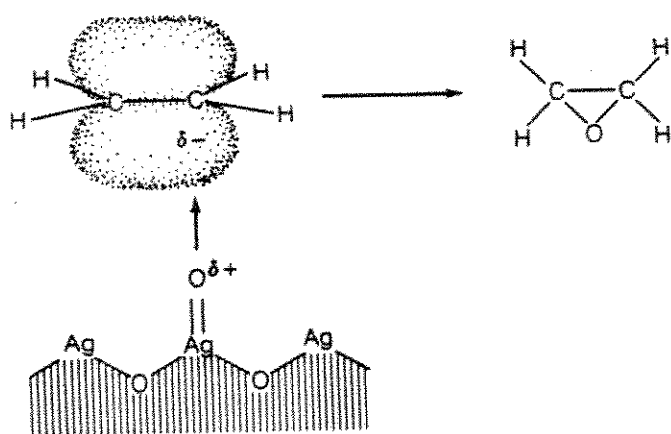


Figura 2: Epoxidação do Etileno

Para este tipo de reação as propriedades do suporte, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, são cruciais. A geometria dos poros e o tamanho das partículas do catalisador (3-10 μm de diâmetro) são escolhidos para favorecer a formação do óxido de etileno e minimizar a formação de CO_2 . O suporte precisa ser inerte, pois suportes reativos diminuem a seletividade do catalisador.

A Figura 3 mostra o comportamento de uma série de catalisadores Ag/Al₂O₃ na oxidação de etileno, num reator tipo pulso, a 250°C [31].

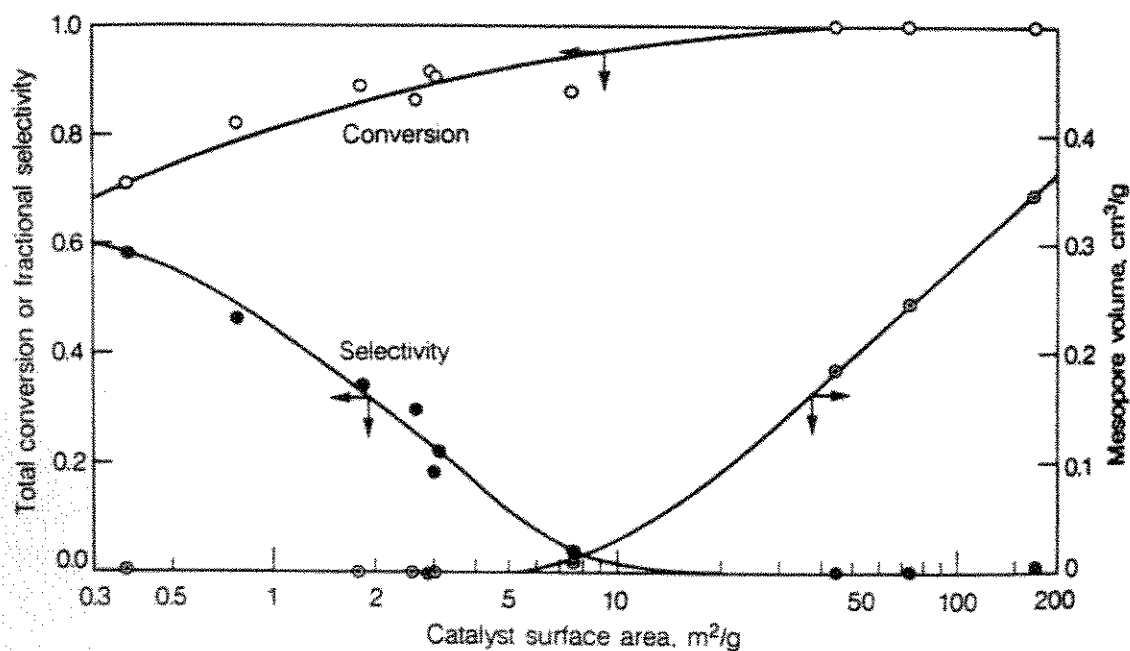


Figura 3: Influência do volume de poros e área superficial na conversão e seletividade

2.3 Preparação

Dentre as variáveis comumente utilizadas na preparação de Ag/Al₂O₃ pode-se destacar: tratamento da alumina, impregnação e secagem. A seguir será descrito brevemente cada um destes itens .

2.3.1 Tratamento da Alumina Al₂O₃

A alumina é lavada com água destilada e secada em temperaturas que variam de 393K a 423K por períodos de tempo que variam de 4 a 12 horas [20,24]. A lavagem pode ser feita com soluções de diferentes pH para modificar superfície.

2.3.2 Impregnação

A alumina lavada e seca é então impregnada com solução contendo o precursor AgNO_3 . O processo de impregnação pode ser via imersão de “pelets” ou esferas da alumina na solução e deixar por um período de tempo que varia de 15 min. a 30 horas [20,21] com agitação ou simplesmente gotejando uma quantidade adequada de solução sobre o suporte, com agitação.

2.3.3 Secagem após Impregnação

A secagem após a impregnação é normalmente feita em temperaturas que variam entre 370 a 450K por períodos de 2 a 12 horas, sob vácuo ou não[20,21,25].

2.4 Redução

Os catalisadores são aquecidos em tubo de quartzo que é introduzido num forno, sob fluxo de He por pelo menos 30 minutos. O catalisador é então aquecido em atmosfera de He até a temperatura desejada. O fluxo de He é substituído por fluxo de H_2 .

As temperaturas de redução variam de 450 a 650K por períodos de tempo de 2 a 16 horas [20-26].

No caso de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é necessário oxidar o metal antes da redução para a obtenção de distribuição uniforme de pequenas partículas.

No caso de Pt partículas com diâmetros inferiores a 1nm podem ser obtidas se o metal for depositado sobre a Al_2O_3 sob troca iônica entre $\text{Pb}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ e NH_4^+ seguido de oxidação em fluxo de O_2 seguido de redução em atmosfera de H_2 a 605K.

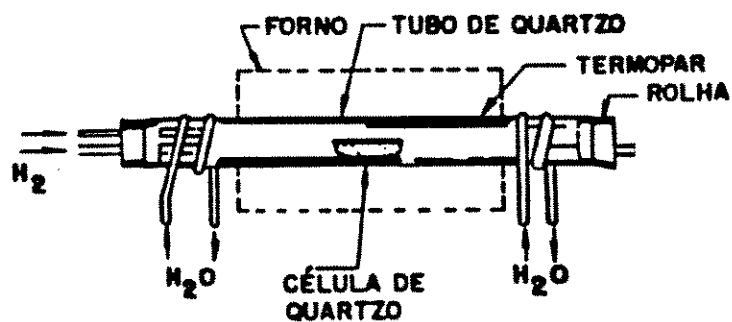


Figura 4: Forno para Redução

2.5 Caracterização

A caracterização de catalisadores metálicos suportados é uma etapa fundamental para o bom entendimento do comportamento dos catalisadores nas diversas condições de uso.

Neste sentido diversas técnicas tem sido utilizadas.

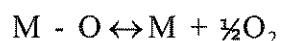
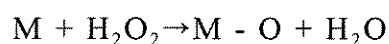
A Tabela 2 sumariza algumas técnicas e suas respectivas aplicações[32].

Tabela 2: Técnicas de Caracterização

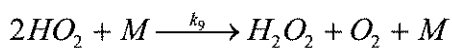
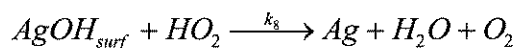
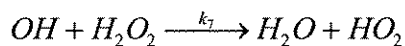
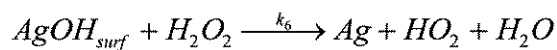
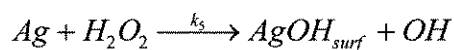
CARACTERÍSTICA	TÉCNICA EMPREGADA
A - Propriedades do suporte	
- Área total - Estrutura de poros - Estabilidade térmica - Estabilidade química - Estabilidade mecânica -- Acidez superficial	- Método BET - Isotermas de nitrogênio - Intrusão de mercúrio - Termo balança - Ataque Ácido + DRX - Equipamentos padronizados - Infra-vermelho
B - Dispersão e localização do metal	
- Área metálica - Distribuição dos tamanhos dos cristais - Tamanho e localização dos cristalitos - Distribuição da concentração	- Quimissorção seletiva - Raio-X - MET - Medidas de magnetização - MET - Microanálise por sonda de elétrons
C - Natureza do componente ativo	
- Interação metal-suporte, estados de oxidação etc. - Homogeneidade da superfície - Associação de promotor	- XPS - RPE - Espectros Mossbauer - DTP - Dessorção de gás

2.6 Mecanismos propostos para a decomposição de H_2O_2

Clopp [33] propõe o seguinte mecanismo para a decomposição de peróxido de hidrogênio sobre ligas de Antimônio e Bismuto.



Baumgartner [19] propõe o mecanismo para a decomposição de H_2O_2 sobre Prata



2.7 Tamanho de Partículas de Ag

O tamanho de partículas metálicas de Ag depositadas sobre a superfície do suporte é muito variado e depende das condições de preparação do catalisador. A tabela 3 mostra resultados de tamanhos de partículas de Ag obtidos por diversos autores [24, 25, 39, 40].

Tabela 3: Tamanho de Partículas de Ag

<i>Autor</i>	<i>Suporte</i>	<i>Faixa de Tamanho (nm)</i>	<i>Método de Medida</i>
Gavrillids (1993)	α - Al_2O_3	30.0 - 135.0 400.0 - 1350.0	Raios-X Quimissorção de O_2
Strubinger (1985)	η - Al_2O_3 SiO_2	3.0 - 10.0 15.0 - 200.0 9.0 - 25.0	Quimissorção de O_2 Quimissorção de O_2 Raios-X
Seydemonir (1985)	η - Al_2O_3	2.0 - 14.0	MET
Garnt (1983)	α - Al_2O_3	10.0 - 350.0	MEV

2.8 Planejamento de Experimentos

Se considerarmos o catalisador como um “produto final” que será obtido através da ação de inúmeras variáveis presentes no processo de preparação, poderemos ter uma idéia do grande número de experimentos necessários para se estudar a influência das variáveis de processo de preparação nas características finais do catalisador.

Numa condição onde o número de variáveis de processo seja oito, operando cada uma delas a dois níveis, teríamos, numa situação de fatorial completo, $2^8=256$ experimentos, o que torna quase inviável uma investigação nestas condições. Se optássemos por uma operação a três níveis teríamos $3^8 = 6561$ experimentos.

Uma forma de se minimizar este inconveniente do elevado número de experimentos, é optar por uma condição de uso de um fatorial fracionário com um número de experimentos compatível com a disponibilidade de recursos e mantendo a confiabilidade dos resultados.

Neste trabalho, selecionaram-se oito variáveis, dentre uma série muito grande de alternativas de variáveis de processo. Estas variáveis foram: granulometria da alumina (2 níveis); pH da solução do precursor AgNO_3 (3 níveis); concentração de metal no catalisador (3 níveis); temperatura de secagem (3 níveis); tempo de secagem (3 níveis); temperatura de redução (3 níveis); tempo de redução (3 níveis) e fluxo de hidrogênio na redução (3 níveis).

Para investigar a influência destas oito variáveis, prepararam-se dezoito catalisadores, utilizando um Arranjo Ortogonal L_{18} de Taguchi [34]. A obtenção do número dezoito foi baseada no método do número de graus de liberdade [34].

O planejamento de experimentos vem sendo utilizado em todas as áreas de conhecimento, como uma ferramenta para verificar o funcionamento de sistemas ou processos produtivos, permitindo melhorias destes, redução

na variabilidade e conformidade próximas do resultado desejado, além de redução no tempo de processo e, conseqüentemente, nos custos operacionais.

Neste trabalho, foi utilizado uma versão mais moderna do Planejamento de Experimentos: o Método de Taguchi. A técnica de Genichi Taguchi, que foi projetada especificamente para aperfeiçoar a qualidade dos manufaturados japoneses no período pós-guerra, em conjunto com a Análise de Variância (ANOVA), tem sido extremamente bem sucedido. Originalmente aplicado no campo da engenharia, pode ser utilizado para otimizar qualquer processo complexo [10].

O método de Taguchi é relativamente simples de ser executado e reduz extremamente o número de experimentos necessários se comparado com as técnicas convencionalmente utilizadas. A técnica necessita alguns conhecimentos do sistema que está sendo otimizado e desenvolve em cima disto a análise dos efeitos das variáveis de controle do processo de uma maneira específica. O delineamento de experimentos, é realizado usando arranjos ortogonais. Na análise dos resultados utiliza-se a técnica de Análise de Variância (ANOVA ou ANAVA) que pode ser encontrada na maioria dos softwares atuais de estatística disponíveis para microcomputadores.

2.8.1 Aplicações do Planejamento de Experimentos

O Planejamento de Experimentos tem sido usado em várias áreas tecnológicas e suas aplicações têm desempenhado um importante papel no desenvolvimento de processos e garantido previsibilidade nos resultados com menores custos e maior produtividade no sistema.

Planejamento de Experimentos é uma ferramenta científica importante para pessoas envolvidas em melhorias de processos produtivos e desenvolvimento de novos processos. A utilização deste método pode trazer inúmeros benefícios, tais como:

- Melhoria no processo;

- Redução na variabilidade dos produtos e maior aproximação com os requisitos exigidos pelo cliente do processo;
- Maior controle dos processos;
- Redução no tempo de desenvolvimento de um projeto;
- Redução significativa dos custos;
- Avaliação de materiais alternativos;
- Seleção de parâmetros para que o processo desenvolva bem, sob uma tolerância menor, tornando os produtos robustos.

2.8.2 Etapas do Planejamento de Experimentos

Quando são utilizados os recursos estatísticos num planejamento de experimentos, torna-se necessário ter uma idéia clara do objetivo do estudo, de forma a realizar uma coleta de dados apropriados para sua posterior análise. O cumprimento de quatro etapas é de fundamental importância:

- Planejamento;
- Execução dos Experimentos;
- Análise dos dados;
- Conclusão.

No planejamento são definidas as ações para a realização dos experimentos. Para o caso em estudo, tem-se:

- Identificação do problema: Estudo de variáveis resposta específicas num processo analítico e a análise dos efeitos principais e das interações das variáveis consideradas, a princípio, mais importantes.
- Escolha dos fatores e dos níveis: Estudos preliminares identificaram a influência de oito variáveis (fatores): pH, concentração do metal no catalisador, granulometria, tempo e temperatura de secagem, tempo e temperatura de redução, e fluxo do gás redutor (hidrogênio). Os níveis referentes a cada fator foram selecionados baseados em dados disponíveis na literatura e respeitando os limites físicos que permitiram a sua

preparação, conforme listado na Tabela 4. A matriz de experimentos está mostrada na Tabela 5.

- Seleção da Variável Resposta: Neste trabalho, as variáveis resposta estudadas foram: Área Metálica, Dispersão do metal, Diâmetro Médio de Poros, Área Superficial Específica, Tamanho Médio dos Grãos Cristalinos, Diâmetro Médio de Partículas Metálicas, Número de Sítios, Taxa de Giro, Volume de Poros, Densidade Real e Volume de O₂ gerado na Decomposição de Peróxido de Hidrogênio.

Tabela 4: Fatores de controle e níveis

Variáveis de Controle (Fatores)	Níveis		
	Baixo	Interm.	Alto
	(1)	(2)	(3)
A- Granulometria (mesh)	100-200 0,074-0,149mm	-	60-100 0,149-0,248mm
B- pH	1.0	5.0	10.0
C- Concentração (%) Catal.	1.0	10.0	20.0
D- Temperatura de Secagem (K)	373	398	413
E- Tempo de Secagem (hora)	1	2	3
F- Temperatura de Redução(K)	473	573	673
G- Tempo de Redução (hora)	2	4	6
H- Fluxo de Hidrogênio (cm ³ /min)	20	40	60

Na etapa da execução do experimento, faz-se a aplicação de todos os procedimentos e premissas propostas, monitorando a sua aplicação para verificar se não estão ocorrendo erros que invalidarão o experimento.

Na análise dos dados serão utilizados métodos estatísticos que permitirão maior objetividade à tomada de decisão.

Na conclusão, a utilização de gráficos permite uma melhor apresentação, a terceiros, dos resultados. É imprescindível que estes resultados sejam conclusões objetivas e práticas.

Tabela 5: Matriz de Experimentos

Catalisador n°	Fatores							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	3	1	1	3	3	2	2	1
11	3	1	2	1	1	3	3	2
12	3	1	3	2	2	1	1	3
13	3	2	1	2	3	1	3	2
14	3	2	2	3	1	2	1	3
15	3	2	3	1	2	3	2	1
16	3	3	1	3	2	3	1	2
17	3	3	2	1	3	1	2	3
18	3	3	3	2	1	2	3	1

2.8.3 Análise de Variância (ANAVA ou ANOVA)

A Análise de Variância pode ser aplicada em situações experimentais específicas e em qualquer série de dados que possua estrutura.

Segundo Phillip J. Ross [36]: “Visto que a variação abrange grande parte da discussão referente à qualidade, um método estatístico que pode ser utilizado para interpretar dados experimentais e tomar decisões necessárias é o da análise de variância. Este método foi desenvolvido por Ronald Fisher, em 1930, como um modo de interpretar os resultados das experiências agrícolas. ANAVA não é um método complicado e possui muita beleza matemática ligada a ele. ANAVA é uma ferramenta de decisão estatisticamente formulada para detectar quaisquer diferenças no desempenho médio de uma série de testes. A decisão, longe de considerar somente o julgamento, leva em consideração a variação”.

Análise de variância consiste numa técnica matemática que decompõe origens que justificam a variação total; a variação total é decomposta em seus componentes apropriados. ANAVA reduz a variação total a apenas dois componentes:

- Variação da média de todos os valores observados referentes a zero.
- Variação dos valores observados individuais em torno da média (tradicionalmente designada como erro experimental).

A Análise de Variância é utilizada para definir quais são as variáveis mais importantes.

Algumas observações são necessárias para demonstrar o método de cálculo:

y = observação, efeito, resultado, dados

N = número total de observações

T = somatória de todas as observações

Média = média de todas as observações = T/N

Feito o cálculo da média, o próximo passo é calcular a soma dos quadrados dos efeitos (SQF) de cada fator:

$$SQF_{\text{fator}} = 6(R_1 - \text{Média})^2 + 6(R_2 - \text{Média})^2 + 6(R_3 - \text{Média})^2$$

onde:

x = fator;

R_1, R_2, R_3 = média das observações dos níveis 1, 2 e 3, respectivamente, referentes a cada fator.

Em seguida, calcula-se a soma média quadrática dos fatores:

$$SMQF = SQF_{\text{fator}}/GL$$

GL= grau de liberdade, e é definido como sendo o número de níveis do fator menos um.

Para o cálculo do fator F, faz-se:

$$F = SMQF_{\text{fatores}} / SMQF_{\text{(erro)}}$$

Segundo Phadke [34], um valor maior que 2 da estatística F é considerado como um efeito (fator) significativo.

2.8.4 Razão Sinal-Ruído

Os fatores de controle que contribuem na redução de variação (aperfeiçoamento da qualidade) podem ser rapidamente identificados observando o quanto de variação aparece como resposta. TAGUCHI idealizou uma transformação dos dados da repetição em outro valor, que representa a medição da variação existente. A transformação é designada como razão sinal-ruído (S/R). A razão S/R combina diversas repetições (exigem-se no mínimo, dois valores observados) em um valor que reflete o quanto de variação está presente. Existem diversas razões S/R disponíveis, de acordo com o tipo de característica; menor-é-melhor (meM), nominal-é-melhor (noM) e maior-é-melhor (MeM).

A razão S/R, que concentra os múltiplos valores observados dentro de um ensaio, depende do tipo de característica que estiver sendo avaliada. Equações para cálculo das razões S/R são :

$$S / R_{meM} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r y_i^2 \right) \quad \text{Equação 1 - Menor - é - Melhor}$$

onde r = número de repetições num ensaio (número de repetições independente dos níveis do ruído).

$$S / R_{NeM_1} = -10 \log V_e \quad \text{Equação 2 - Nominal - é - Melhor}$$

$$S / R_{NeM_2} = 10 \log \left(\frac{V_m - V_e}{r V_e} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$S / R_{MeM} = -10 \log \left(\frac{1}{r} \sum_{i=1}^r \frac{1}{y_i^2} \right) \quad \text{Equação 4 Maior-é-melhor}$$

A razão S/R é tratada como resultado do experimento, que constitui uma medida da variação dentro de um ensaio quando os fatores de ruído estão presentes. Se um arranjo externo é empregado, a variação de ruído é estimulada num experimento; porém, com repetições simples (sem arranjo externo), a variação de ruído não sofre estímulo. A relação S/R consiste num resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído num único valor observado. A ANOVA padrão pode ser realizada de acordo com a relação S/R, que identificará fatores significativos para aumento do valor médio de S/R e, subseqüentemente, redução da variação.

2.9 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- a) Verificar a influência teor metálico de Ag, granulometria da alumina, pH, temperatura de secagem, tempo de secagem, temperatura de redução, tempo de redução e fluxo de hidrogênio na variação do diâmetro médio das partículas de Ag suportadas sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, do número de sítios, da taxa de giro da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio, do tamanho médio de grãos cristalinos, da dispersão do metal, da área metálica, da área específica, do volume de poros, da densidade real e do volume de oxigênio desprendido na decomposição de peróxido de hidrogênio.
- b) verificar a adequação do uso de Planejamento de Experimentos, em especial o Método de Taguchi na preparação e análise dos resultados de catalisadores de prata suportados em alumina;
- c) estudar a atividade dos catalisadores na geração de oxigênio, através da decomposição de peróxido de hidrogênio.

3. Materiais e Métodos - Os Catalisadores de Prata

Neste capítulo serão descritas as técnicas empregadas na preparação dos diferentes catalisadores de prata suportada em gama alumina $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizados nesta tese.

3.1 Materiais

Foram utilizados alumina gama, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Harshaw Al-4193 E 1/8"extrudate, percentagem de impurezas: Fe_2O_3 - máx. 0.08%, SiO_2 - máx. 0.013%, Na_2O - máx. 0.03%; como suporte tem área superficial, $S_M=150 \text{ m}^2/\text{g}$, e volume de poros, $V_p=0.90 \text{ cm}^3/\text{g}$) e previamente preparada em duas granulometrias (60-100 mesh e 100-200 mesh), soluções do precursor AgNO_3 (MERCK Art. 1512 PA Lote 308050 >99.8% AgNO_3) para a obtenção de catalisadores com concentrações de 1.0, 10.0 e 20.0% de Ag, solução de NH_4OH (MERCK Art. 5432 PA Lote 205216 com teor mín. de NH_3 acidimétrico > 25.0%) para alcalinização da solução de impregnação e HNO_3 (MERCK Art. 2314 PA Lote 813984 > 99.8% HNO_3) para acidificação da solução de impregnação.

3.2 Métodos: Preparação do Catalisador

3.2.1 Tratamento da Alumina (Al_2O_3)

A alumina, inicialmente na forma de pellets, sofreu um processo de moagem sendo separada, em seguida, em duas granulometrias: 60 - 100 mesh e 100 - 200 mesh.

A etapa seguinte foi a calcinação da alumina em mufla Quimis modelo Q.318-21 durante seis horas a 500°C .

3.2.2 Impregnação do catalisador

Neste trabalho, os catalisadores foram preparados por impregnação incipiente até o ponto úmido. O ponto úmido da alumina, verificado por um ensaio utilizando-se água, foi de 0.9 ml de água (ou da solução precursora) por grama de alumina. Esse método consistiu na adição ao suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, gota a gota, do volume da solução precursora (nitrato de prata) exatamente necessário para preencher os poros. A concentração em metal da solução de impregnação foi definida a partir do teor em peso de metal do catalisador a ser preparado e do volume de poros do suporte. A seqüência dos cálculos realizados foi a seguinte:

- Volume da solução precursora no ponto úmido*/grama de $\text{Al}_2\text{O}_3 = x$

* determinado experimentalmente e igual a 0,9 mL/g_{suporte}

- Massa de Al_2O_3 utilizada para preparar o catalisador ($m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)
- Volume de Impregnação = $m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x$.
- Cálculo da massa de Ag necessária para que se tenha a concentração (C) de metal desejada no catalisador:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{C \times m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{(100 - C)}$$

Equação 5

onde: C...deve ser expressa em %.

- Cálculo da massa de AgNO_3 necessária para a preparação da solução precursora a partir da massa de Ag:

$$\% Ag = \frac{m_{Ag}}{m_{AgNO_3}} = 63.5\%$$

Equação 6

$$massa AgNO_3 = m_1 = \frac{m_{Ag}}{0.635}$$

Equação 7

- Cálculo da concentração da solução precursora desejada:

$$C = \frac{m_1}{V_{impregnacao}} \text{ (g/ml)}$$

Equação 8

O pH da solução precursora foi alterado, sendo os valores iguais a: 1.0 (acidificação feita com ácido nítrico), 5.0 (pH da solução do precursor sem adição de outra substância) e 10.0 (alcalinização feita com hidróxido de amônio).

3.2.3 Secagem do catalisador

Uma segunda etapa após a preparação é a da secagem do catalisador. Essa secagem foi feita em mufla, na qual foi variado o tempo e a temperatura de secagem.

- Temperatura de secagem : 373K, 398K e 423K
- Tempo de secagem : 1h , 2h e 3h

A secagem visou obter a melhor dispersão possível do agente ativo, pois a dispersão inicial é normalmente má. A influência da secagem varia muito de sistema (metal-suporte) para sistema, havendo aqueles para os quais a secagem em nada interfere com a dispersão.

3.2.4 Redução dos catalisadores

A terceira etapa realizada foi a da redução, outra operação que pode interferir muito com a dispersão e outras características do catalisador. O tratamento térmico de redução é responsável pela destruição do complexo metálico e deve ser executado a uma temperatura suficientemente alta, a fim de se obter uma superfície adsorptiva limpa com a maior área possível, mas não tão alta que leve a uma forte sinterização do metal. Assim, as variáveis temperatura e tempo de redução exigem uma investigação cuidadosa, a fim de obter-se o melhor compromisso entre redução completa do metal e ausência de sinterização. Esta operação consiste normalmente numa redução do metal sob corrente de hidrogênio.

Neste trabalho, os catalisadores, colocados numa cápsula de vidro, foram introduzidos em um tubo de quartzo colocado no interior de um forno, no qual os catalisadores ficaram expostos a um fluxo de nitrogênio até atingir a temperatura de redução desejada. Atingida a temperatura de redução, trocou-se o gás nitrogênio por hidrogênio, que é o gás redutor, e deixou-se esse fluxo de hidrogênio por um determinado tempo. Encerrada a redução, o resfriamento até 40°C foi realizado sob fluxo de nitrogênio. Os catalisadores foram armazenados em dessecador.

Portanto, as variáveis desta etapa foram temperatura de redução, tempo de redução e fluxo de hidrogênio, sendo variadas da seguinte forma:.

- Temperatura de redução : 473K, 573K e 673K .
- Tempo de redução : 2h, 4h e 6h .
- Fluxo de Hidrogênio : 20cm³/min , 40cm³/min e 60cm³/min

A Figura 5 mostra o esquema do sistema utilizado para a redução.

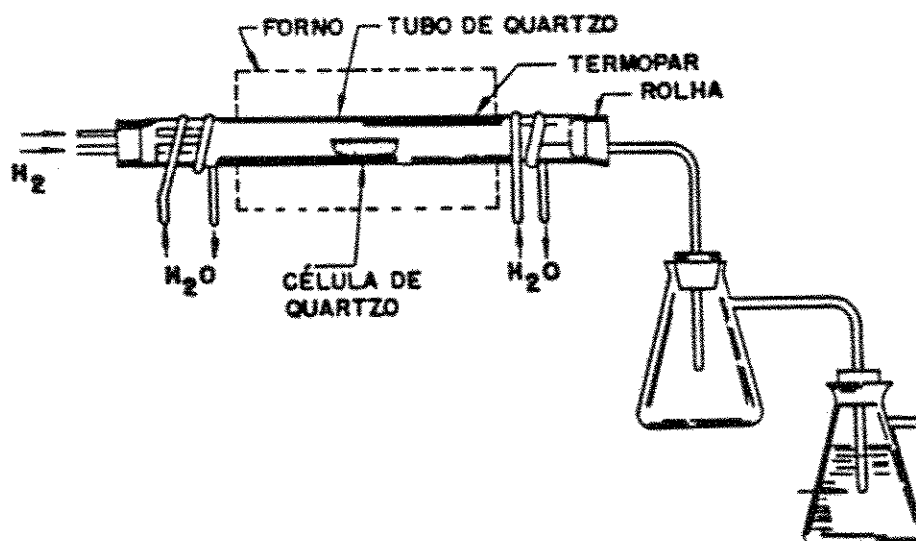


Figura 5: Aparelho utilizado para Redução

3.3 Planejamento experimental

Foram preparados dezoito catalisadores, com oito variáveis presentes no processo de preparação, a saber: granulometria da alumina, pH, concentração de Ag no catalisador, temperatura de secagem, tempo de secagem, temperatura de redução, tempo de redução e fluxo de hidrogênio.

Tabela 6: Fatores de controle e níveis

Variáveis de Controle (Fatores)	Níveis		
	Baixo	Intermed.	Alto
	(1)	(2)	(3)
A- Granulometria (mesh)	100-200	-	60-100
B- pH	1.0	5.0	10.0
C- Concentração de metal(%)	1.0	10.0	20.0
D- Temperatura de Secagem (K)	373	398	423
E- Tempo de Secagem (hora)	1	2	3
F- Temperatura de Redução (K)	473	573	673
G- Tempo de Redução (hora)	2	4	6
H- Fluxo de Hidrogênio (cm ³ /min)	20	40	60

Estas variáveis foram alteradas para atender as diferentes condições experimentais previstas no Arranjo Ortogonal L_{18} . Estas condições estão mostradas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 7: Matriz de Experimentos

Catalisador n°	Fatores							
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	2	2	2	2
3	1	1	3	3	3	3	3	3
4	1	2	1	1	2	2	3	3
5	1	2	2	2	3	3	1	1
6	1	2	3	3	1	1	2	2
7	1	3	1	2	1	3	2	3
8	1	3	2	3	2	1	3	1
9	1	3	3	1	3	2	1	2
10	3	1	1	3	3	2	2	1
11	3	1	2	1	1	3	3	2
12	3	1	3	2	2	1	1	3
13	3	2	1	2	3	1	3	2
14	3	2	2	3	1	2	1	3
15	3	2	3	1	2	3	2	1
16	3	3	1	3	2	3	1	2
17	3	3	2	1	3	1	2	3
18	3	3	3	2	1	2	3	1

4. Caracterização dos Catalisadores

Para a caracterização dos catalisadores foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais:

- a) Espectrometria de Emissão Atômica
- b) Microscopia Eletrônica de Varredura
- c) Difração de Raios-X
- d) Porosimetria de Mercúrio

- e) Picnometria de Hélio
- f) BET - adsorção de N_2
- g) Quimissorção de O_2
- h) Titulação O_2-H_2
- i) Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

4.1 Espectrometria de Emissão Atômica

A dosagem do teor de Ag presente nos catalisadores foi feita utilizando-se Espectrometria de Emissão Atômica.

O procedimento analítico foi normalizado para todas as amostras com teores esperados de Ag entre 1.0 e 20.0% . Os ensaios foram executados em duplicata. Em todos os ensaios foi utilizada uma massa de 200mg de catalisador, lixiviado em 100 mL. Para os catalisadores com teor esperado de 1.0% não foi feita nenhuma diluição. Nos catalisadores com teor esperado de 10.0% foi feita diluição de dez vezes e para os catalisadores com teor esperado de 20.0% foi feita diluição de vinte vezes, assegurando que todas as amostras após diluição apresentem um teor em Ag em solução da ordem de 20 ppm. Etapas da preparação das amostras :

1) A prata contida na amostra foi solubilizada por lixiviação com HNO_3 a 40.0 % com ligeiro aquecimento;

2) Todo o conteúdo lixiviado (Ag mais suporte insolúvel) foram transferidos quantitativamente para balão volumétrico de 100.0 mL e avolumado com água deionizada;

3) Após homogeneização deixou-se decantar os insolúveis (Al_2O_3) e usou-se o sobrenadante para determinação do teor de prata, após diluição, quando necessário;

4) O teor de Ag em solução foi medido através de Análise Espectrométrica de Emissão Atômica em plasma indutivamente (ICP.AES)

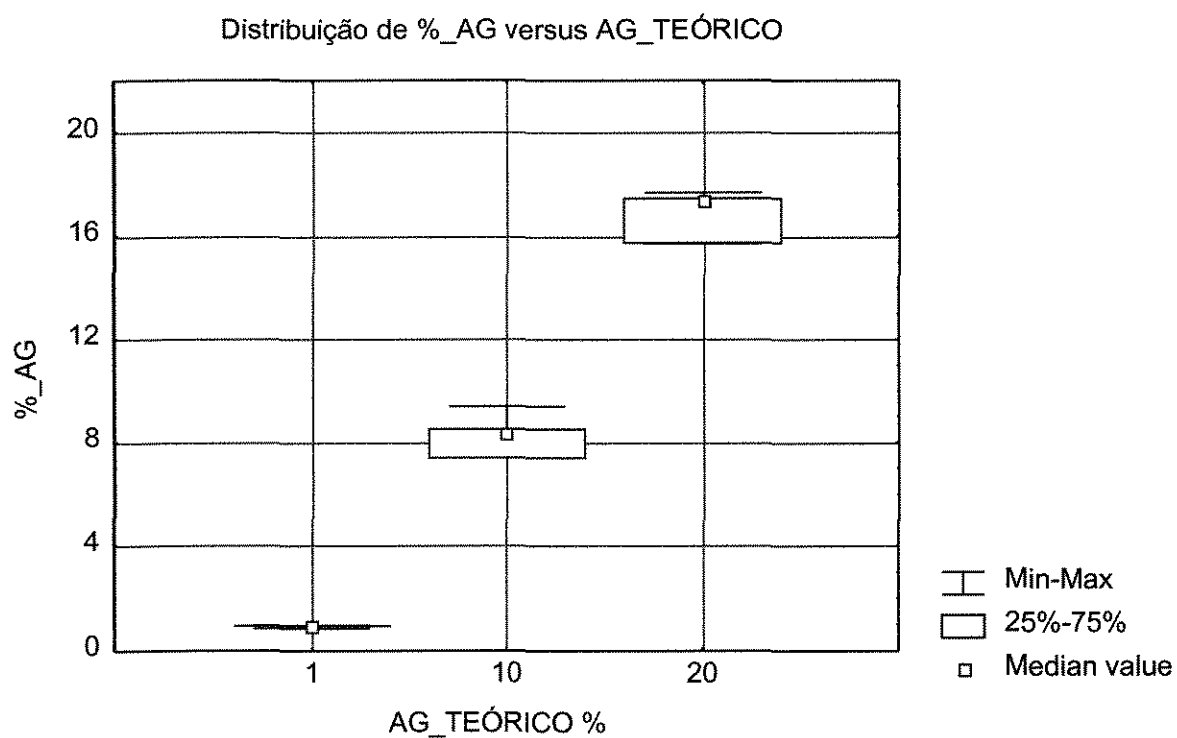


Figura 6 Distribuição dos Teores Reais de Ag versus Teórico

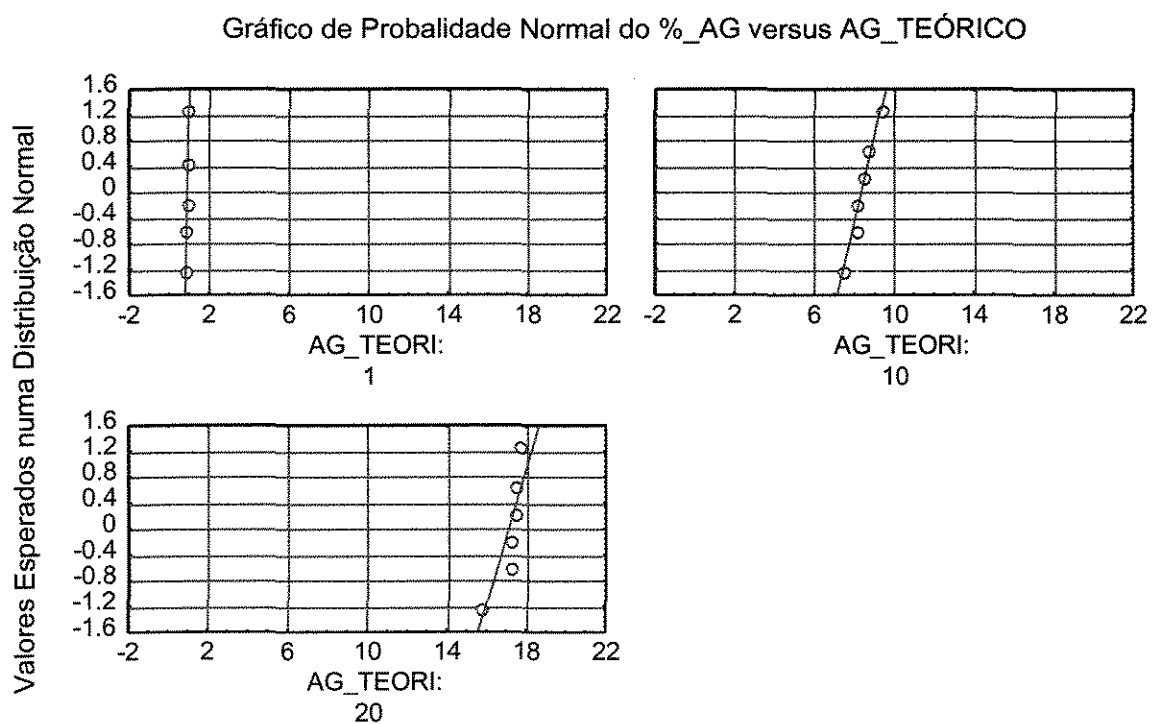


Figura 7 Gráfico de Probabilidade Normal

4.1.1 Discussão

As Figuras 6 e 7 mostram que a variabilidade nos resultados dos teores reais de prata é maior nos catalisadores preparados com 20.0% de Ag teórico e decresce à medida que os teores de Ag diminuem. Esta diferença na variabilidade normalmente já é esperado nos métodos analíticos.

Verifica-se pela Tabela 8, que todos os resultados de teor de Ag foram menores que os valores teóricos, podendo-se concluir que esta característica foi introduzida durante a preparação dos catalisadores, provavelmente no processo de pesagem.

Considerando que os cálculos de todos os parâmetros que dependam do teor de Ag foram feitos utilizando os valores reais, esta diferença verificada não traz nenhum tipo de comprometimento na interpretação dos resultados.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura, quando aplicada a catalisadores metálicos suportados, permite verificar a homogeneidade de dimensões das partículas metálicas, sua geometria e diâmetro médio de partículas.

Foi utilizado um microscópio LEICA -Cambridge Modelo Stereo Scan 440 equipado com microanálise LYNK - Oxford, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM - UFSCar/UNESP. Os aumentos empregados variaram de 250 a 60000 vezes.

4.2.1 Preparação das Amostras

A técnica de preparação das amostras foi a seguinte:

- deposição de uma película de resina sobre uma base;
- espalhamento da amostra sobre a resina;
- revestimento do sistema com carbono numa câmara evaporadora;

- secagem a temperatura ambiente.

4.2.2 Resultados Experimentais

As figuras 8 a 28 mostradas a seguir apresentam fotomicrografias dos principais catalisadores estudados.

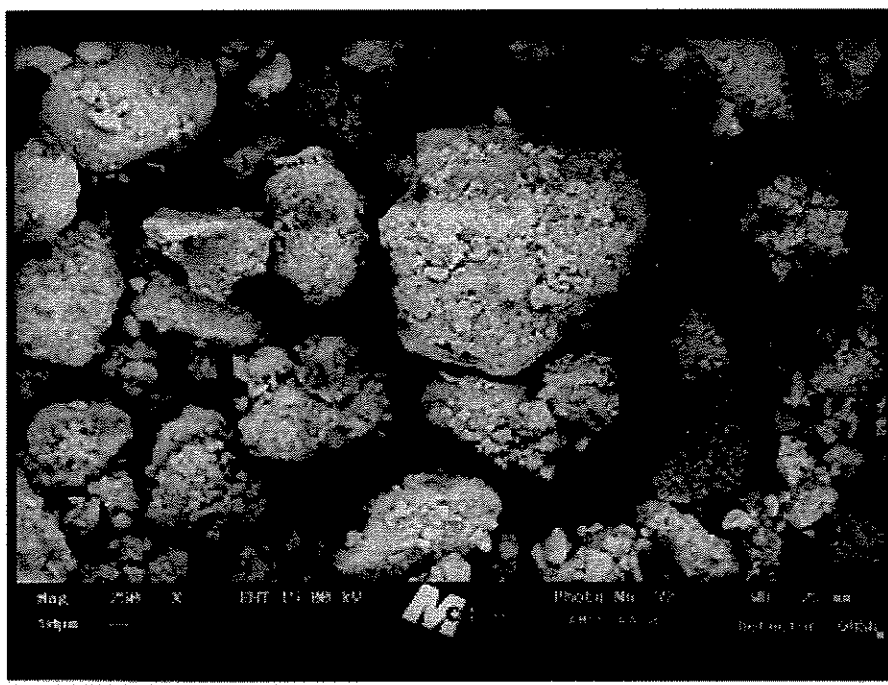


Figura 8 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n° 1 (1.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

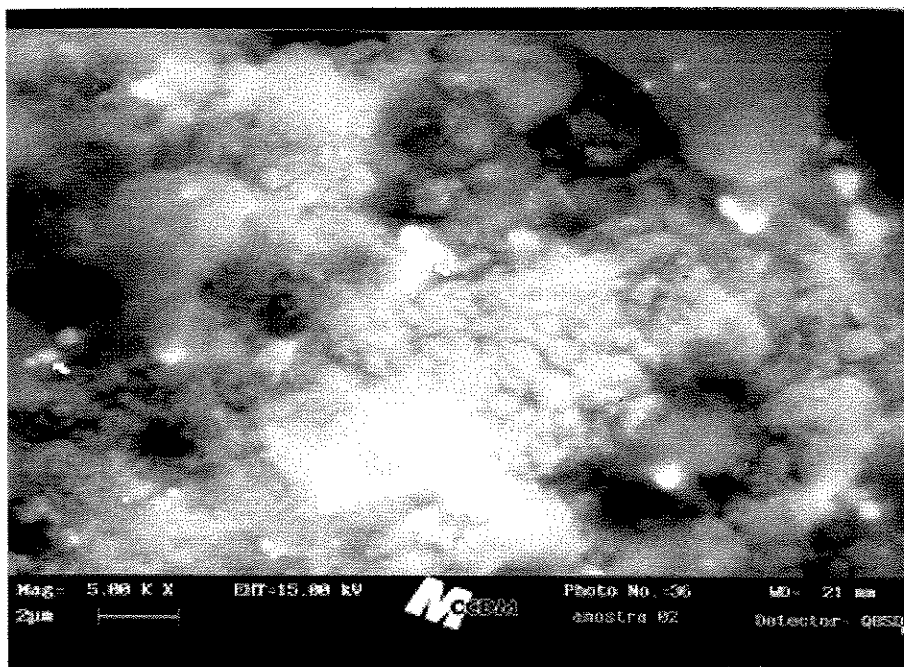


Figura 9 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°2 (10.0%Ag). Ampliação: 5000 vezes.

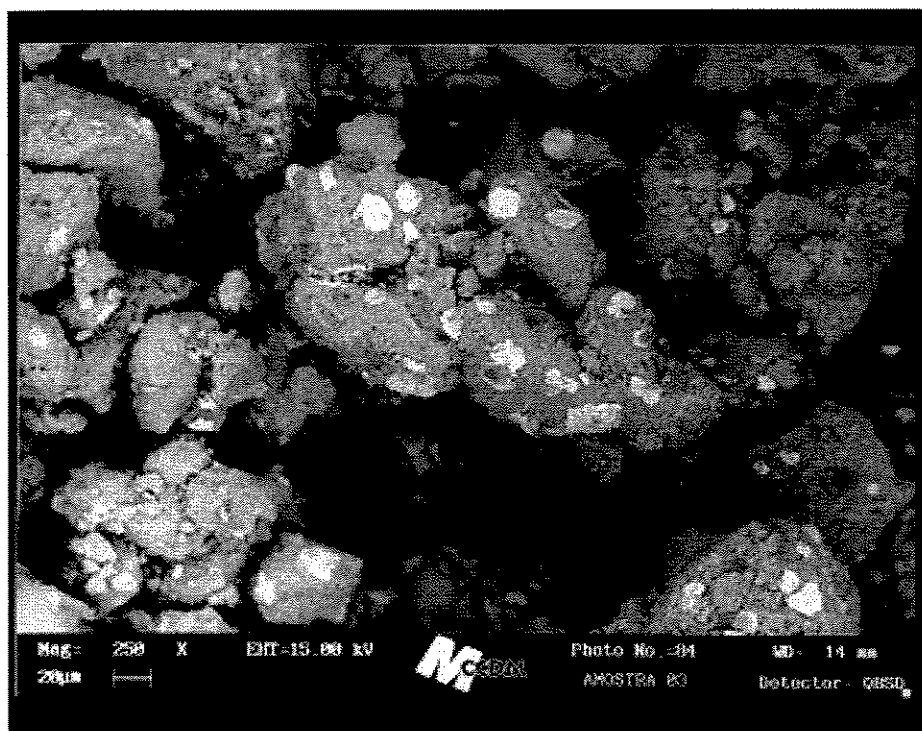


Figura 10 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°3 (20.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

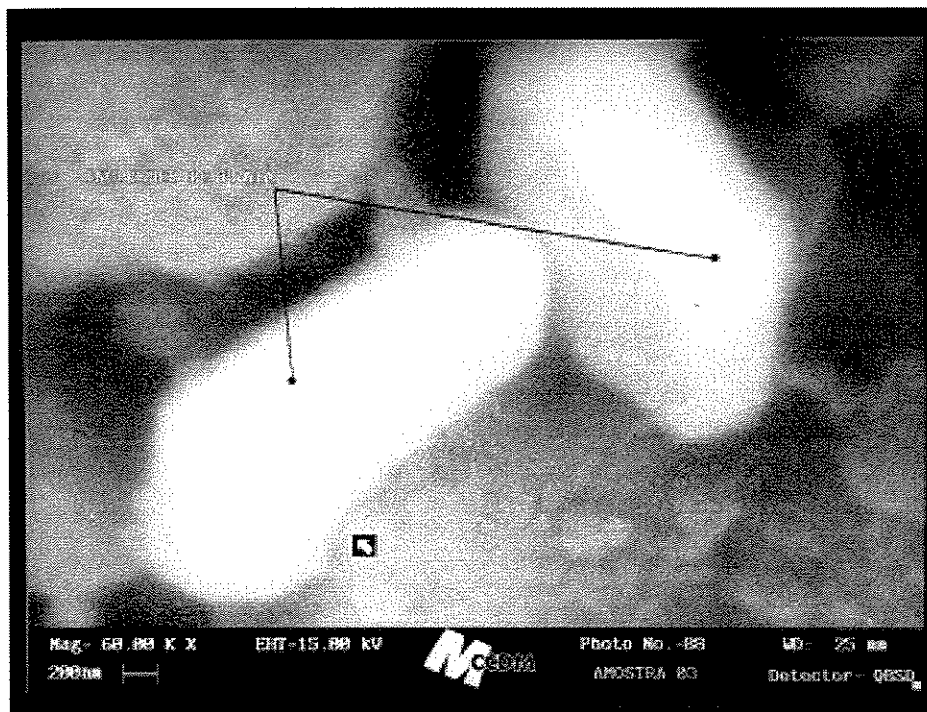


Figura 11 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°3 (20.0% Ag). Ampliação: 20000 vezes.

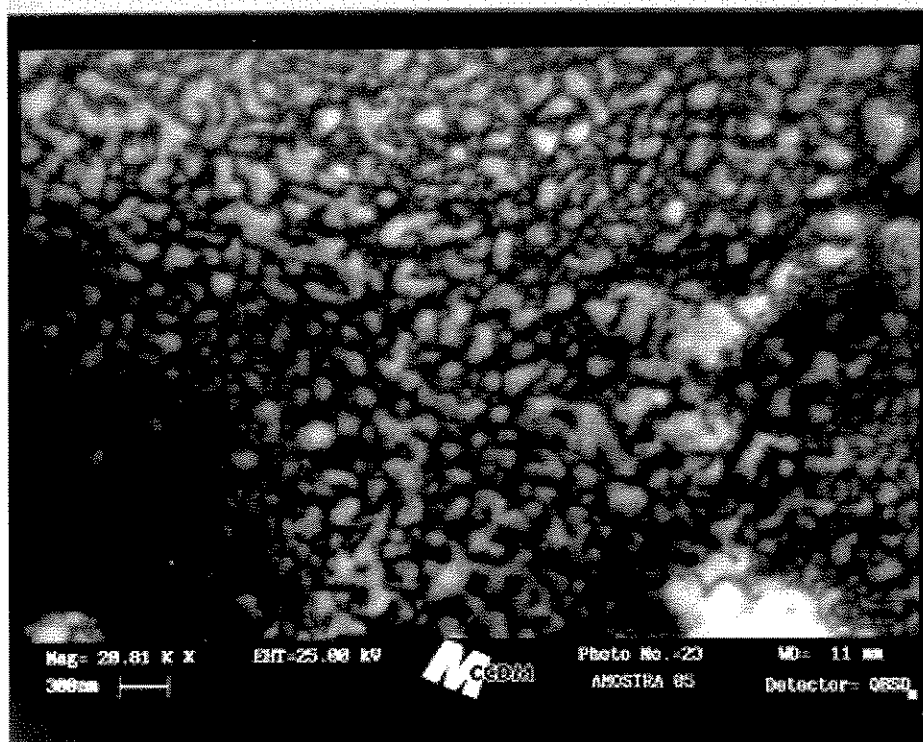


Figura 12 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°5 (10.0% Ag). Ampliação: 20000 vezes.

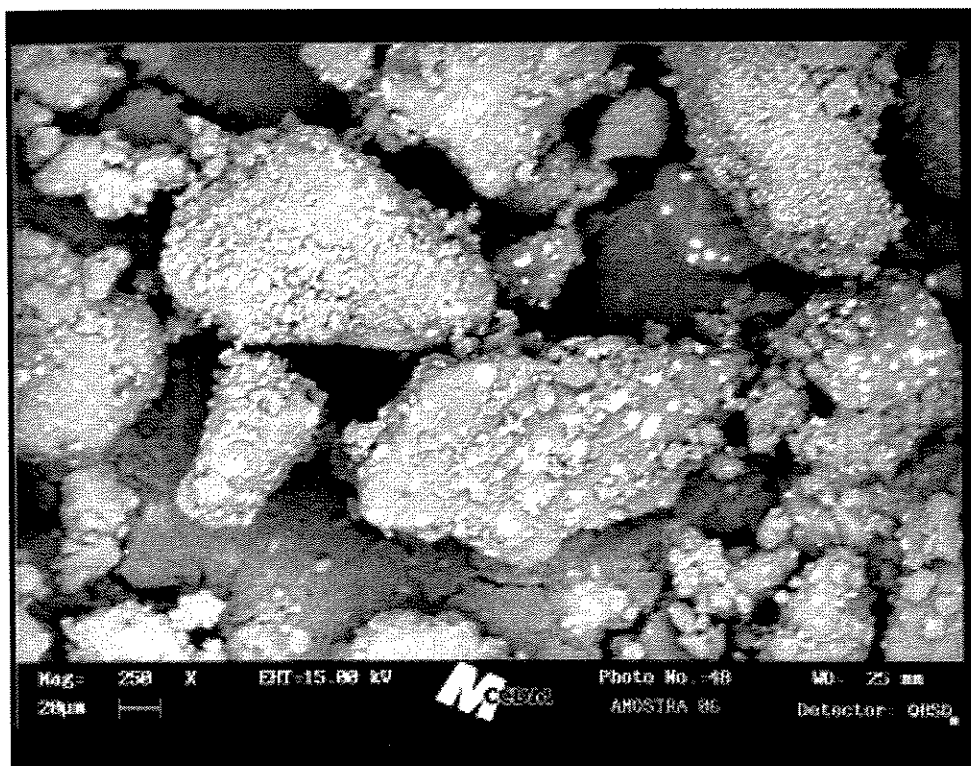


Figura 13 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°6 (20.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

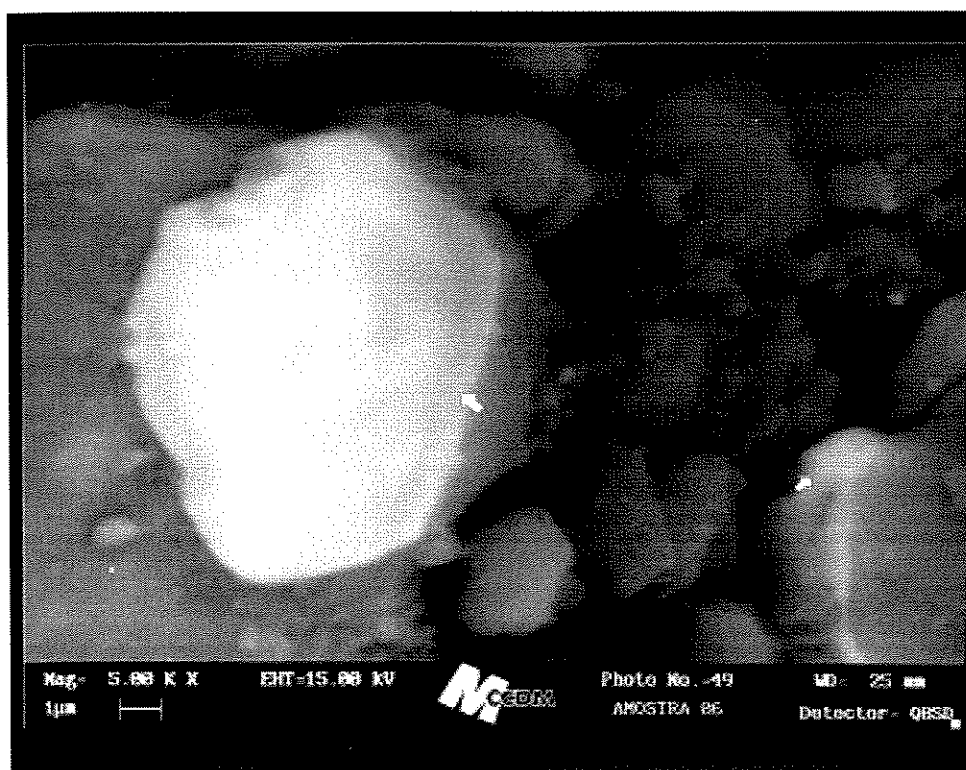


Figura 14 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°6 (20.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

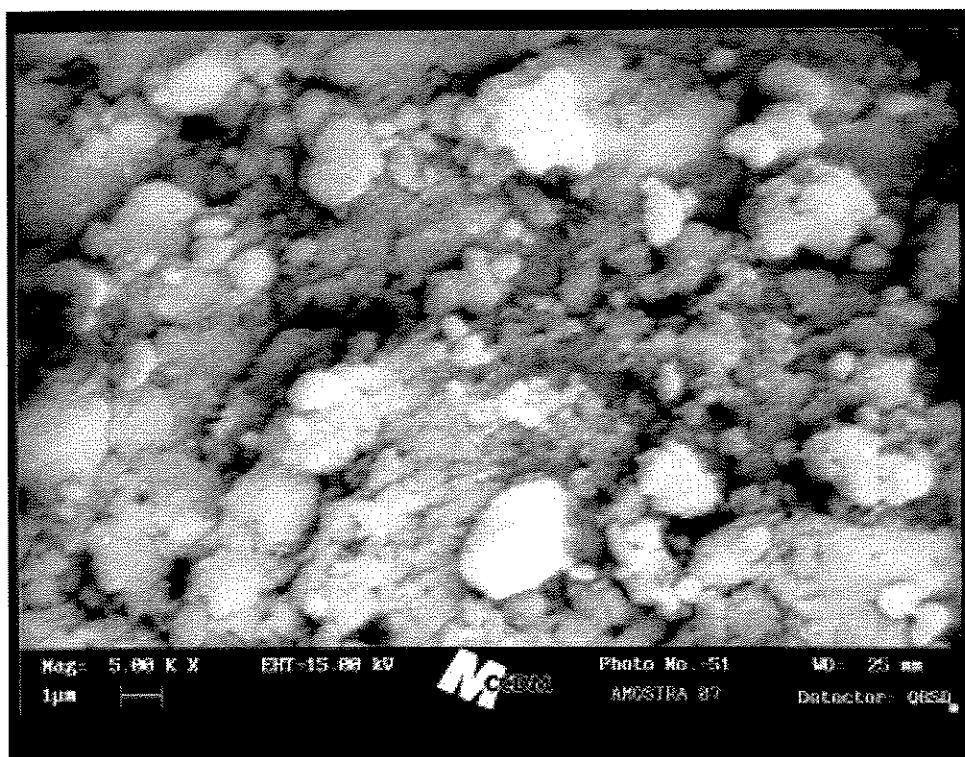


Figura 15 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°7 (1.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

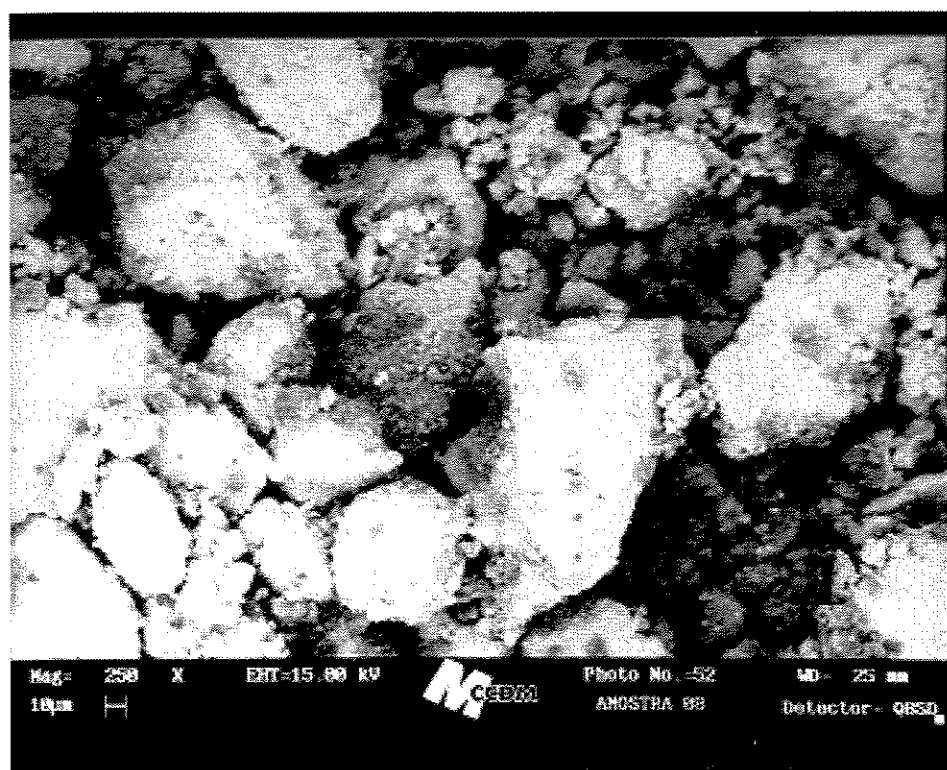


Figura 16 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°8 (10.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.



Figura 17 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°8 (10.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

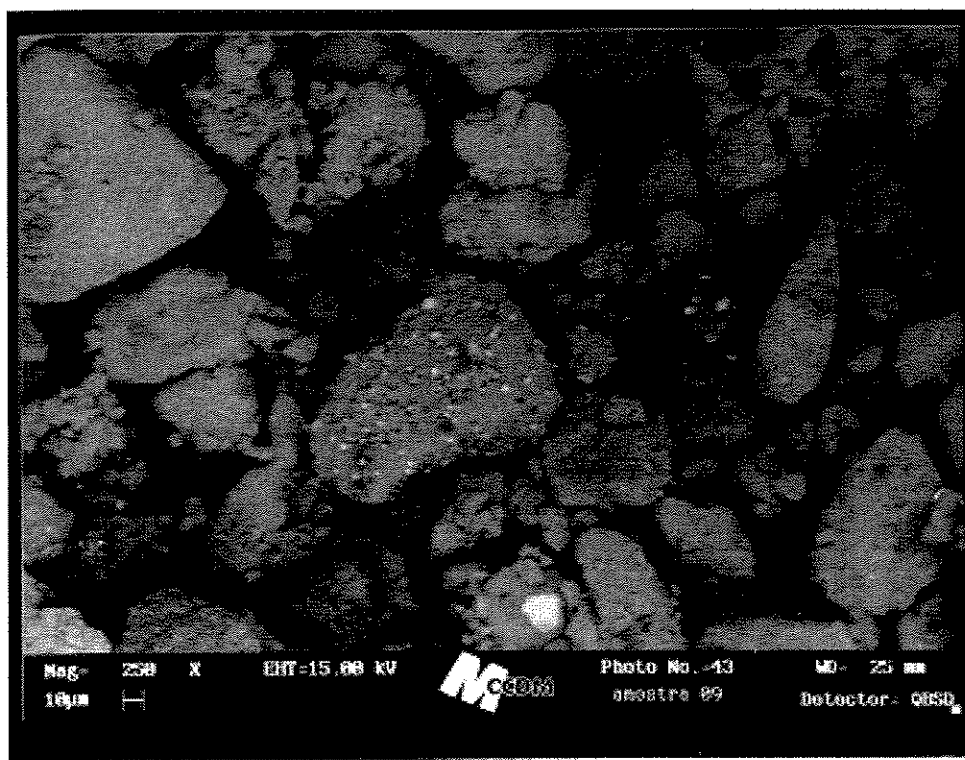


Figura 18 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°9 (20.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

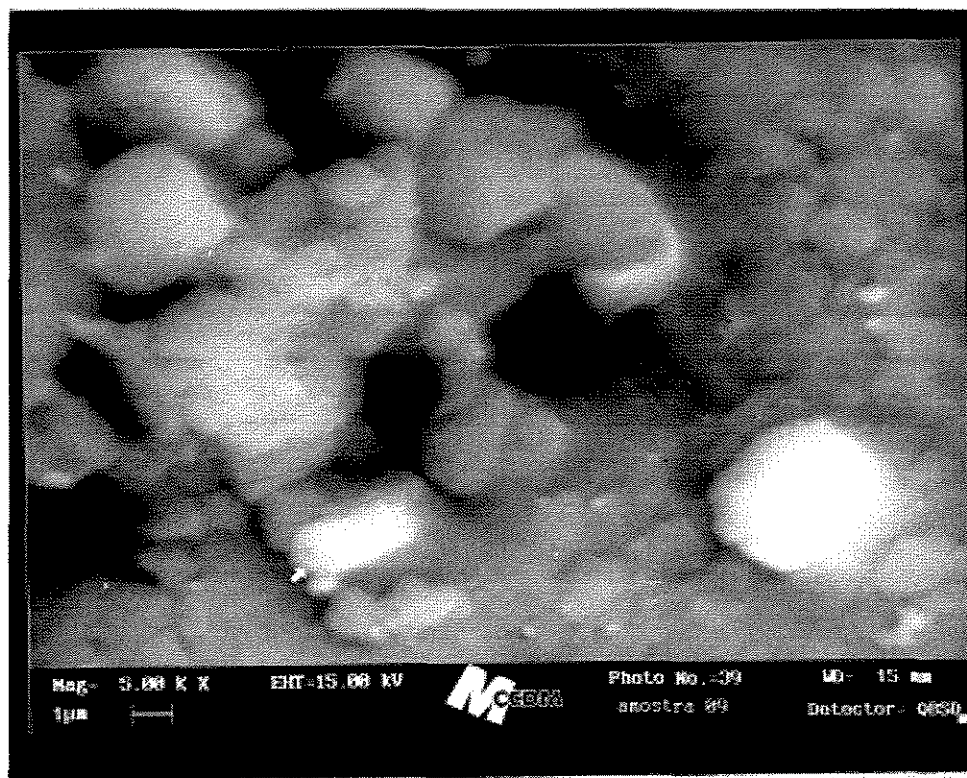


Figura 19 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°9 (20.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

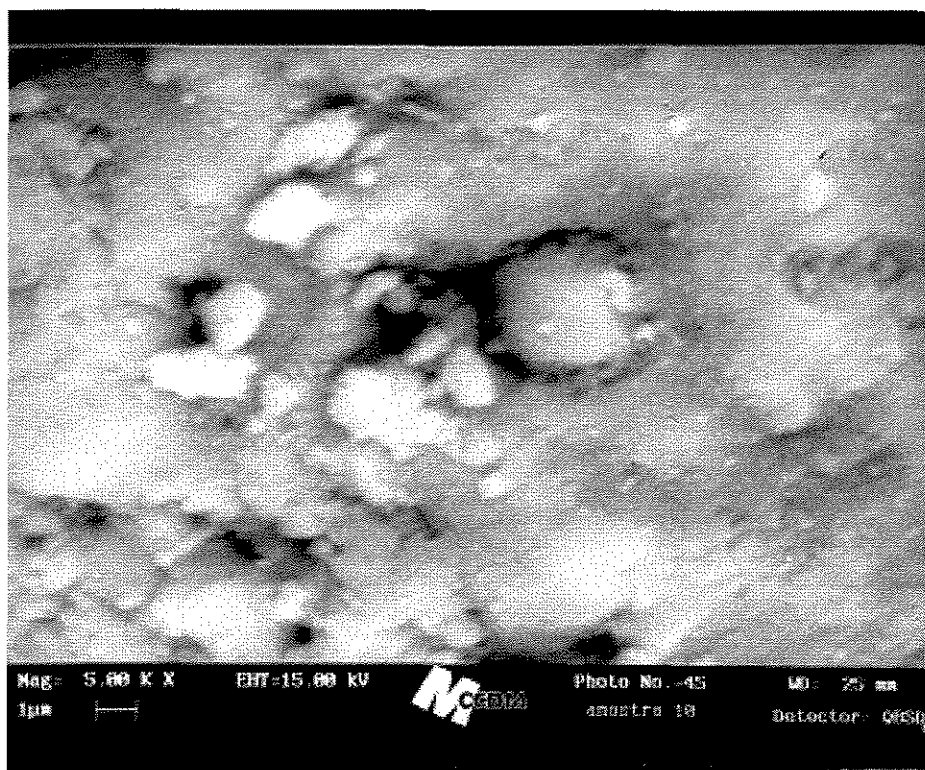


Figura 20 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°10 (1.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

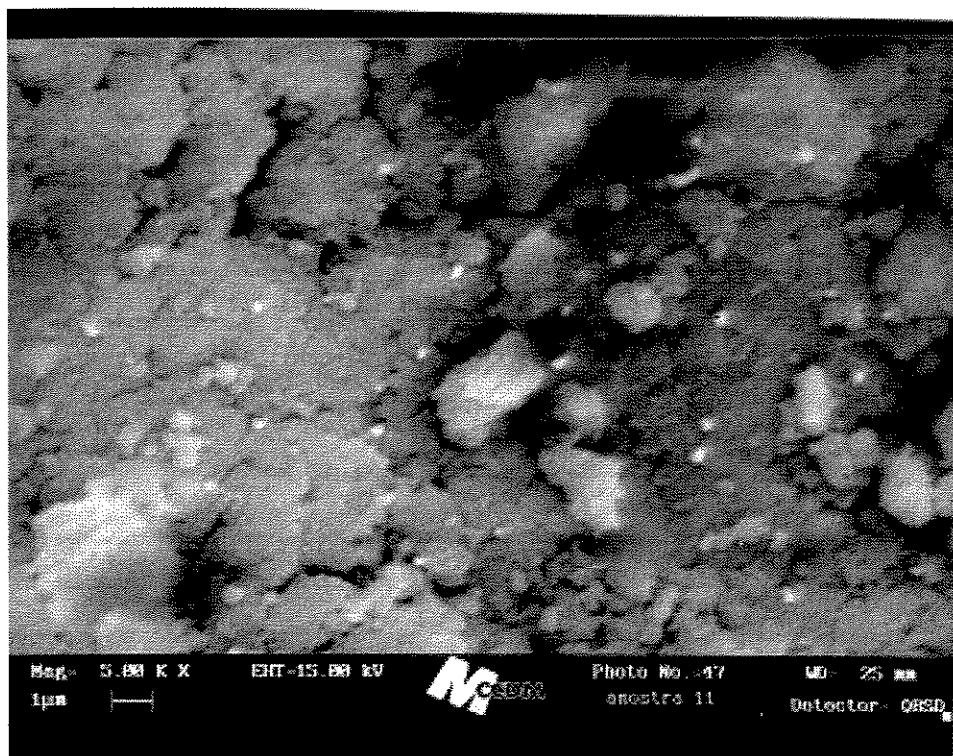


Figura 21 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°11 (10.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

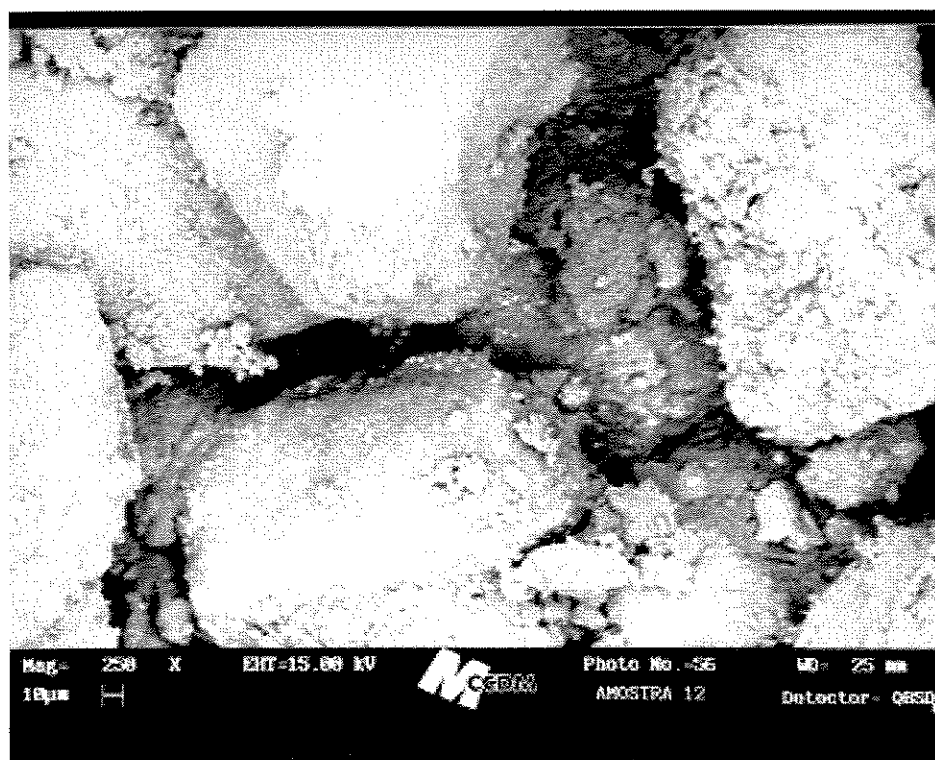


Figura 22 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°12 (20.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

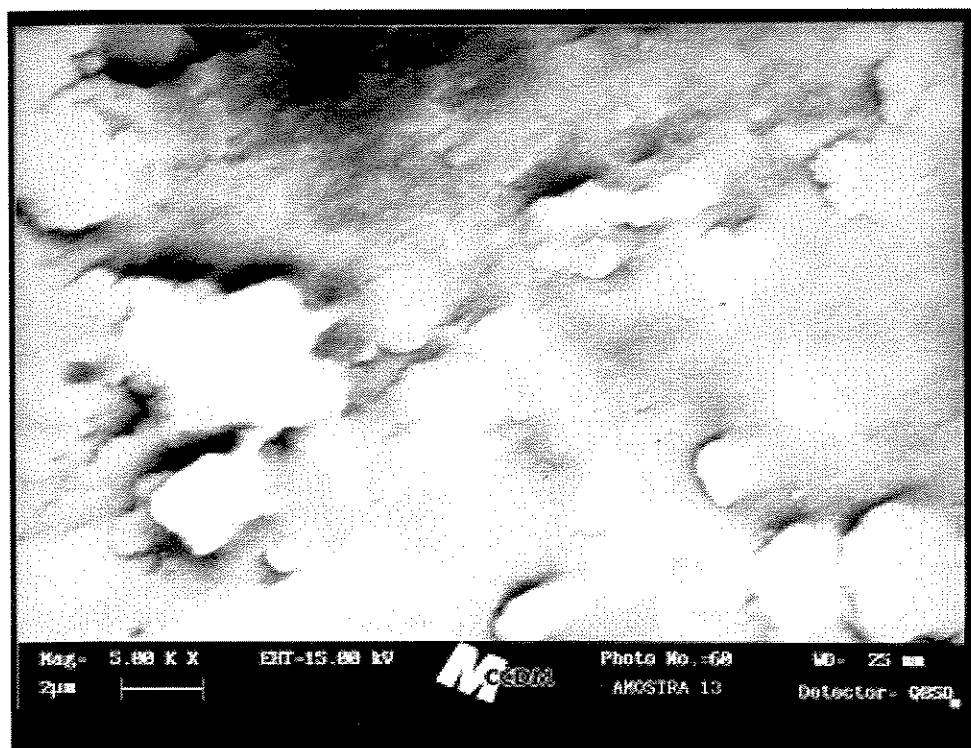


Figura 23 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°13 (1.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

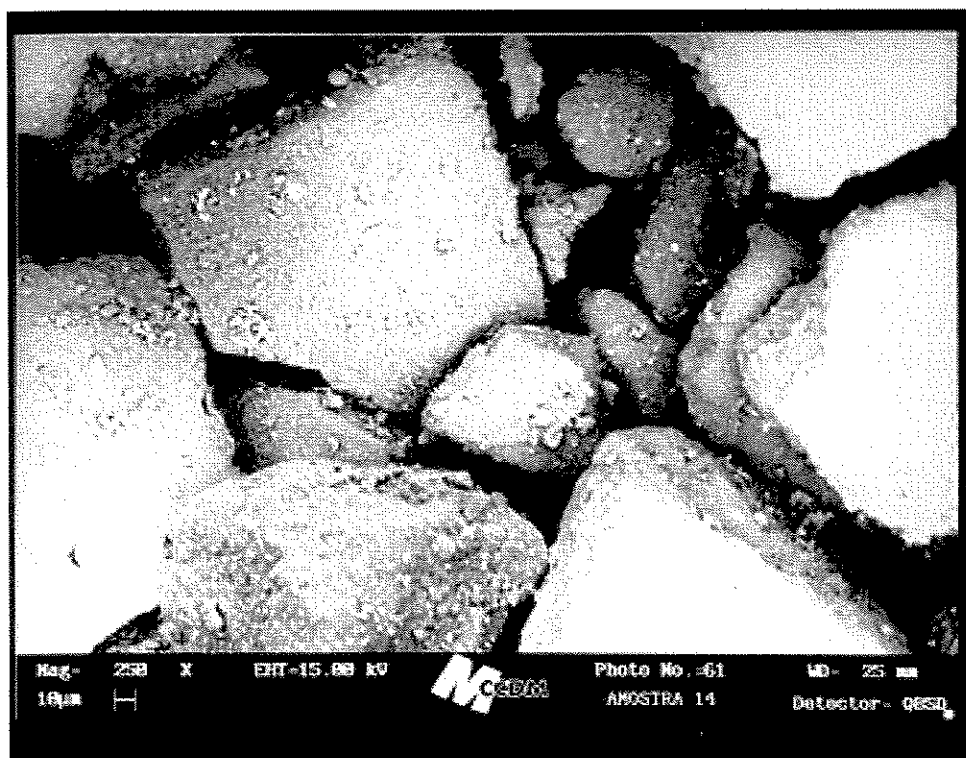


Figura 24 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°14 (10.0% Ag). Ampliação: 250 vezes.

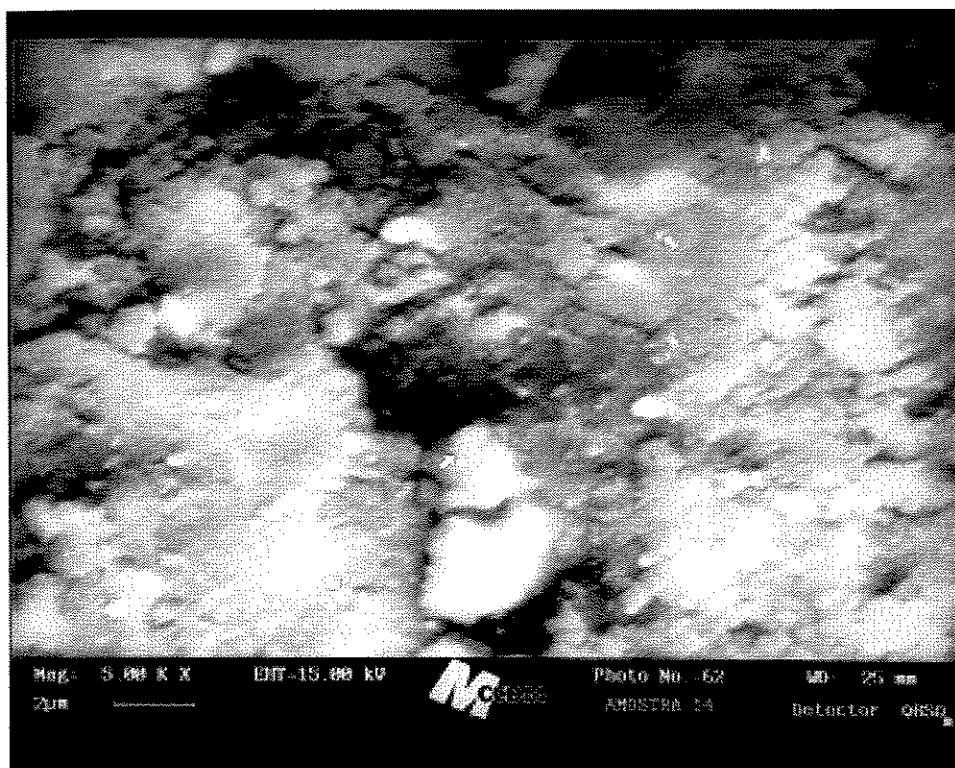


Figura 25 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°14 (10.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

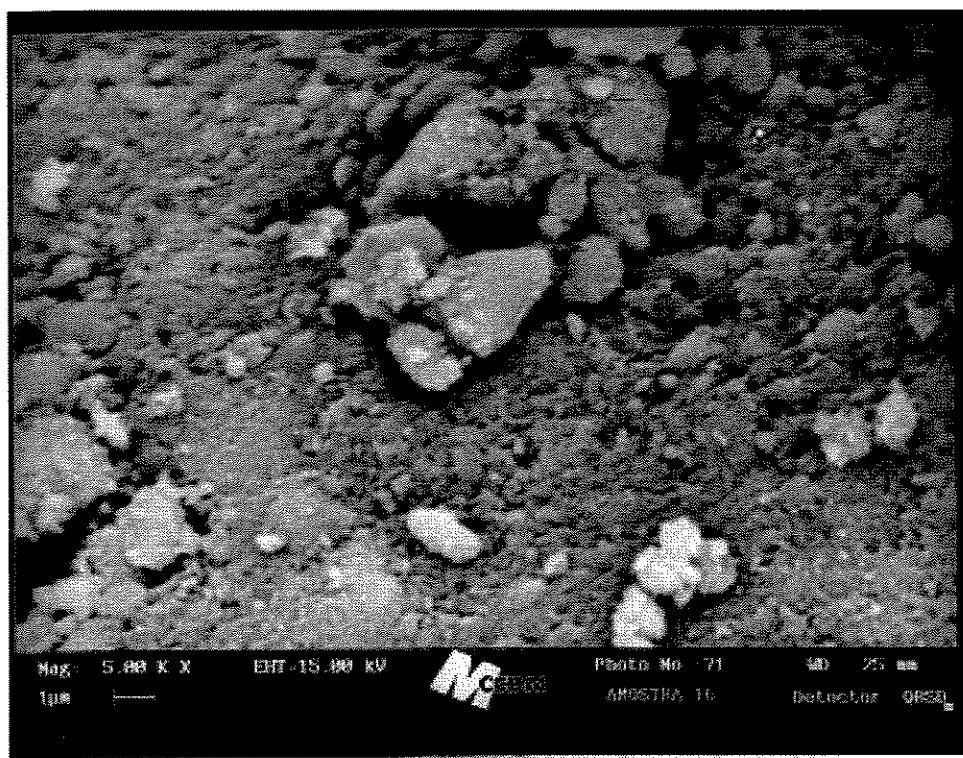


Figura 26 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°16 (1.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

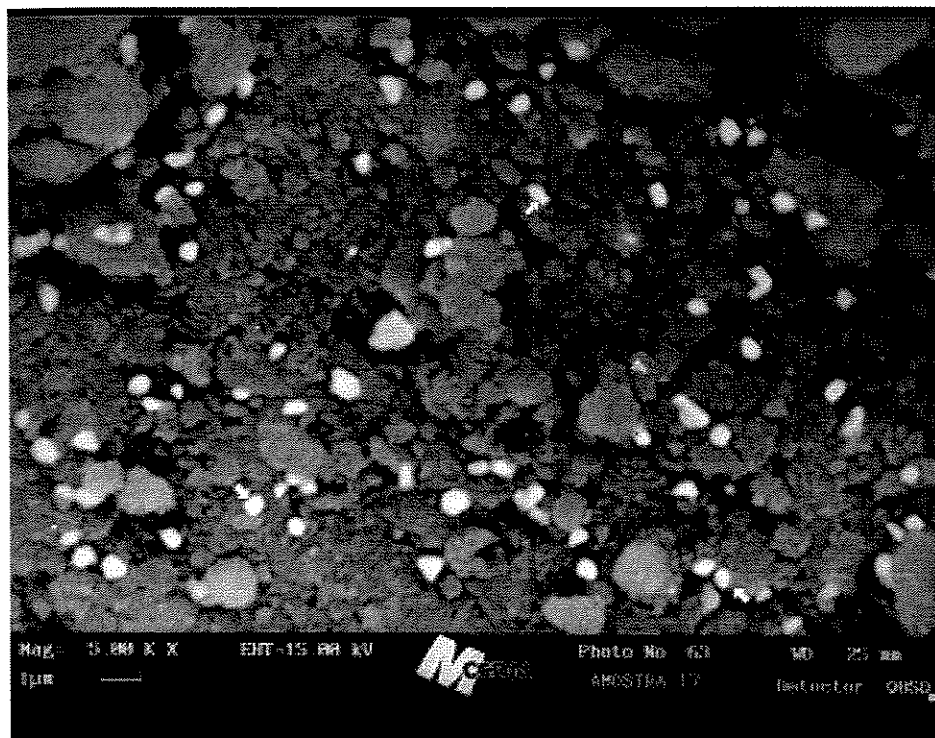


Figura 27 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°17 (10.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

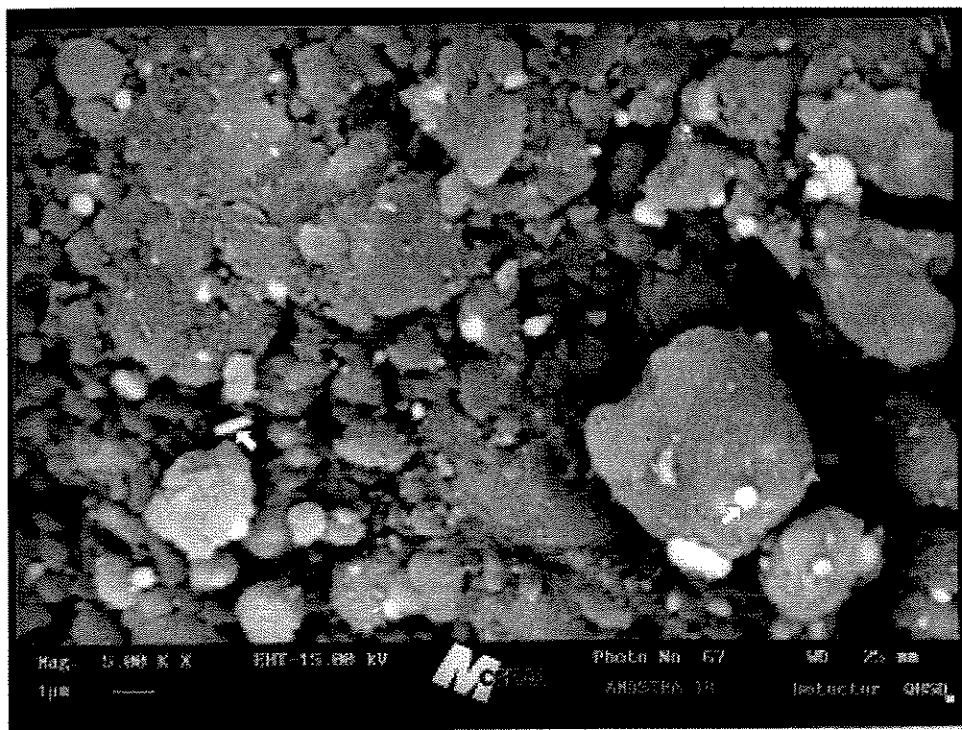


Figura 28 Fotomicrografia eletrônica de varredura do catalisador n°18 (20.0% Ag). Ampliação: 5000 vezes.

4.2.3 Forma e Tamanho das Partículas de Prata nos catalisadores

Ag/Al₂O₃

O exame das fotomicrografias mostradas nas Figuras 8 a 28 revelou que as partículas de prata apareceram nas seguintes formas e tamanhos (Tabela 9):

Tabela 9 Tamanho e Forma das Partículas de Prata

<i>% de Metal no Catalisador</i>	<i>Tamanho (nm)</i>	<i>Forma</i>
1.0	Não foi visível ao MEV	Não foi visível ao MEV
10.0	40 a 800	bastonetes e esferas
20.0	1500 a 12000	bastonetes e placas

Observação: As formas e tamanhos visualizados são referentes às partículas de prata formadas sobre a superfície externa dos grânulos de alumina.

4.3 Porosimetria de Mercúrio

A técnica da porosimetria de mercúrio foi desenvolvida para determinar a distribuição de tamanhos dos macroporos; contudo, com os instrumentos modernos é possível obter a distribuição de meso e macroporos.

Uma vez que o ângulo de contato (ϕ) do mercúrio com o sólido é de cerca de 140° (portanto o mercúrio não molha o sólido) é necessário aplicar um excesso de pressão ΔP para forçar o líquido a penetrar nos poros.

Considerando um poro cilíndrico de raio r_p , podemos igualar a força aplicada e a força devida à tensão superficial:

$$\pi.r_p^2.\Delta P = -2\pi.r_p.\sigma.\cos\phi$$

Equação 9

$$r_p = \frac{-2\sigma \cos\phi}{\Delta P}$$

Equação 10

Substituindo os valores da tensão superficial (0.480 N/m) e do ângulo de contato médio (cerca de 140°) no caso do mercúrio, obtém-se

$$r_p = \frac{0.735}{\Delta P}$$

Equação 11

Com ΔP em N/m² (ou Pa) vem r_p em metros.

O método consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão hidrostática aplicada. Para cada valor da pressão, ΔP_i , o mercúrio penetra em todos os poros de raio superior a r_{pi} , obtido pela equação anterior. Vai-se aumentando sucessivamente a pressão e registrando os acréscimos de volume de mercúrio que penetra nos poros de raio cada vez menor, até ao limite correspondente à pressão máxima do aparelho.

A gama usual de tamanhos de poros vai de 3.5 nm (correspondente a uma pressão máxima de cerca de 200 MPa) até cerca de 7.5 μ m (correspondente à pressão atmosférica). Alguns aparelhos podem ir até cerca de 400 MPa (cerca de 1.8 nm).

4.3.1 Resultados

A Tabela 10 mostra os resultados das medidas de posição referentes ao Diâmetro de Poros. A Tabela 11 mostra o Volume de Poros obtido nas diversas faixas de Diâmetro de Poros.

Tabela 10: Resultados de Diâmetro de Poros

<i>Catalisador n°</i>	<i>Diâmetro de Poros D_p (Å)</i>		
	Moda	Média	Mediana
Alumina 60-100 mesh	163.7	658.4	193.8
Alumina 100-200 mesh	154.9	2982.0	205.8
1	70.6	1931.0	205.4
2	64.9	980.8	271.4
3	311.6	422.2	317.4
4	165.2	2796.0	216.0
6	290.0	2314.0	311.4
7	158.0	1251.0	199.0
8	234.2	3130.0	271.8
9	276.0	1767.0	285.0
10	156.0	554.0	189.0
11	244.0	874.0	263.0
12	307.0	311.6	312.8
14	255.0	313.0	215.0
15	64.9	377.6	306.8
16	168.0	758.0	196.0
18	65.0	395.0	281.0

Tabela 11 - Distribuição do Volume de Poros

<i>Catalisador n°</i>	<i>Volume (cm³/g)</i>					
	$D_p < 10^2$ Å	$10^2 < D_p < 10^3$ Å	$10^3 < D_p < 10^4$ Å	$10^4 < D_p < 2 \cdot 10^4$ Å	$2 \cdot 10^4 < D_p < 5 \cdot 10^5$ Å	Total
Alumina 60-100 mesh	0.028	0.737	0.043	0.006	0.003	0.817
Alumina 100-200 mesh	0.028	0.700	0.079	0.023	0.041	0.871
1	0.033	0.690	0.049	0.011	0.027	0.810
2	0.000	0.626	0.018	0.000	0.006	0.650
3	0.000	0.428	0.000	0.000	0.000	0.428
4	0.050	0.707	0.041	0.010	0.030	0.838
6	0.000	0.479	0.026	0.000	0.019	0.524
7	0.022	0.692	0.044	0.007	0.022	0.787
8	0.007	0.632	0.057	0.015	0.028	0.739
9	0.007	0.507	0.036	0.000	0.015	0.565
10	0.032	0.634	0.019	0.000	0.007	0.692
11	0.000	0.590	0.029	0.000	0.000	0.619
12	0.000	0.476	0.000	0.000	0.000	0.476
14	0.000	0.506	0.000	0.000	0.000	0.506
15	0.000	0.600	0.000	0.000	0.000	0.600
16	0.016	0.715	0.026	0.000	0.005	0.762
17	0.013	0.659	0.026	0.000	0.000	0.698
18	0.000	0.572	0.006	0.000	0.000	0.578

4.3.2 Análise dos resultados

A Tabela 12 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 12 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A -Granulometria	0.008	1	0.008	3.680
B -pH	0.018	2	0.009	3.810
C -Concentração de Ag	0.168	2	0.084	36.488
D -Temperatura de Secagem	0.019	2	0.010	4.172
E - Tempo de Secagem	0.009	2	0.004	1.851
Erro	0.018	8	0.002	

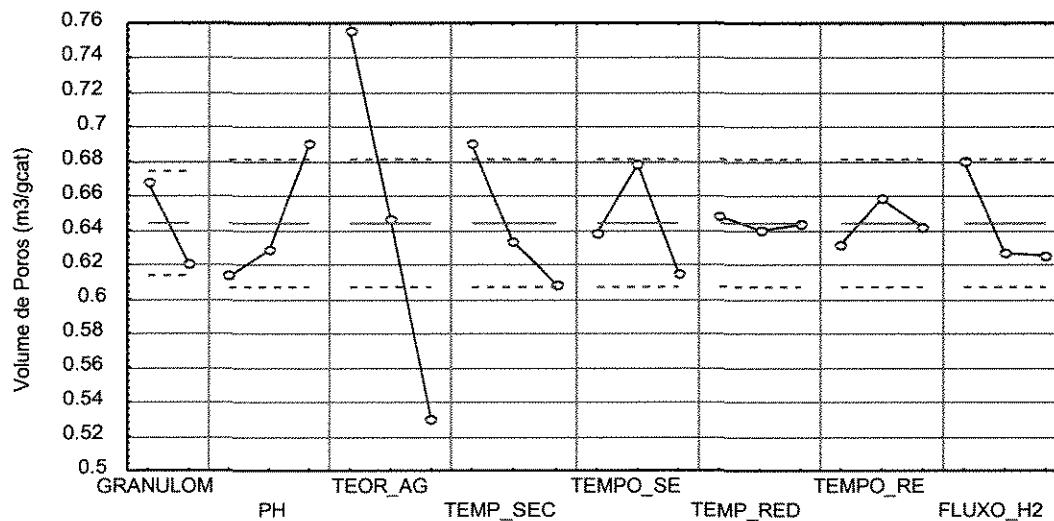


Figura 29 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre o Volume de Poros

4.3.3 Discussão

A Figura 29 e a Tabela 12 de Análise de Variância mostram que a concentração de metal no catalisador é a variável mais importante em termos de influência no volume de poros, evidenciando, como esperado, que quanto menor a concentração de metal, maior o volume de poros e, quanto maior a concentração de metal, menor o volume de poros. A temperatura de secagem foi a segunda variável mais importante, mostrando que menor temperatura de secagem fornece maior volume de poros e, maior temperatura de secagem fornece menor volume de poros.

4.4 Picnometria de Hélio

A densidade real foi obtida utilizando-se um picnômetro de hélio, modelo Multivolume 1305 marca Micromeritics, no laboratório de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista.

4.4.1 Resultados

A Tabela 13 mostra os resultados de densidade real em g/cm^3 .

4.4.2 Análise dos resultados

A Tabela 14 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 13 - Densidade Real

<i>Catalisador n°</i>	<i>Densidade Real (g/cm³)</i>
Alumina 60-100 mesh	3.291±0.035
Alumina 100-200 mesh	3.317±0.035
1	3.532±0.035
2	3.585±0.035
3	4.013±0.035
4	3.516±0.035
5	3.734±0.035
6	4.008±0.035
7	3.483±0.035
8	3.416±0.035
9	3.615±0.035
10	3.633±0.035
11	3.560±0.035
12	4.253±0.035
13	3.725±0.035
14	3.951±0.035
15	3.916±0.035
16	4.371±0.035
17	3.801±0.035
18	4.464±0.035

Tabela 14 - Análise de Variância da Densidade Real

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	0.43	1	0.43	7.20
B	0.03	2	0.01	0.23
C	0.50	2	0.25	4.22
D	0.21	2	0.11	1.79
E	0.03	2	0.01	0.24
Erro	0.47	8	0.06	

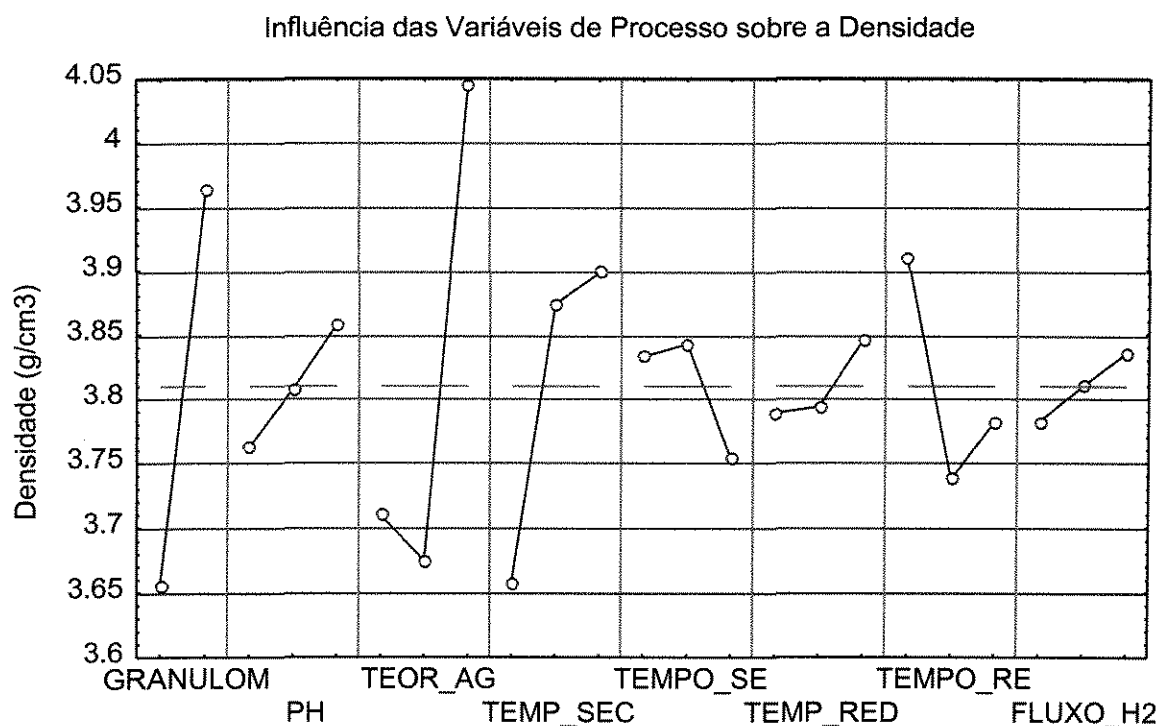


Figura 30 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre a Densidade Real

4.4.3 Discussão

A Figura 30 e a Tabela 14 de Análise de Variância mostram que a granulometria e concentração de metal exercem maior influência sobre a Densidade Real do catalisador, sendo que as maiores densidades estão associadas a granulometria mais grossa e maior concentração de metal. As variáveis pH, temperatura de secagem e tempo de secagem se mostraram pouco significativas.

4.5 Determinação da Área Superficial Específica: Método de B.E.T.

O método consiste em obter a capacidade da monocamada, n_m^a , a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente. A adsorção

de nitrogênio a 77K é recomendada, exceto para sólidos de área específica muito baixa ($< 5 \text{ m}^2/\text{g}$).

Uma vez que n_m^a representa a quantidade de adsorvido necessário para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido será:

$$S = n_m^a \cdot N \cdot a_m \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Equação 12

em que:

N ... número de Avogadro ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

a_m ... área ocupada por uma molécula de adsorvido;

n_m^a ... capacidade da monocamada (mol/g).

O valor de a_m pode ser calculado a partir da densidade do adsorvido no estado líquido, ρ^l :

$$a_m = 1.091(M/\rho^l N)^{2/3}$$

Equação 13

4.5.1 Resultados

A Tabela 15 mostra os resultados da área superficial em m^2/g .

Tabela 15 - Área Superficial Específica

<i>Catalisador n°</i>	<i>Área Superficial Específica (m²/g)</i>
1	145.65
2	139.61
3	116.83
4	147.38
5	127.90
6	111.63
7	145.53
8	131.21
9	112.74
10	149.50
11	128.32
12	120.34
13	145.77
14	131.12
15	117.84
16	144.16
17	137.10
18	119.83

4.5.2 Análise dos resultados

A Tabela 16 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 16 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A - Granulometria	13.26	1	13.26	1.22
B - pH	28.90	2	14.45	1.32
C - Concentração de Ag	2668.22	2	1334.11	122.29
D - Temperat. de Secagem	18.42	2	9.21	0.84
E - Tempo de Secagem	28.67	2	14.33	1.31
F - Temperat. de Redução	32.24	2	16.12	1.48
G - Tempo de Redução	31.49	2	15.75	1.44
H - Fluxo de Hidrogênio	21.76	2	10.88	0.99
Erro	21.82	2	10.91	

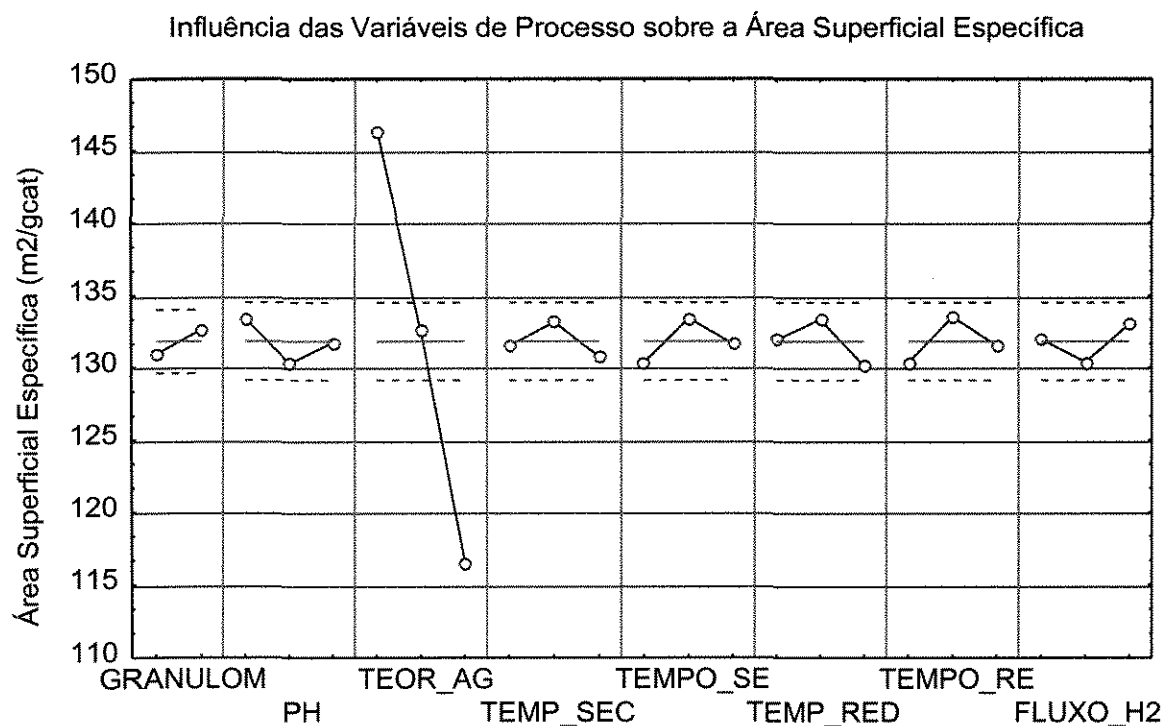


Figura 31 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre a Área Superficial

4.5.3 Discussão

Baseado na Tabela 16 e na Figura 31, conclui-se que a concentração é a variável mais importante sobre a Área Superficial. A condição que oferece maior área superficial é aquela em que a concentração está no nível baixo, ou seja, 1.0% de metal no catalisador, contudo esta condição é também a que favorece a obtenção de menores diâmetros de partículas, que por sua vez, é extremamente indesejável, pois favorece uma desativação quase que instantânea do catalisador.

Desta forma, a condição de concentração 10.0% é aquela que permite maior área superficial sem comprometer a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. As demais variáveis não se mostraram significantes.

4.6 Caracterização da Fase Metálica: Quimissorção

A maior parte dos catalisadores industriais são constituídos por um agente ativo disperso num suporte. No caso dos catalisadores metálicos suportados a área específica global tem um interesse relativo, sendo muito mais importante determinar a área metálica acessível aos reagentes, bem como a dispersão do metal no suporte.

A dispersão metálica (D_M) é definida como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal existente no catalisador.

Para se aproveitar ao máximo a capacidade do metal, o ideal seria que as partículas metálicas fossem monoatômicas, ou seja que a dispersão fosse 100%. No entanto, durante esse processo ocorrem fenômenos de sinterização, originando aglomerados de átomos de metal.

A técnica mais corrente para determinar a área metálica e a dispersão de um metal num suporte é a quimissorção, que consiste numa adsorção seletiva de um gás com formação de uma monocamada da espécie quimissorvida, conduzindo a uma relação simples entre o número de moléculas adsorvidas e o número de átomos metálicos. A aplicação do método depende da obtenção de condições experimentais para as quais o gás seja adsorvido pelo metal mas não pelo suporte.

Conhecendo a estequiometria da reação de quimissorção, calcula-se a área metálica:

$$S_M = \frac{n_m^a N n}{n_s}$$

Equação 14

S_M ... área específica do metal (m^2/g cat);

n_m^a ... quantidade adsorvida (mol/g cat) correspondente à formação da monocamada;

N ... número de Avogadro;

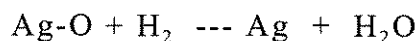
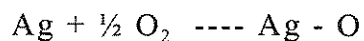
n ... número de átomos metálicos por molécula adsorvida;

n_s ... número de átomos na superfície por unidade de área.

A medida da quantidade de gás quimissorvido pode obter-se por diferentes métodos: ponderal, volumétrico e cromatográfico. Os gases a quimisorver mais usados são o hidrogênio, o oxigênio e o monóxido de carbono.

Pode -se colocar a seguinte questão: para um dado metal, qual o gás a utilizar? Uma condição necessária é o conhecimento da estequiometria da quimissorção entre o gás e o metal, sendo muitas vezes vantajoso utilizar mais de um gás para confirmar os resultados.

Um dos métodos mais conhecidos é a técnica de Benson e Boudart de quimissorção-titulação por H_2 e O_2 . A quantidade de oxigênio adsorvido permite calcular a dispersão metálica. No caso da prata, é sabido que a mesma não quimissorve H_2 mas quimissorve O_2 e apresenta uma estequiometria de Ag:O na razão 1:1 [24,25]. O H_2 é utilizado para titular o O_2 quimissorvido. Desta forma pode-se escrever :



A dispersão metálica D_M é expressa por:

$$D_M = \frac{S_M n_s}{N y / M} = \frac{n_m^a n M}{y}$$

Equação 15

em que M ... peso atômico do metal

y ... fração ponderal do metal no catalisador.

Admitindo que o metal se apresenta sob a forma de cristalitos esféricos, o seu tamanho médio é dado por:

$$d_p = \frac{6y}{\rho S_M}$$

Equação 16

ρ ... massa específica do metal (g cm^{-3}).

4.6.1 Resultados

A Tabela 17 mostra os resultados das medidas de gas O_2 e H_2 obtidas na quimissorção e titulação respectivamente.

Tabela 17 Resultados de Quimissorção com Oxigênio e Titulação com Hidrogênio

<i>Catalisador</i>	<i>Gás Medido ($\mu\text{mol/g}_{cat}$)</i>						
	$\text{O}_{2\ tot}$	$(\text{O}_2)_{rev}$	$(\text{O}_2)_{irr}$	$\text{H}_{2\ tot}$	$\text{H}_{2\ ads}$	$\text{H}_{2\ tit}$	$\text{H}_{2\ tit}/\text{O}_{2\ irr}$
1	3.7	0.0	3.7	7.7	0.3	7.4	2.00
2	2.4	0.0	2.4	6.1	1.3	4.8	2.00
3	5.9	0.0	5.9	14.0	1.9	12.1	2.05
4	4.2	0.0	4.2	8.8	0.2	8.6	2.05
5	8.4	0.0	8.4	17.0	0.6	16.4	1.95
6	4.7	0.0	4.7	9.3	0.3	9.0	1.91
7	2.6	0.0	2.6	5.2	0.2	5.0	1.92
8	7.0	0.0	7.0	14.4	0.4	14.0	2.00
9	10.2	0.0	10.2	19.4	0.4	19.0	1.86
10	3.0	0.0	3.0	6.3	0.5	5.8	1.93
11	10.0	0.0	10.0	17.0	0.0	17.0	1.70
12	13.4	0.0	13.4	27.0	0.6	26.4	1.97
13	6.0	0.0	6.0	11.5	0.1	11.4	1.90
14	15.2	0.0	15.2	29.4	0.4	29.0	1.91
15	2.6	0.0	2.6	5.2	0.1	5.1	1.96
16	3.1	0.0	3.1	6.0	0.0	6.0	1.94
17	9.0	0.0	9.0	19.2	1.2	18.0	2.00
18	9.6	0.0	9.6	19.4	0.8	18.6	1.94

As isotermas de quimissorção de O₂ e de titulação com H₂ podem ser vistas no Anexo 4.

A Tabela 18 mostra os resultados de área metálica, dispersão e diâmetro médio dos catalisadores.

Tabela 18 Resultados de Área Metálica, Dispersão e Diâmetro Médio de Partículas

<i>Catalisador n°</i>	<i>Área Metálica (m²/g cat)</i>	<i>Dispersão (%)</i>	<i>Diâmetro Médio (nm)</i>
1	0.9	18.48	6.36
2	0.9	1.85	63.53
3	1.22	1.26	93.58
4	0.83	17.15	6.86
5	1.63	3.35	35.12
6	0.98	1.01	116.22
7	0.54	11.09	10.61
8	1.44	2.96	39.78
9	2.28	2.35	50.10
10	0.62	12.74	9.23
11	1.88	3.87	30.37
12	2.45	2.57	46.57
13	1.17	24.04	4.89
14	2.74	5.65	20.82
15	0.87	0.89	132.15
16	0.62	12.81	9.18
17	1.68	33.46	34.01
18	2.02	2.08	56.49

Nas tabelas de Análise de Variância a seguir será utilizada a seguinte nomenclatura : granulometria(A), pH(B), concentração de prata no catalisador(C), temperatura de secagem(D), tempo de secagem(E), temperatura de redução(F), tempo de redução(G), fluxo de hidrogênio(H).

4.6.1.1 Área Metálica

A Tabela 19 mostra os resultados da Estatística F .

Tabela 19 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	0.62	1	0.62	4.10
B	0.03	2	0.015	0.11
C	3.22	2	1.61	10.70
D	0.11	2	0.06	0.35
E	0.35	2	0.17	1.16
F	0.61	2	0.31	2.04
G	2.14	2	1.01	7.11
H	0.38	2	0.19	1.25
Erro	0.30	2	0.15	

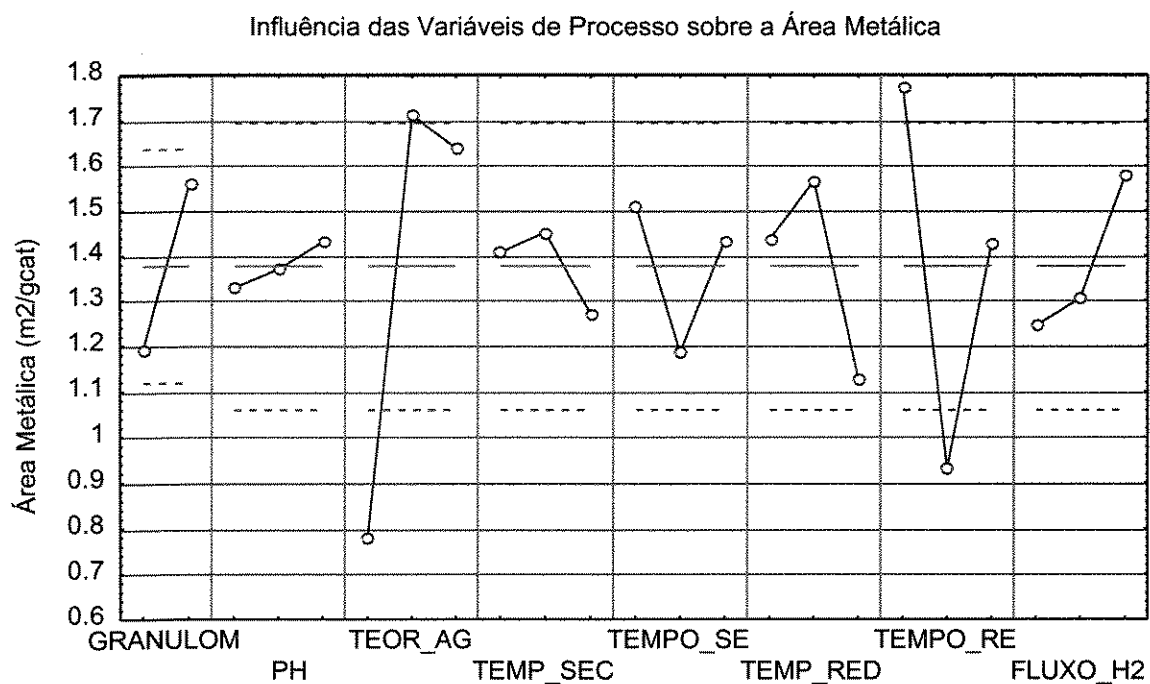


Figura 32 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre a Área Metálica

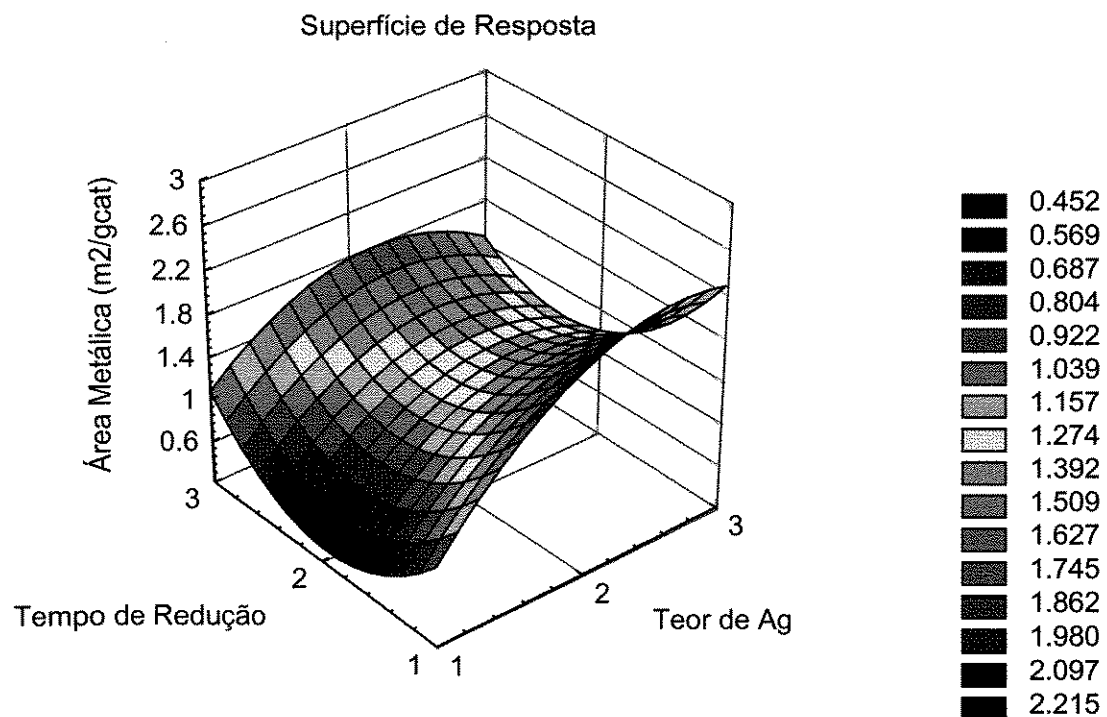


Figura 33 Superfície de Resposta da Área Metálica em função do Tempo de Redução e do Teor de Ag

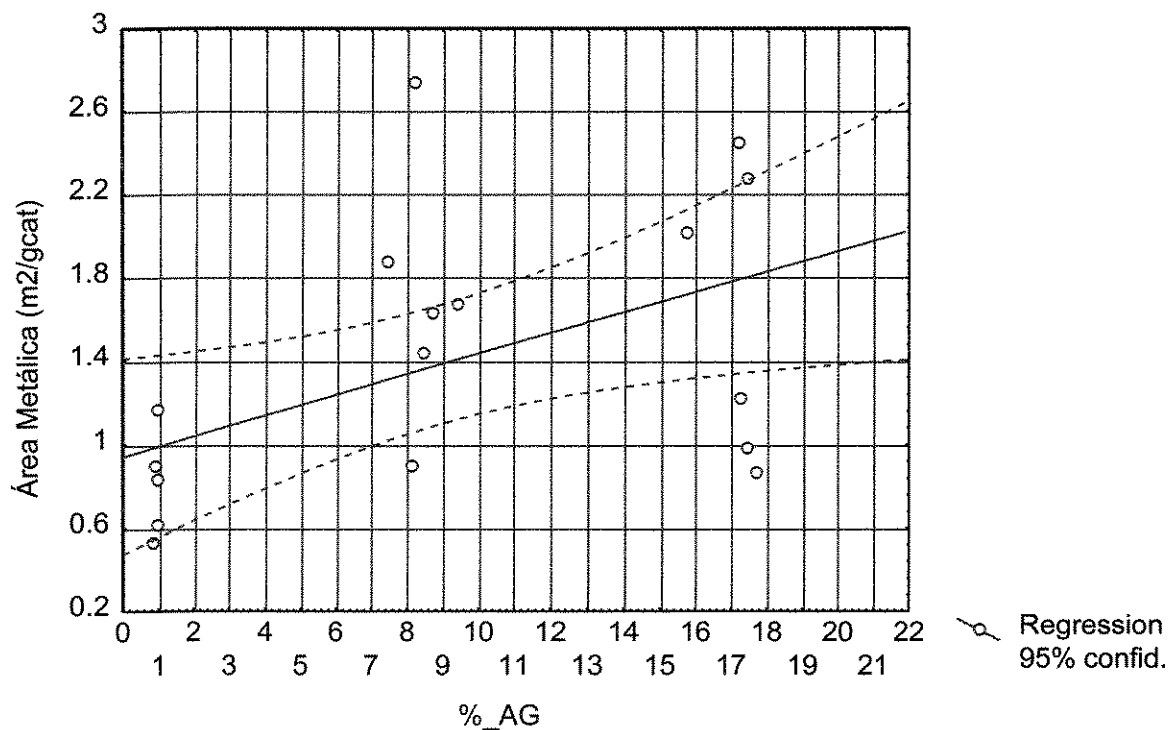


Figura 34 Influência do Teor de Ag na Área Metálica

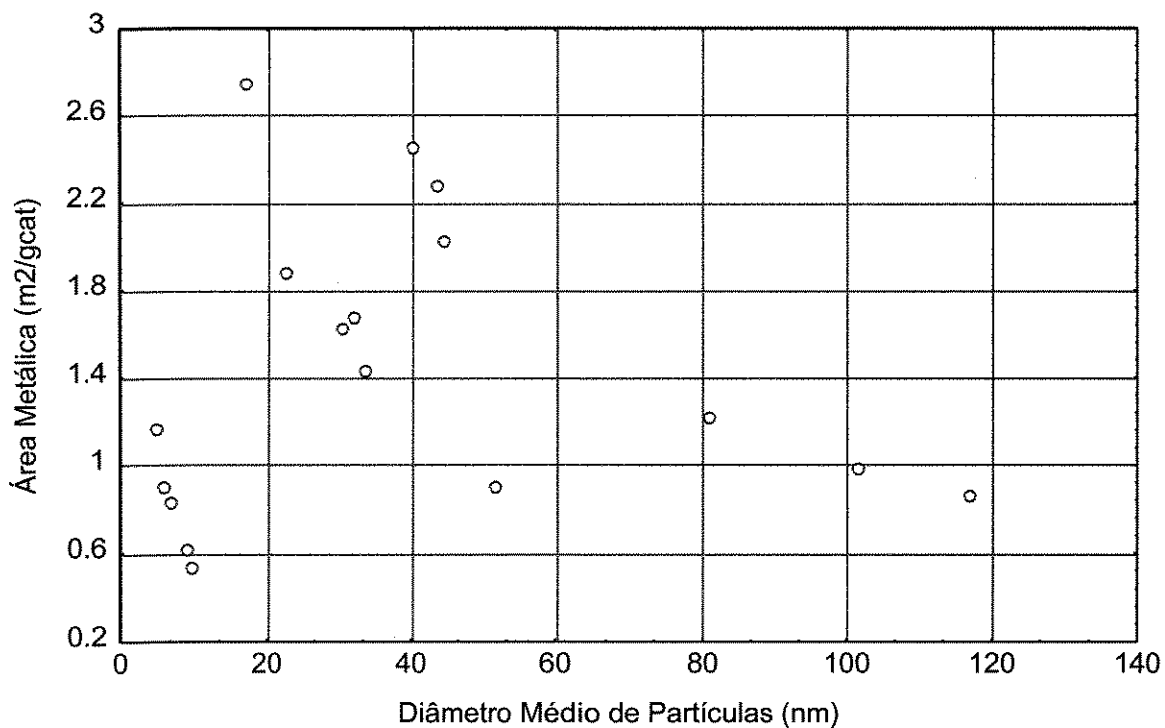


Figura 35 Influência do Tamanho de Partículas na Área Metálica

Discussão

De acordo com as Figuras 32 e 34 e a Tabela 19, verifica-se que o teor de Ag e tempo de redução são variáveis mais significativas e que as concentrações de 10.0 e 20.0% em prata favorecem um aumento na área metálica, sendo que tendo em vista as diferenças entre os resultados obtidos com 10.0 e 20.0% não serem muito grandes, a opção por uma concentração de 10.0% pode ser melhor no sentido de se reduzir o custo global do catalisador.

No caso do tempo de redução, verifica-se que a condição de nível baixo (no caso, 2 horas de redução) é a condição que favorece a obtenção de uma maior área metálica; que naturalmente também favorece a obtenção de um catalisador com menor custo.

A Figura 33 mostra a superfície de resposta do comportamento da área metálica em função do teor de Ag e do tempo de redução na região

experimental estudada, ajustada por um modelo matemático de segunda ordem.

Pela Figura 35 pode-se verificar que os maiores valores de área metálica são obtidos com tamanhos de partículas na faixa entre 17 e 45 nm.

4.6.1.2 Dispersão do Metal

A Tabela 20 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 20 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	4.11	1	4.11	0.74
B	25.84	2	12.92	2.31
C	732.94	2	366.47	65.48
D	9.45	2	4.72	0.84
E	6.74	2	3.37	0.60
F	31.00	2	15.50	2.77
G	36.20	2	18.10	3.23
H	2.92	2	1.46	0.26
Erro	11.20	2	5.60	

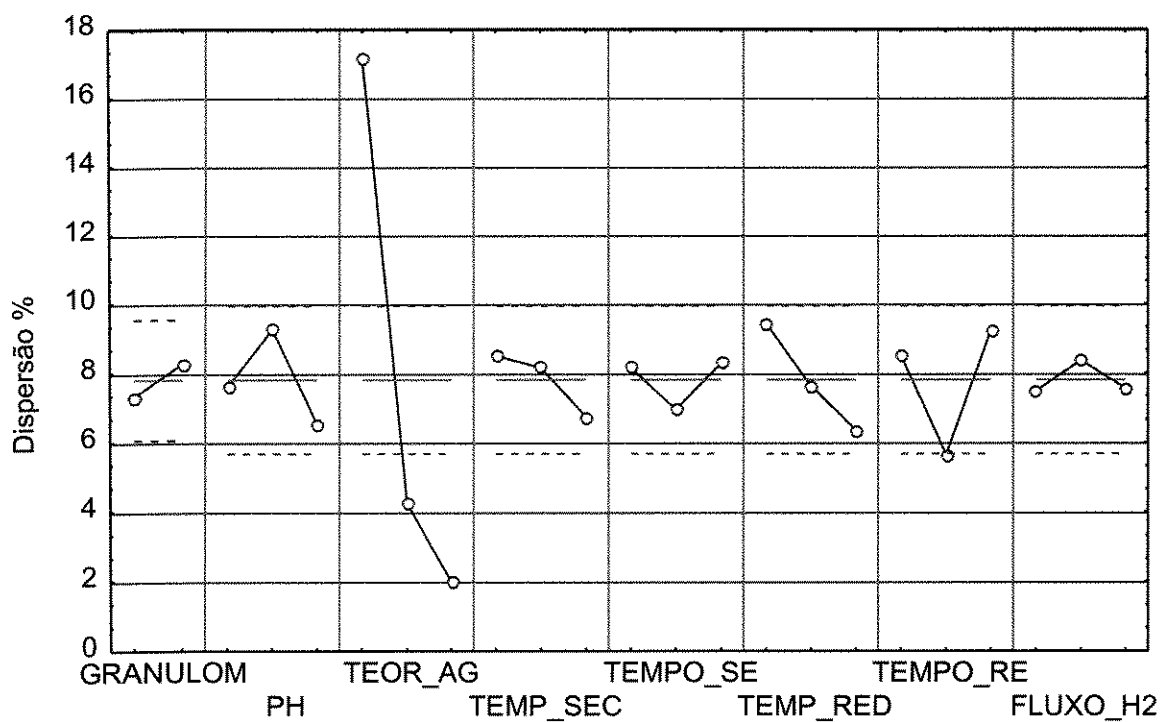


Figura 36 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre a Dispersão do Metal

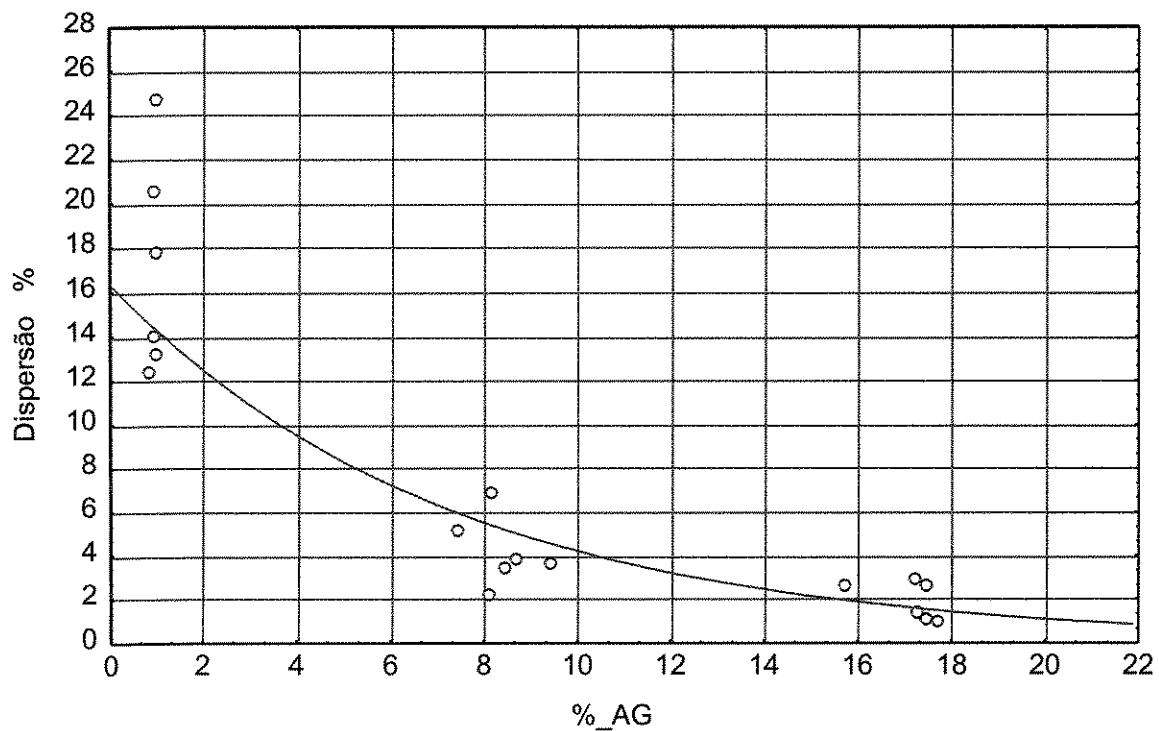


Figura 37 Influência do Teor de Ag na Dispersão do Metal

Discussão

De acordo com as Figuras 36 e 37 e com a Tabela 20, de Análise de Variância, conclui-se que a concentração é a variável mais importante sobre a dispersão do metal. A condição que oferece a melhor dispersão é aquela em que a concentração está no nível baixo, ou seja, 1,0% de metal no catalisador, contudo esta condição é a que favorece a obtenção de menores tamanhos de partícula que, por sua vez, no caso da aplicação deste tipo de catalisador (decomposição de H_2O_2) é extremamente indesejável, pois favorece uma desativação quase que instantânea do catalisador. A Figura 37 mostra ainda que os catalisadores de baixo teor em Ag (1,0%) apresentam grande variabilidade de dispersão, já os de 10,0 e 20,0% de Ag apresentam menor variabilidade de dispersão do metal, com valores na faixa de 1,0 a 5,0%. Desta forma, as condições de concentração 10,0% e 20,0% de Ag são aquelas que melhor se adequam à aplicação desejada, pelo fato de haver a necessidade de geração de uma quantidade significativa de O_2 , o que não acontece com os catalisadores de 1,0% de Ag. As demais variáveis não se mostraram significativas.

4.6.1.3 Diâmetro Médio de Partícula Metálica

A Tabela 21 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 21 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	341.91	1	341.91	1.05
B	1127.19	2	563.60	1.72
C	16974.43	2	8487.22	25.95
D	432.41	2	216.21	0.66
E	473.73	2	236.86	0.72
F	914.90	2	457.45	1.40
G	3389.77	2	1694.88	5.20
H	460.77	2	230.38	0.70
Erro	654.10	2	327.05	

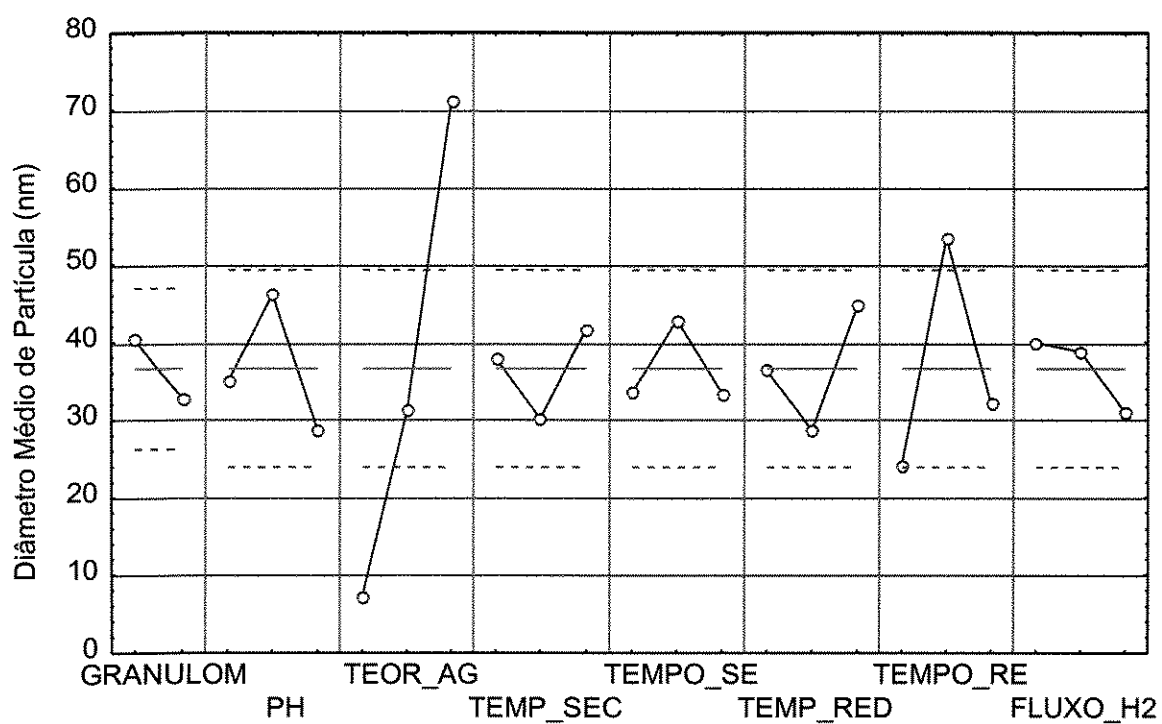


Figura 38 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre o Diâmetro Médio de Partícula

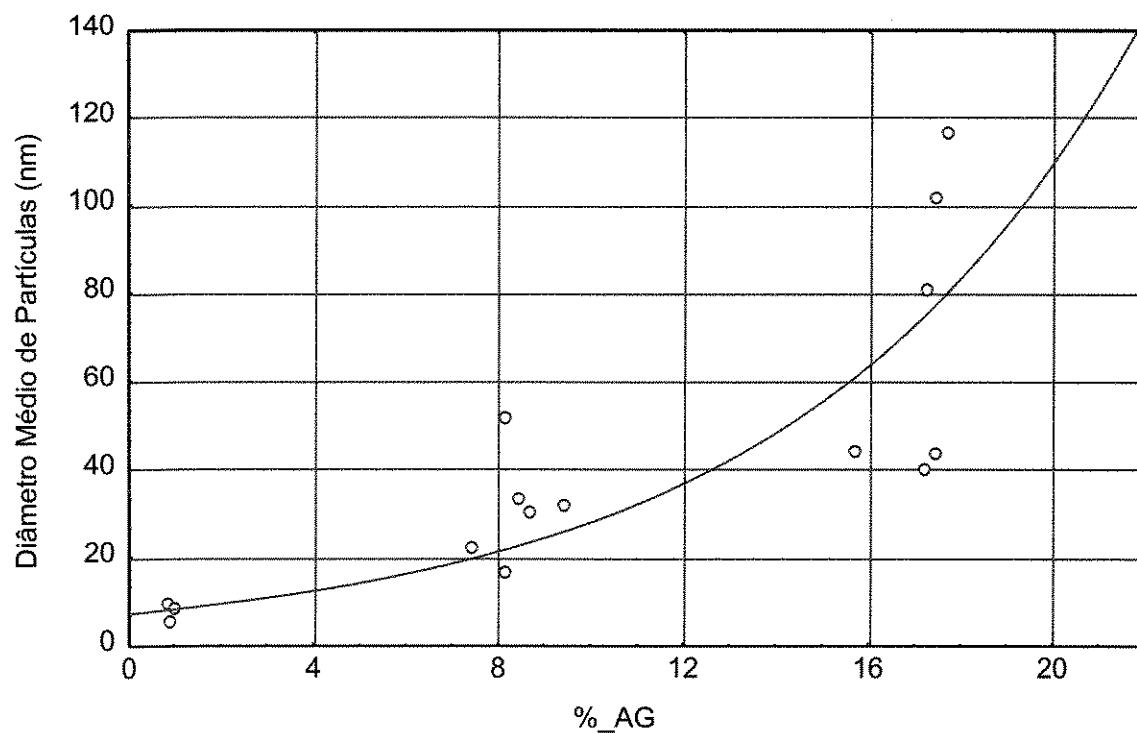


Figura 39 Influência do Teor de Ag no Diâmetro Médio de Partículas

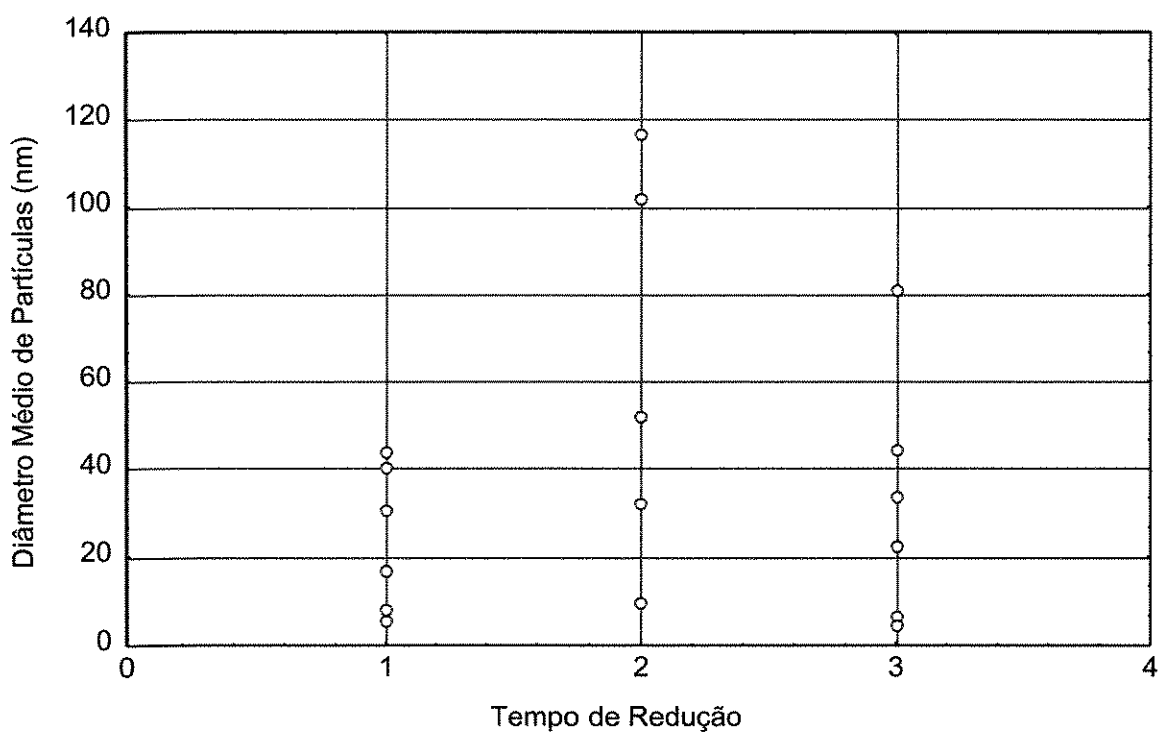


Figura 40 Influência do Tempo de Redução no Diâmetro de Partículas

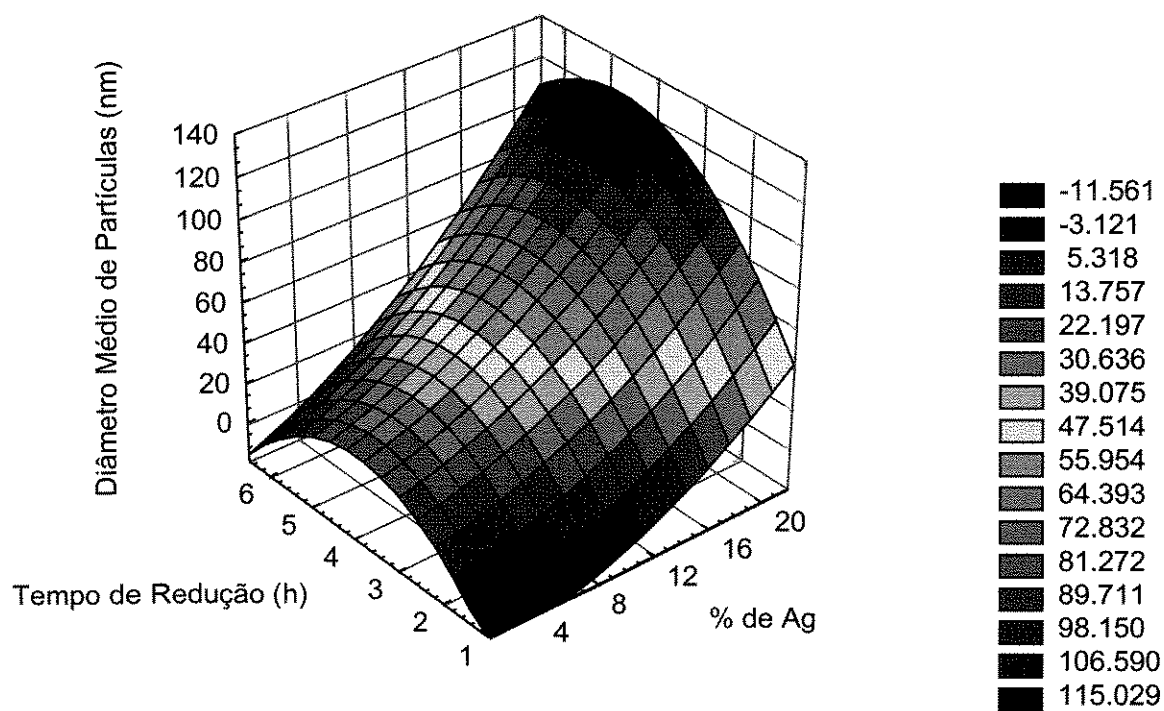


Figura 41 Superfície de Resposta do Diâmetro Médio de Partículas em função do Tempo de Redução e da % de Ag

Discussão

De acordo com a Figura 38 e com a Tabela 21, conclui-se que as variáveis concentração e tempo de redução são as mais influentes no diâmetro médio de partículas, sendo a condição de concentração 1.0% aquela que favorece a obtenção de menores diâmetros de partículas (< 10 nm), a condição 10.0% favorece a obtenção de diâmetros entre 17 e 50 nm e a condição de 20.0% favorece a obtenção de diâmetros entre 40 e 120 nm.

Menores tempos de redução (2 horas), como mostrado na Figura 40 favorecem a obtenção de diâmetros entre 5 e 44 nm (menor variabilidade); tempos de redução de 4 horas fornecem diâmetros entre 5 e 120 nm (maior variabilidade); tempos de redução de 6 horas fornecem diâmetros entre 4 e 80 nm. A Figura 39 mostra que os catalisadores com baixo teor de Ag (1,0%) são os que apresentam menor variabilidade nos valores de diâmetro médio, já os de 10,0 e 20,0% de Ag apresentam maior variabilidade nos valores de diâmetro médio. O comportamento do diâmetro médio de partículas na região experimental adotada por ser visto na superfície de resposta da Figura 41, que foi ajustada por modelo de segunda ordem e que confirma os Discussão feitos acima.

4.7 Difração de Raios-X (Distribuição dos tamanhos dos grãos cristalinos)

Utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda λ . A amostra é constituída por um grande número de cristalitos cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo um certo número de cristalitos que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, isto é, para uma incidência θ tal que:

$$n\lambda = 2d(hkl) \sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad \text{.Equação 17}$$

n ... número inteiro de comprimentos de onda;

θ ... ângulo de Bragg;

d ... distância entre os planos inter-reticulares;

hkl ... índice de Miller, da família de planos hkl , são números inteiros e correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a , b e c e as distâncias de intersecção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos.

A determinação das distâncias entre os planos inter-reticulares $d(hkl)$ permite obter os parâmetros cristalinos da rede.

Uma outra informação importante é dada pela intensidade I dos raios difratados que depende do conteúdo atômico (natureza, número e posição relativa dos átomos) da malha elementar e também das dimensões dos cristais.

4.7.1 Resultados

A Tabela 22 mostra os resultados de tamanho médio de grãos cristalinos em Å.

4.7.2 Análise dos resultados

A Tabela 23 mostra os resultados da Estatística F para as diversas variáveis de processo.

Tabela 22 Tamanho Médio de Grãos Cristalinos

<i>Catalisador n°</i>	<i>Tamanho Médio dos Grãos Cristalinos (Å)</i>
1	14.45*
2	144.34
3	184.02
4	22.91*
5	117.31
6	213.26
7	45.50*
8	170.60
9	173.59
10	33.58*
11	110.49
12	187.79
13	29.42*
14	125.27
15	122.49
16	46.37*
17	172.04
18	180.66

* valores estimados, considerando-se que estes contêm 1,0% de Ag e o método da difração de Raios-X não foi sensível para estes teores. A estimativa foi feita mantendo-se a mesma razão obtida entre os valores de tamanho médio de partículas dos catalisadores de 1.0% e 10.0% de Ag.

Tabela 23 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	336.87	1	336.87	1.01
B	2219.39	2	1109.70	3.32
C	68056.53	2	34028.27	101.87
D	2069.70	2	1034.85	3.10
E	37.56	2	18.78	0.06
F	2248.44	2	1124.22	3.37
G	367.75	2	183.87	0.55
H	902.01	2	451.01	1.35
Erro		2		

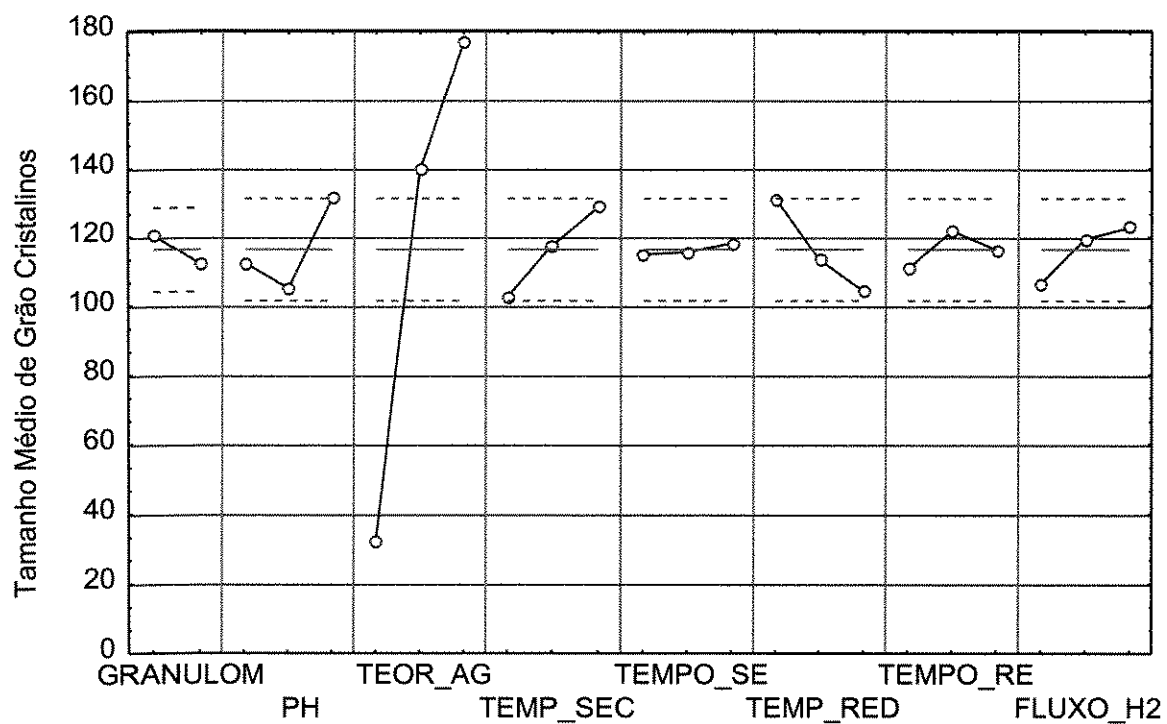


Figura 42 Gráfico dos Efeitos das Variáveis de Processo sobre o Tamanho Médio de Grãos Cristalinos

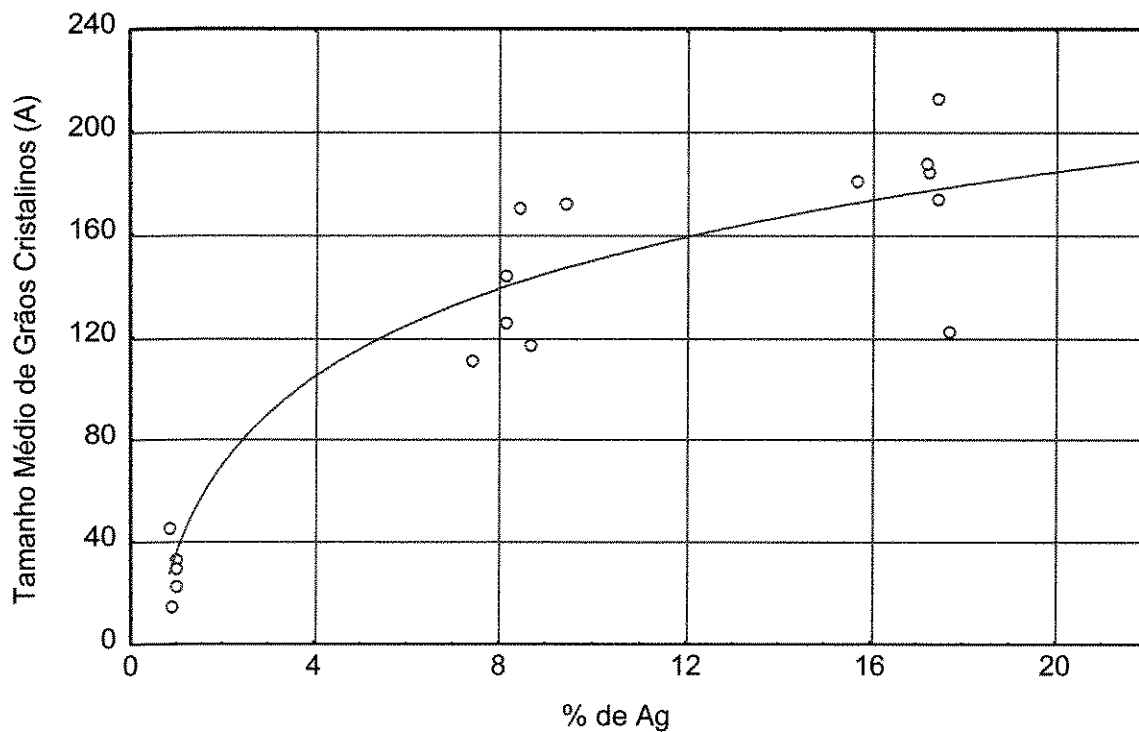


Figura 43 Influência do Teor de Ag no Tamanho Médio de Grãos Cristalinos

4.7.3 Discussão

Baseado na Tabela 23 e nas Figuras 42 e 43, verifica-se que a concentração de metal no catalisador é a variável mais influente no tamanho médio de grãos cristalinos, mostrando que o aumento da concentração favorece o aumento do tamanho médio de grãos cristalinos. As demais variáveis não se mostraram significativas.

4.8 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Para a análise de superfície das amostras, 18 catalisadores Ag/Al₂O₃ na forma de pó, foi escolhida a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O espectromicroscópio de superfícies usado é o modelo XSAM HS da Kratos Analytical.

As análises por XPS são feitas em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão = 10⁻⁹ torr). Nesta técnica, raios-X com energia $h\nu$ incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, E_c , dada pela equação de Einstein: $E_c = h\nu - E_L$, onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios-X é bem definida (neste caso, usou-se a radiação K α do magnésio, com energia $h\nu=1253.6$ eV), os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estes dois motivos que lhe

granjearam a designação ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) e fazem dela a mais poderosa técnica espectroscópica em análises de superfícies.

Cada análise por XPS das amostras de Ag/Al₂O₃ compreende as seguintes etapas:

- 1) Obtenção de um espectro exploratório na faixa de energia de ligação de 0 a 1200 eV, para identificar os elementos presentes;
- 2) Obtenção dos espectros de alta resolução dos picos principais de cada elemento presente (neste caso, C 1s, O 1s, Al 2p e Ag 3d; em algumas amostras, também Na 1s e Cl 2p);
- 3) Ajuste dos dados por gaussianas e métodos de mínimos quadrados usando o *software* instalado na *workstation* que controla a aquisição e ajuste dos dados;
- 4) Identificação do estado químico dos elementos, tomando como referência a linha 1s de carbono adventício (grafítico ou hidrocarboneto) em 284,8 eV;
- 5) Quantificação:

As amostras na forma de pó foram montadas sobre o porta-amostras de aço usando-se uma fita de dupla face espacial para utilização em ultra- alto vácuo. Foi usada a radiação K α do magnésio, com energia $h\nu = 1253.6$ eV, com potência de 225 W definida pela corrente de 15 mA e voltagem de 15kV. A pressão na câmara de análise manteve-se em torno de 10⁻⁹ Torr. A precisão de medidas das energias de ligação pelo analisador hemisférico é de ± 0.1 eV. As energias de ligação medidas para o alumínio (na faixa de 74 a 75 eV) e o oxigênio (aproximadamente a 531 eV). O pico do oxigênio 1s apresenta também um componente, a aproximadamente 533 eV, correspondente a C-O e/ou C-OH (provavelmente do solvente usado na limpeza do porta-amostras). O pico da prata 3d, com energia de ligação de 368.3 eV, é relativo à prata pura e o pico com energia de ligação de 367,9 eV é compatível com o óxido Ag₂O (que não apresenta atividade catalítica na decomposição de H₂O₂).

Os resultados quantitativos (razões atômicas Ag/Al) são apresentados na tabela 24 a seguir. Os modos referem-se ao uso de uma lente eletrostática (modo E) ou de um conjunto híbrido magnético/eletrostático (modo S).

4.8.1 Resultados

Tabela 24 Razão atômica entre prata e alumínio (Ag/Al) na superfície

<i>Amostra</i>	<i>Ag/Al</i>	<i>Modo</i>
1	0.007	E
2	0.013	E
3	0.028	S
4	0.005	E
5	0.018	E
6	0.038	E
7	0.007	E
8	0.015	E
9	0.042	E
10	0.003	S
11	0.021	S
12	0.021	S
13	0.009	S
14	0.021	S
15	0.146	S
16	0.013	S
17	0.034	E
18	0.062	S

A tabela 25 mostra os resultados referentes aos estados de oxidação da prata dos diversos catalisadores.

Tabela 25 Estados de Oxidação da Prata

<i>Catalisador</i>	<i>Energia de Ligação (eV)</i>
1	368.0
2	368.5
3	367.4
4	368.7
5	368.5
6	368.4 / 369.5
7	368.7
8	368.0
9	368.3
10	368.2
11	367.5 / 369.3
12	367.5
13	368.0
14	368.0
15	367.9 / 369.2 / 371.3
16	368.0
17	368.0
18	367.6 / 368.7 / 370.8

Valores de referência do manual do equipamento de XPS:

- Ag pura: 368.3 eV
- Al-Ag: 368.0 a 368.8 eV .
- AgO: 367.4 eV; 368.0 eV .
- Ag₂O: 367.8 eV; 368.4 eV .

4.8.2 Análise dos Resultados

Tabela 26 Tabela de Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	0.001369	1	0.001369	2.33
B	0.001735	2	0.000868	1.47
C	0.007675	2	0.003838	6.54
D	0.001919	2	0.000959	1.63
E	0.000554	2	0.000277	0.47
F	0.001107	2	0.000554	0.94
G	0.001371	2	0.000686	1.16
H	0.001769	2	0.000885	1.51
Erro	0.001174	2	0.000587	

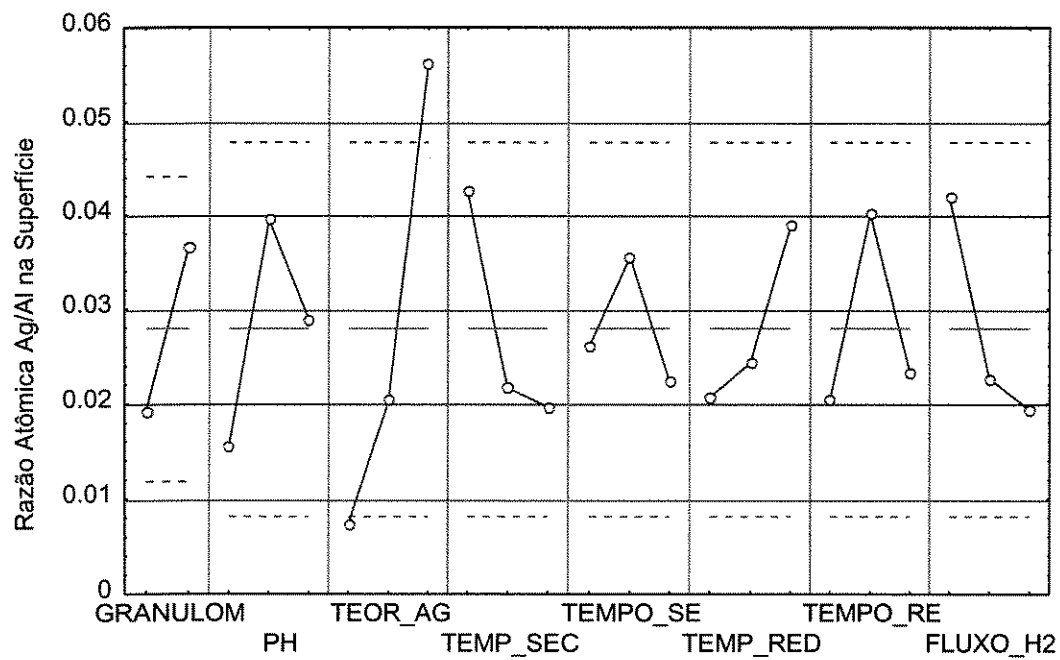


Figura 44 Efeito das Variáveis de Processo sobre a Razão Atômica Ag/Al na Superfície do Catalisador

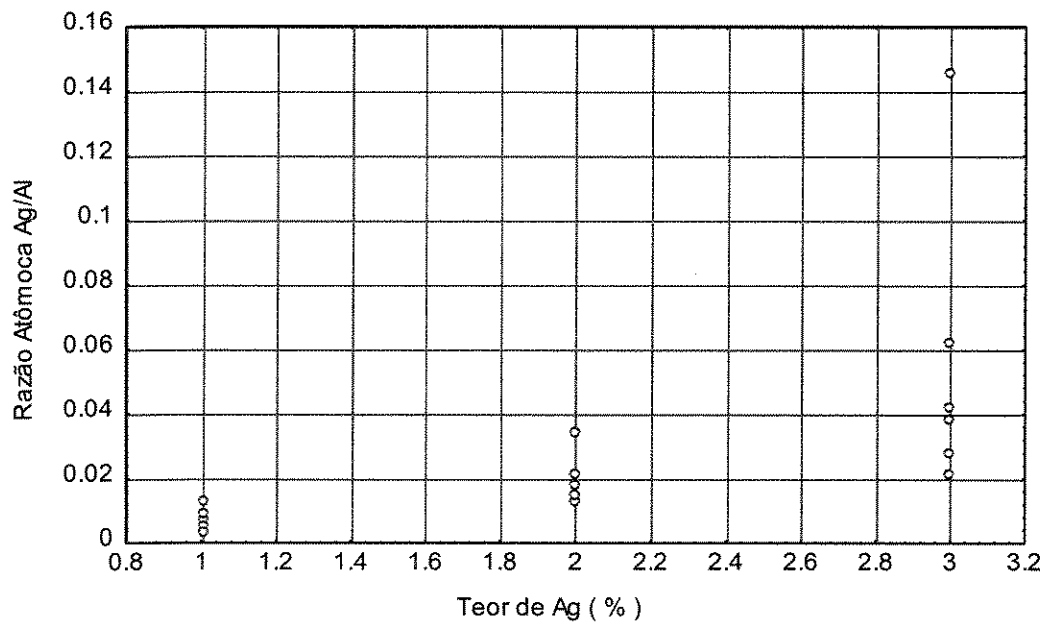


Figura 45 Influência do Teor de Ag na Razão Atômica Ag/Al

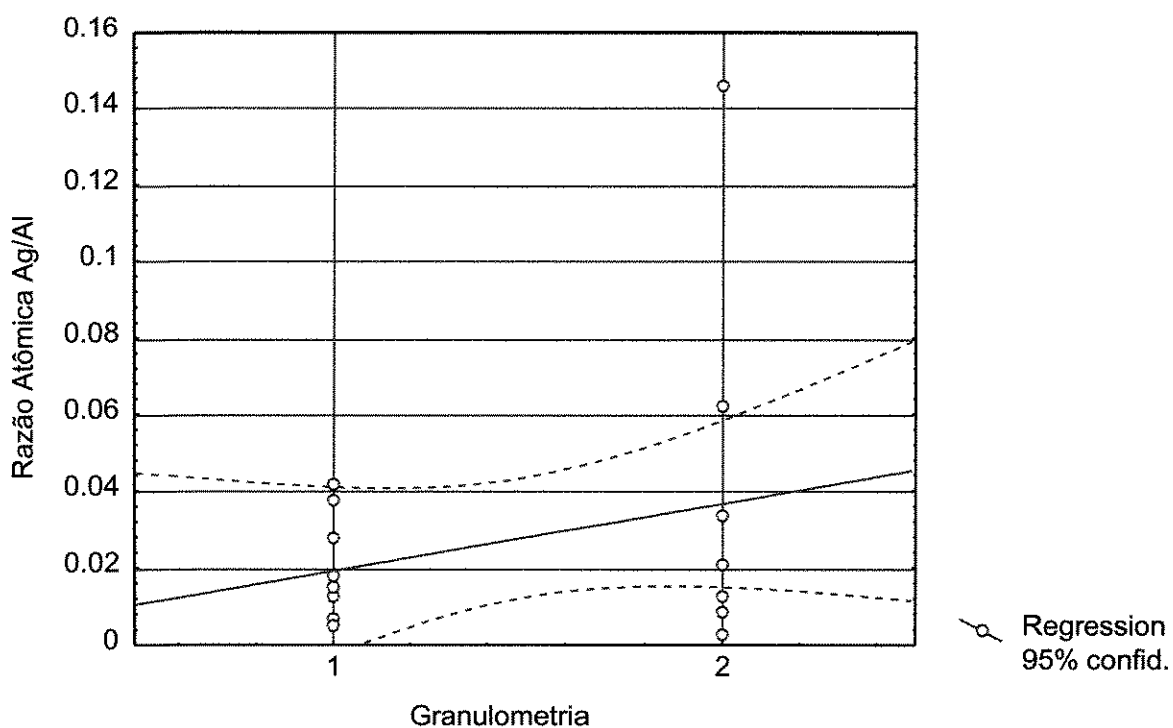


Figura 46 Influência da Granulometria na Razão Atômica Ag/Al na Superfície do Catalisador

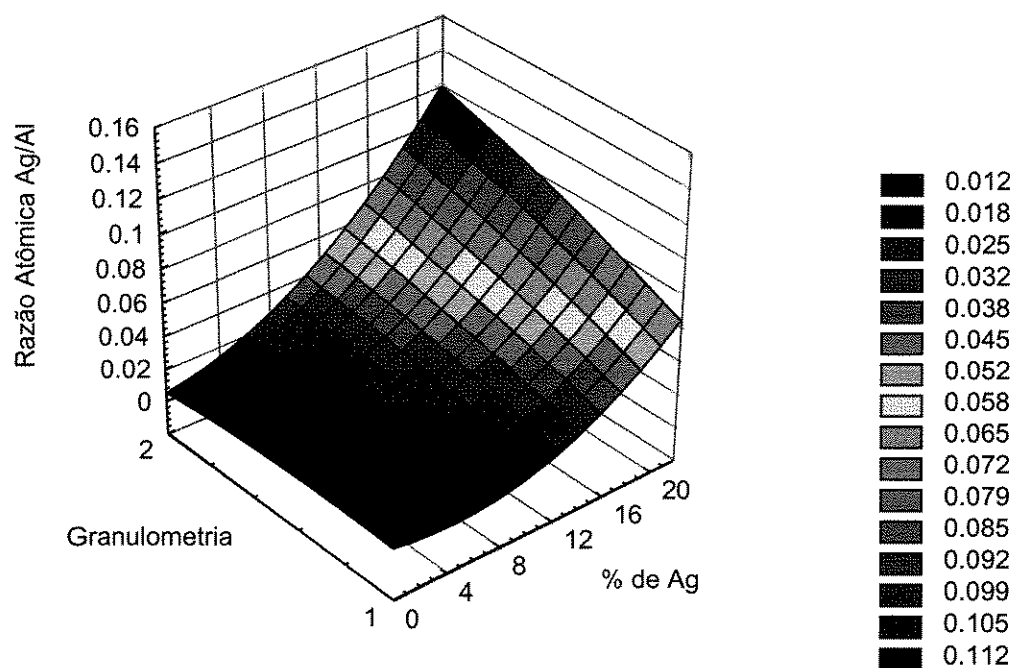


Figura 47 Superfície de Resposta da Razão Atômica Ag/Al em função do Teor de Ag e da Granulometria

4.8.3 Discussão

A Figura 44 e a Tabela 26 mostram que as variáveis de processo teor de Ag e granulometria, são aquelas que mais influenciam a razão atômica Ag/Al na superfície do catalisador, sendo que granulometria mais grossa e maiores teores de Ag favorecem a obtenção de maiores valores de Ag/Al. Este comportamento também pode ser verificado nas Figuras 45, 46 e 47.

5. Testes Catalíticos

Para se estudar a atividade dos catalisadores Ag/Al₂O₃ na decomposição de H₂O₂ foi utilizada uma aparelhagem volumétrica [37,38] representada na Figura 48.

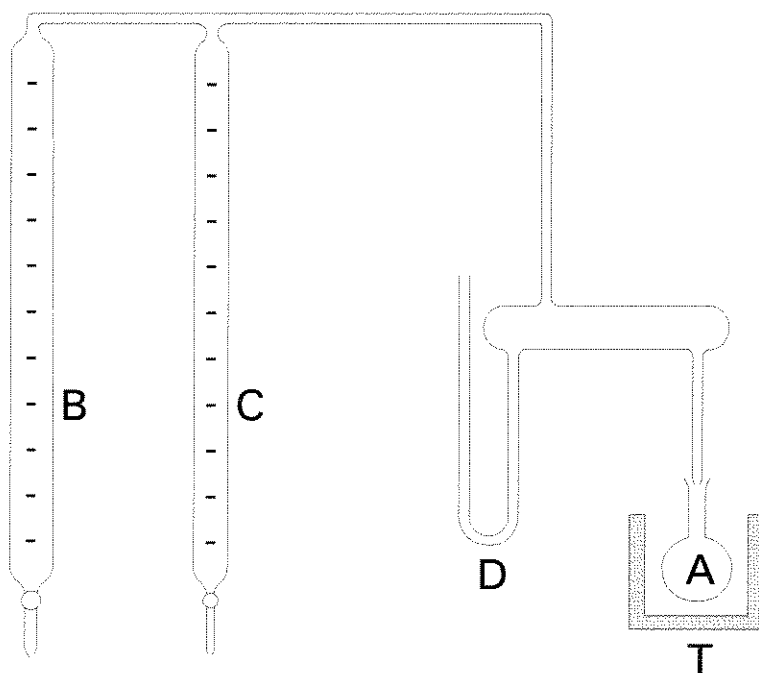


Figura 48 Aparelhagem para Teste de Decomposição de H₂O₂

A aparelhagem é composta de um reator de 20 cm³ (A), duas buretas sendo uma de 50 cm³ (B), outra de 10 cm³ (C) e um manômetro (D). As

buretas e o manômetro são preenchidos com água. O oxigênio liberado como resultado da decomposição do peróxido de hidrogênio aumenta a pressão no aparelho, sendo este aumento indicado pelo manômetro. A cada intervalo de tempo o manômetro é nivelado descarregando-se a água da bureta. O volume de água descarregada é medido na escala da bureta e o valor obtido desta medida é o volume de oxigênio liberado na decomposição do peróxido de hidrogênio a cada período de tempo. Desta forma, a decomposição do peróxido de hidrogênio é investigada sempre na pressão atmosférica.

Uma massa m de catalisador é introduzida no reator que é então conectado ao sistema. O reator é envolvido por um banho termostático para manter a temperatura constante durante a reação.

A solução de peróxido de hidrogênio é introduzida no reator através de uma seringa num septo.

Durante a reação é mantida uma forte agitação por meio de um agitador magnético.

Os experimentos foram executados nas seguintes temperaturas: 293K, 303K e 313K, mantidas pelo banho termostático com variação de $\pm 1,0\text{K}$.

Os volumes de água retirada foram medidos a cada minuto.

A reação foi levada a cabo até que por tres medidas sucessivas o volume total de oxigênio desprendido não tenha sofrido alteração.

As observações de volume foram feitas à temperatura ambiente ($293,0 \pm 2,0\text{K}$)

5.1 Condições Experimentais

Volume de H_2O_2 P.A. a 30% = 8,0 mL

Massa de catalisador :

1,0 mg para os catalisadores com 10,0 e 20,0% de Ag

10,0 mg para os catalisadores com 1,0% de Ag

A escolha das massas foi feita levando-se em conta que a capacidade volumétrica do aparelho está limitada a 60,0 cm³.

5.2 Resultados

Os resultados de volume de oxigênio desprendido durante a decomposição de peróxido de hidrogênio estão plotados em função do tempo como mostrado nas Figuras 49 a 60.

5.2.1 Decomposição de H₂O₂ - Volume de Oxigênio desprendido ao longo do tempo

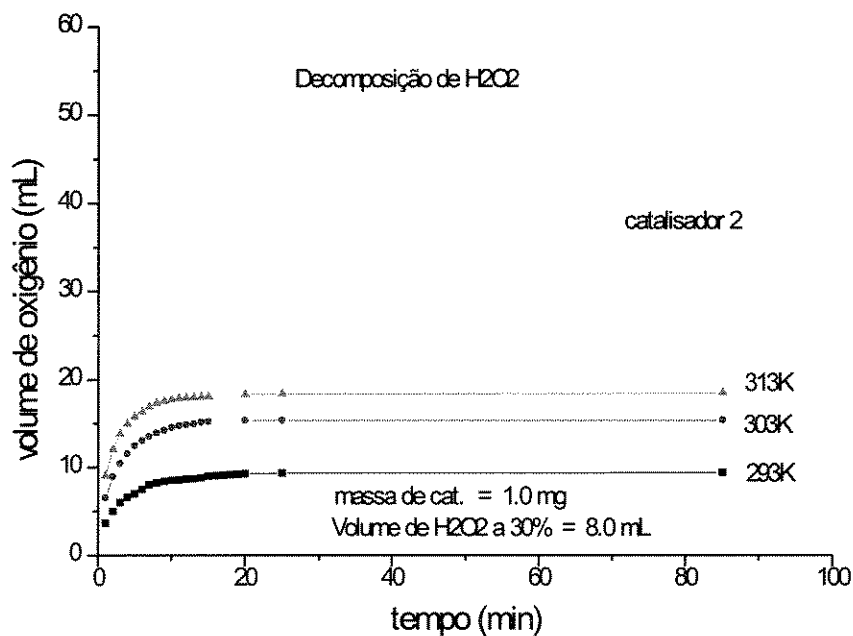


Figura 49 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H₂O₂ - catalisador n° 2

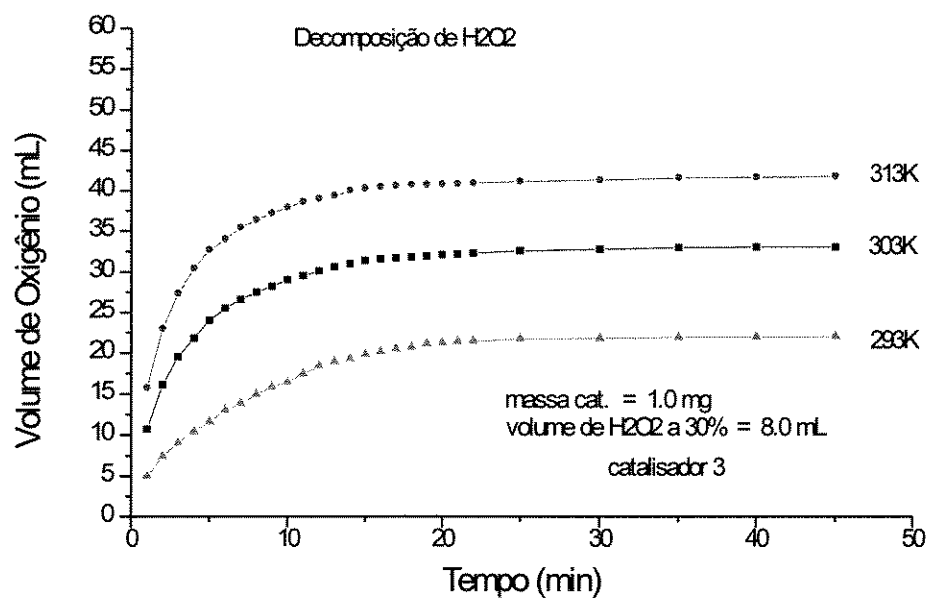


Figura 50 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H₂O₂ - catalisador n° 3

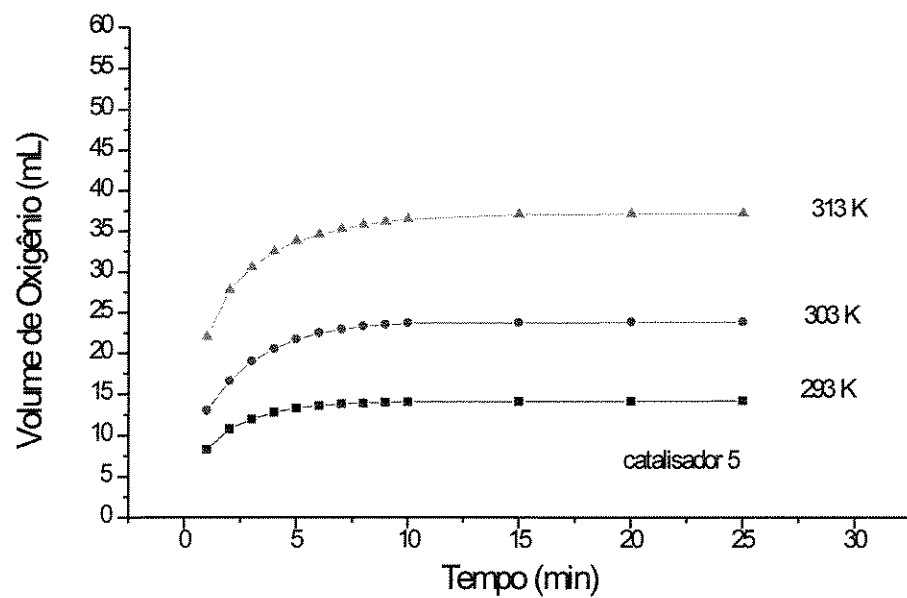


Figura 51 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H₂O₂ - catalisador n° 5

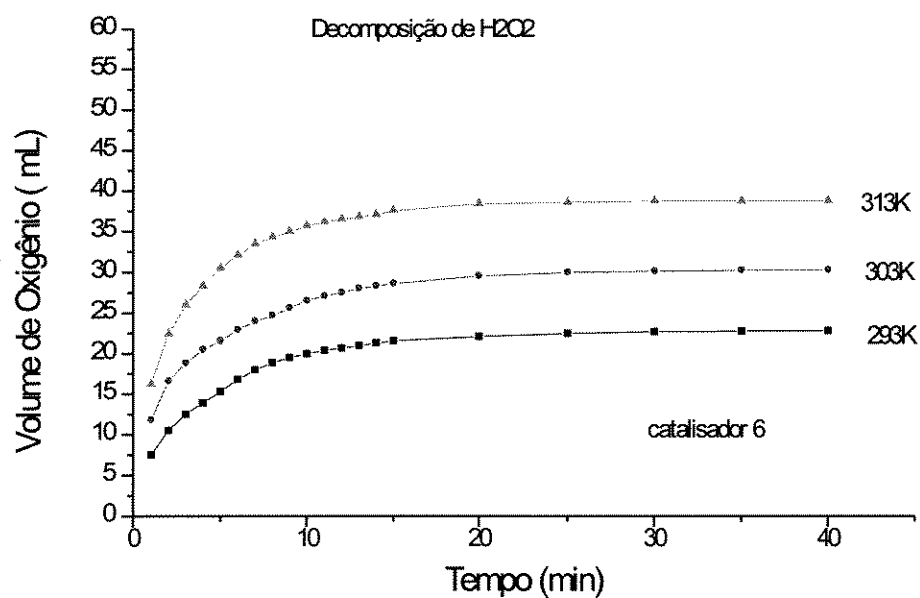


Figura 52 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 6

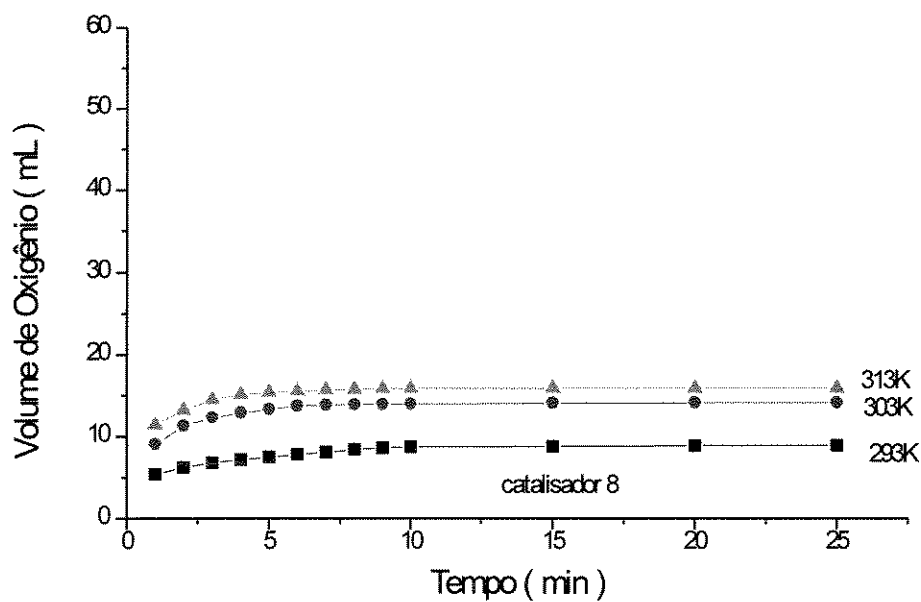


Figura 53 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 8

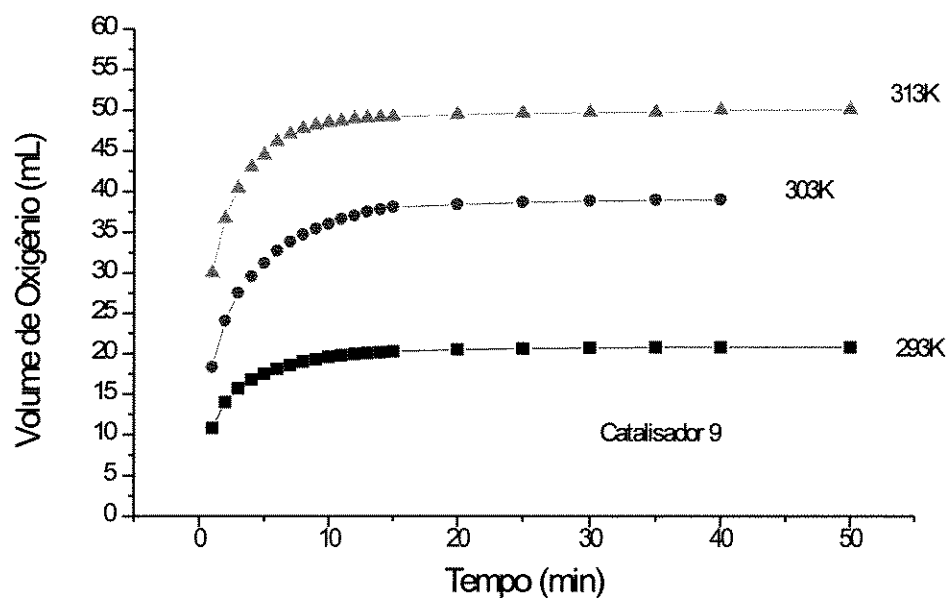


Figura 54 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 9

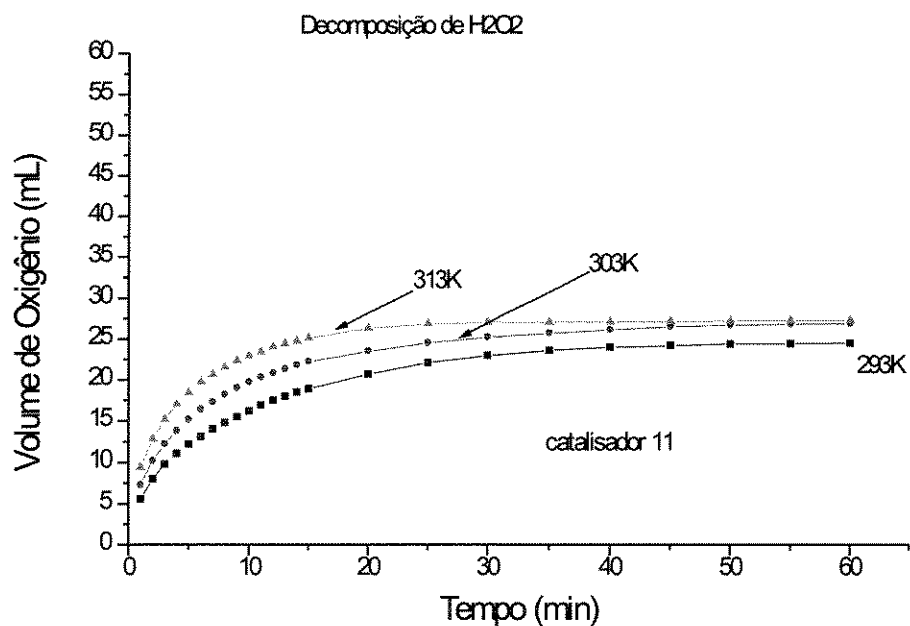


Figura 55 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 11

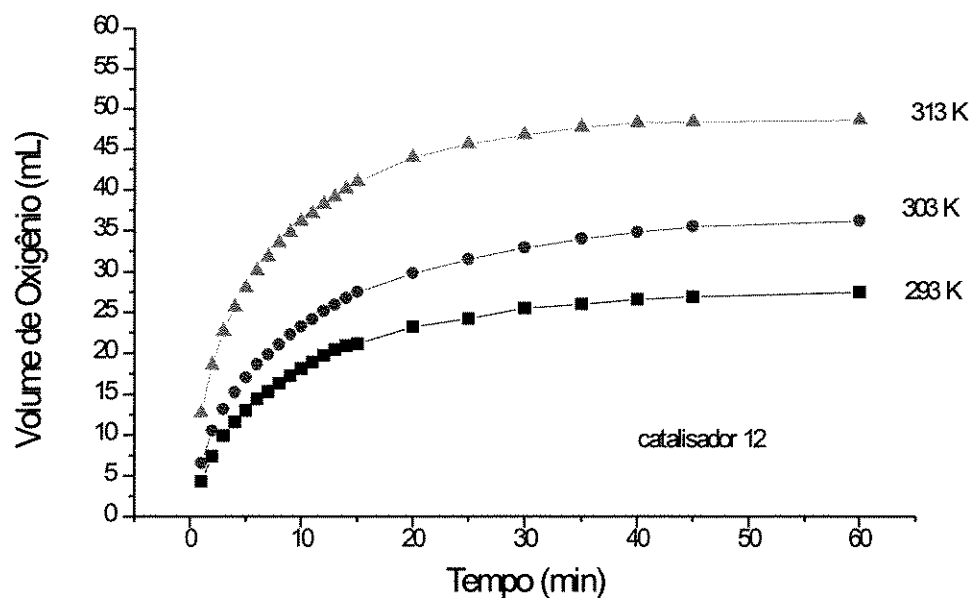


Figura 56 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 12

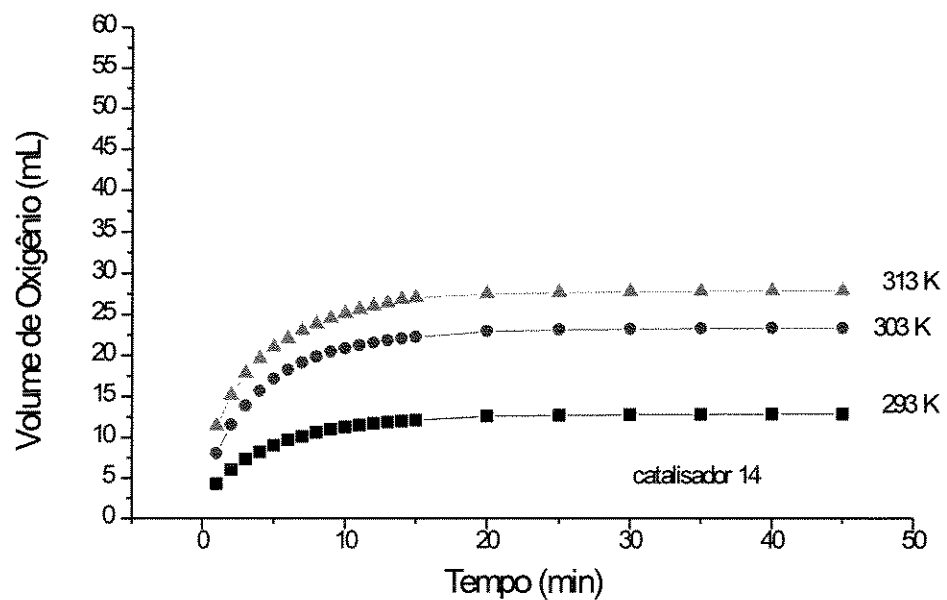


Figura 57 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador n° 14

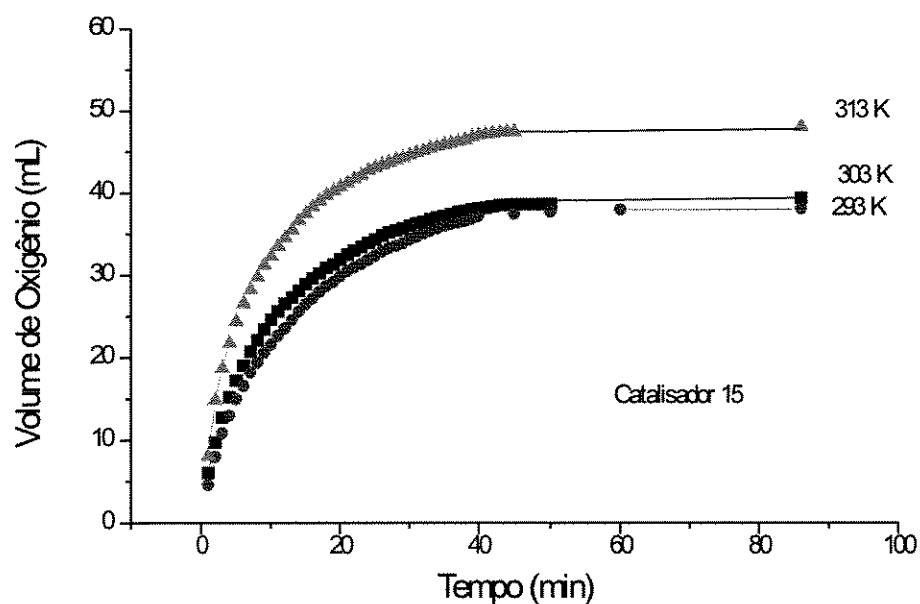


Figura 58 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador nº 15

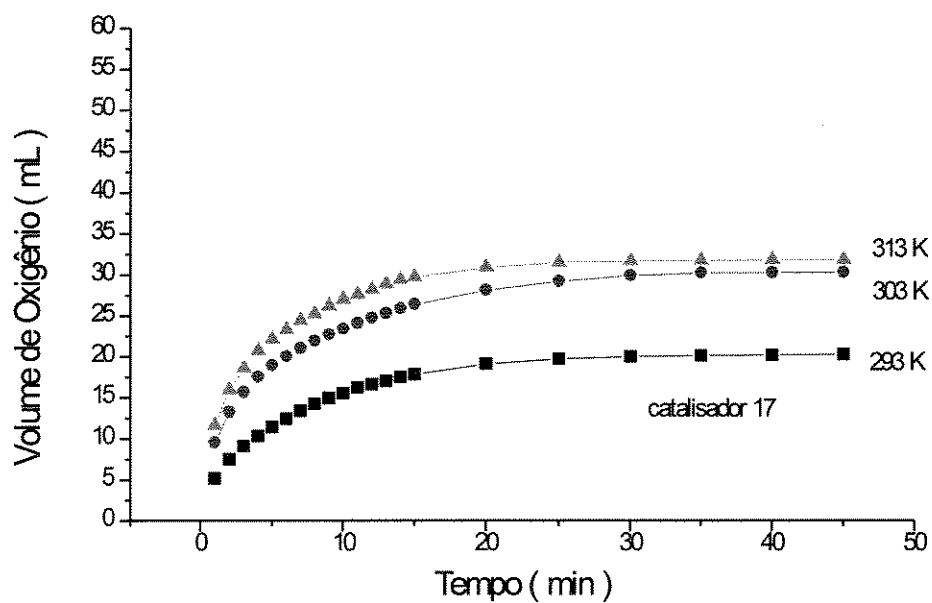


Figura 59 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador nº 17

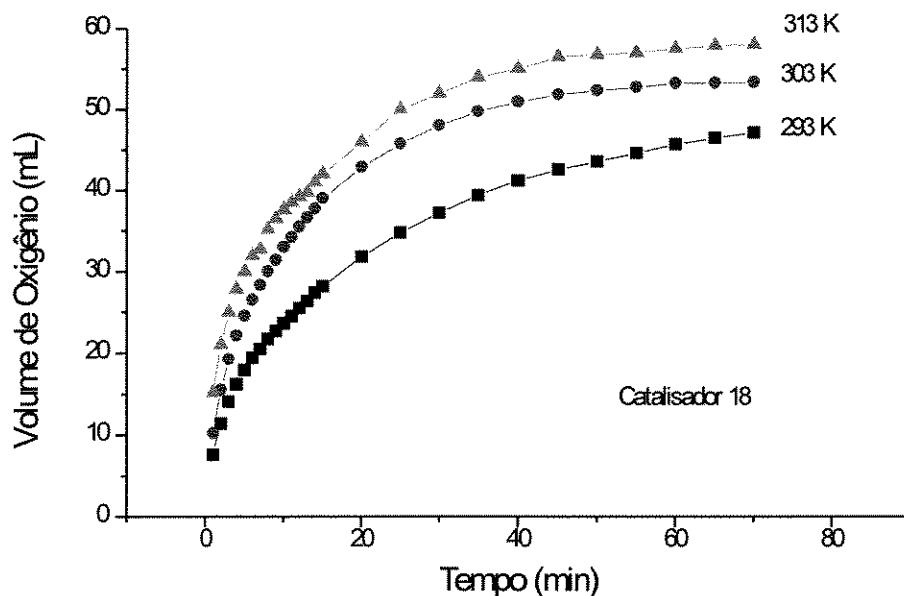


Figura 60 Volume de Oxigênio gerado na Decomposição de H_2O_2 - catalisador nº 18

Discussão

Os catalisadores com teor metálico de 1,0% de Ag apresentaram comportamento diferente dos demais. A decomposição praticamente não ocorreu para esta série de catalisadores. Enquanto que para os catalisadores com teor de 10,0 e 20,0% de Ag o tempo de reação foi cerca de 40(quarenta) minutos, para aqueles de teor 1,0% de Ag o tempo de reação foi de 1(um) minuto, permitindo uma única medida de volume de oxigênio que foi da ordem de 2,0 mL.

5.2.2 Decomposição de H_2O_2 – Medida da Atividade

a) À partir dos dados coletados nos testes de decomposição do peróxido de hidrogênio e de quimissorção, foi possível calcular os seguintes parâmetros : Número de átomos de prata expostos (sítios ativos),

Velocidade Inicial e Taxa de Giro. A sistemática de cálculo está descrita a seguir :

a) Número de Sítios Ativos (Y)

$$y = \frac{n_{O_2} \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot N}{m_{\text{catalisador}}} \left[\frac{\text{atomos.de.Ag}}{g_{\text{cat.}}} \right] \quad \text{Equação 18}$$

onde:

N é o número de Avogadro

n_{O_2} é o número de mols de oxigênio

$m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador utilizada no teste.

b) Velocidade inicial (V_o)

$$V_o = \frac{\frac{\Delta C}{\Delta t} \cdot V_{O_2} \cdot N}{m_{\text{cat}}} \cdot [\text{mol.L.moléculas/L.s.g}_{\text{cat.}}\text{mol}] \quad \text{Equação 19}$$

onde:

ΔC é a variação da concentração de H_2O_2

Δt é o intervalo de tempo

V_{O_2} é o volume de oxigênio desprendido.

c) Taxa de Giro (FR)

$$FR = \frac{V_o}{Y} [s^{-1}] \quad \text{Equação 20}$$

A Tabela 27 mostra os resultados dos cálculos referentes a número de sítios ativos Y/g_{cat} , velocidade inicial Vo/g_{cat} , taxa de giro FR, à partir dos dados de Volume de O_2 gerado na decomposição de H_2O_2 a 293 K e de Quimissorção de O_2 .

Tabela 27 Resultados após teste de decomposição de H_2O_2

<i>Catalisador</i>	<i>VO_2 (mL)</i>	<i>$dCA/dt \times 10^4$</i>	<i>$Y/g_{cat} \times 10^{-19}$</i>	<i>$V_0/g_{cat} \times 10^{-20}$</i>	<i>FR (s⁻¹)</i>
1	2.5	4,1015	1,0323	6,5875	63,813
2	3.7	6.07	0.54762	29.248	534.1
3	5.0	8,2	1.4044	39.525	281.43
4	1.8	2.953	0.9576	4.743	49.53
5	12.3	20.1792	1.8712	97.231	519.61
6	7.5	12.30	1.1309	59.28	524.27
7	2.0	3.28	0.6194	5.27	85.09
8	5.4	8.859	1.6516	42.68	258.46
9	15.5	25.43	2.6231	122.53	467.12
10	2.0	3.28	0.7117	5.27	74.05
11	5.6	9.187	2.1635	44.268	204.61
12	5.8	9.515	2.8222	45.849	162.46
13	2.0	3.28	1.3421	5.27	39.26
14	8.0	13.12	3.1562	63.24	200.36
15	4.5	7.383	0.9945	35.57	357.68
16	2.0	3.28	0.715	5.27	73.66
17	5.2	8.531	1.932	41.11	212.76
18	7.6	12.47	2.3262	60.07	258.26

5.2.2.1 Análise dos Resultados referentes ao Número de Sítios Ativos por grama de catalisador

A influência das variáveis de processo sobre o número de sítios ativos pode ser verificada na Tabela 28 e Figura 61

Tabela 28 Análise de Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	1.04	1	1.04	3.58
B	0.12	2	0.61	0.21
C	3.91	2	1.96	6.74
D	0.08	2	0.041	0.14
E	0.70	2	0.35	1.21
F	0.63	2	0.31	1.08
G	3.35	2	1.68	5.78
H	0.61	2	0.30	1.04
Erro	058	2	0.29	

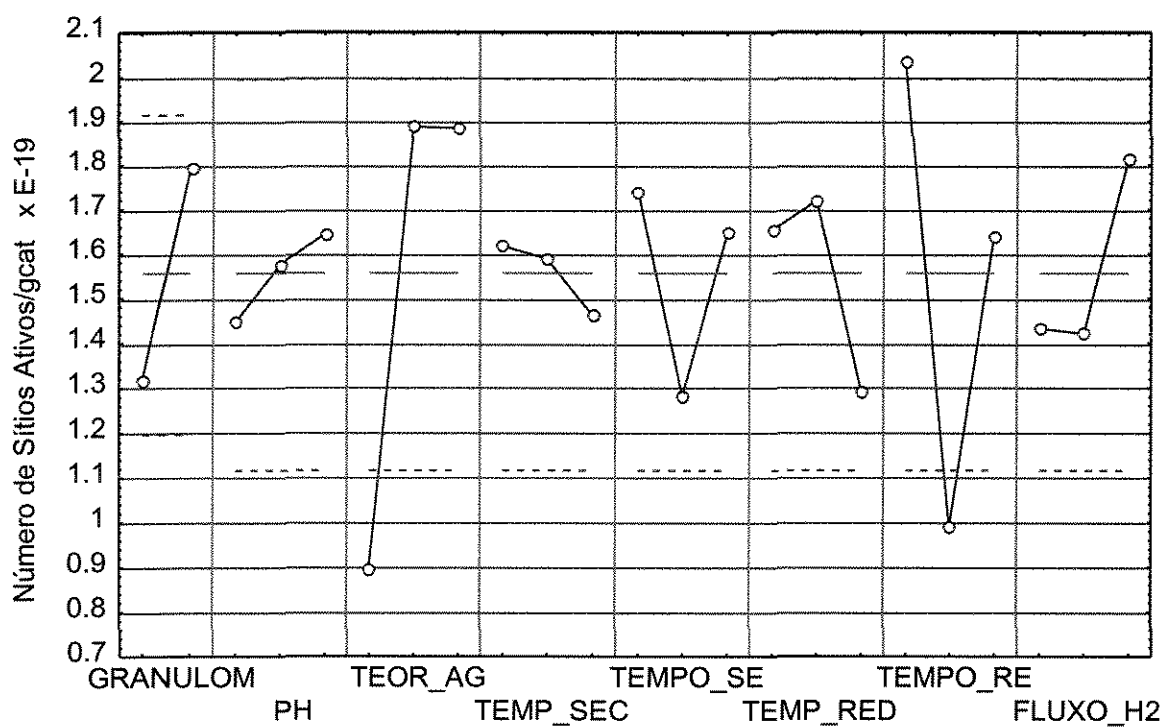


Figura 61 Influência das Variáveis de Processo no Número de Sítios Ativos

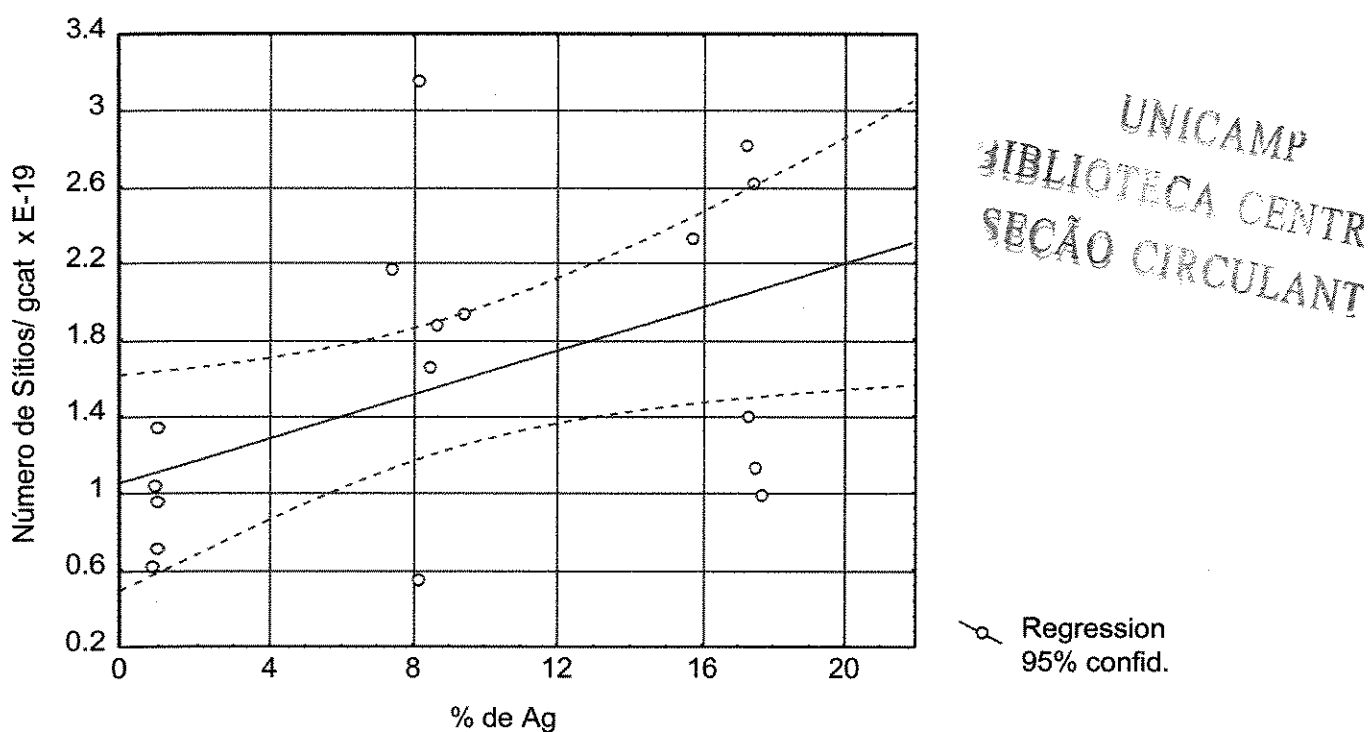


Figura 62 Influência do Teor de Ag no Número de Sítios Ativos

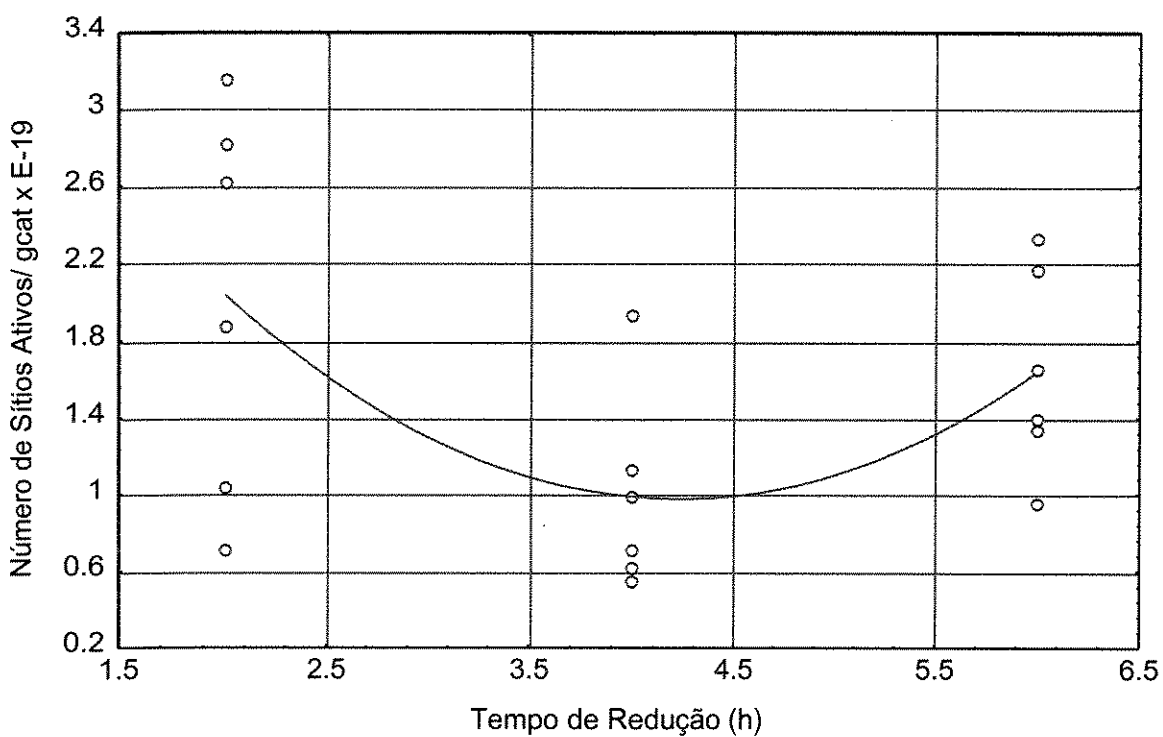


Figura 63 Influência do Tempo de Redução no Número de Sítios

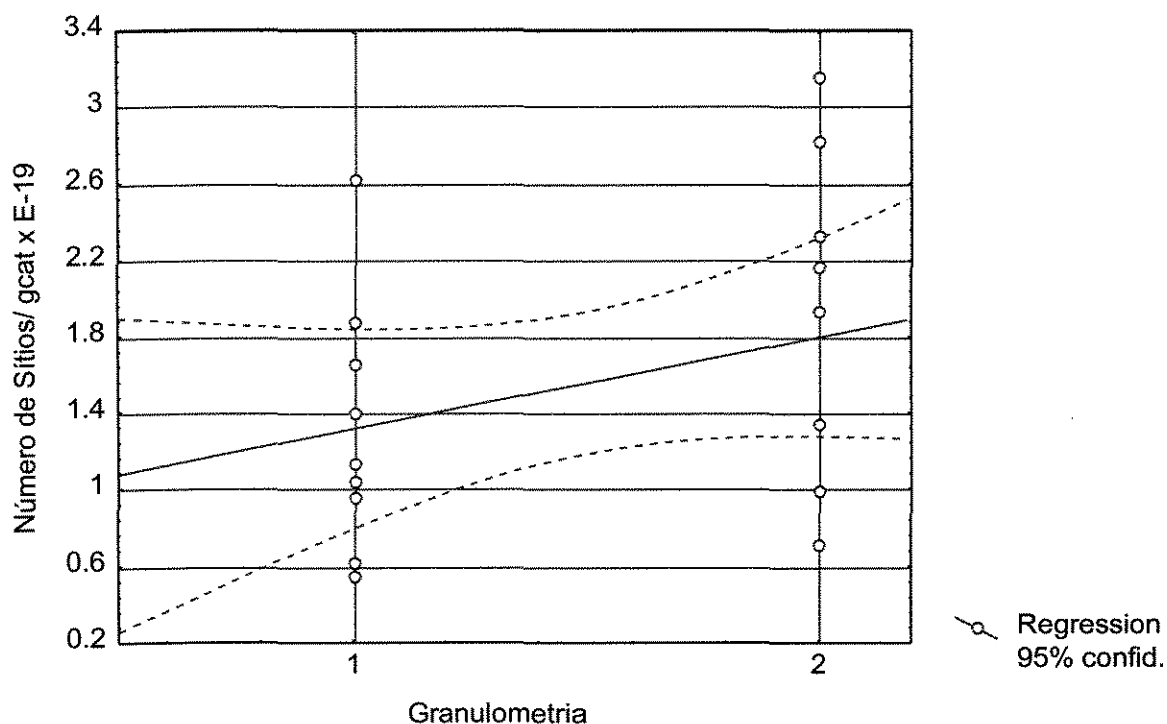


Figura 64 Influência da Granulometria no Número de Sítios

Discussão

Pelos dados disponíveis na Tabela 28 e Figura 61, pode-se verificar que a variável que mais afeta o número de sítios ativos é a concentração de Ag no catalisador, seguida do tempo de redução e da granulometria. As demais variáveis se mostram pouco significativas. A Figura 62 mostra que os catalisadores com baixo teor de Ag (1,0%) foram aqueles que apresentaram menor número de sítios por grama de catalisador ($0,9 \times 10^{19}$). Os catalisadores de 10,0 e 20,0% de Ag apresentaram número médio de sítios próximo de $1,9 \times 10^{19}$. A Figura 63 mostra que o menor tempo de redução (2,0h) favoreceu a condição de maior número de sítios. A granulometria teve uma parcela significativa de influência, mostrando que a granulometria mais grossa favoreceu a condição de maior número de sítios como pode-se verificar na Figura 64.

5.2.2.2 Análise dos Resultados de Velocidade Inicial por grama de catalisador a 293K

A Tabela 29 e Figura 65 mostram a influência das variáveis de processo sobre a velocidade inicial de decomposição de H_2O_2 por grama de catalisador, no tempo $t = 60s$, na temperatura $T = 293K$.

Tabela 29 Análise de Variância

Efeito	SQF	G.L.	SMQF	F
A	568.7	1	568.7	1.56
B	1130.9	2	565.4	1.56
C	10702.0	2	5351.0	14.7
D	137.2	2	68.6	0.18
E	1815.2	2	908.6	2.5
F	620.3	2	310.1	0.85
G	2690.2	2	1345.1	3.7
H	388.13	2	194.1	0.53
Erro	726.2	2	363.1	

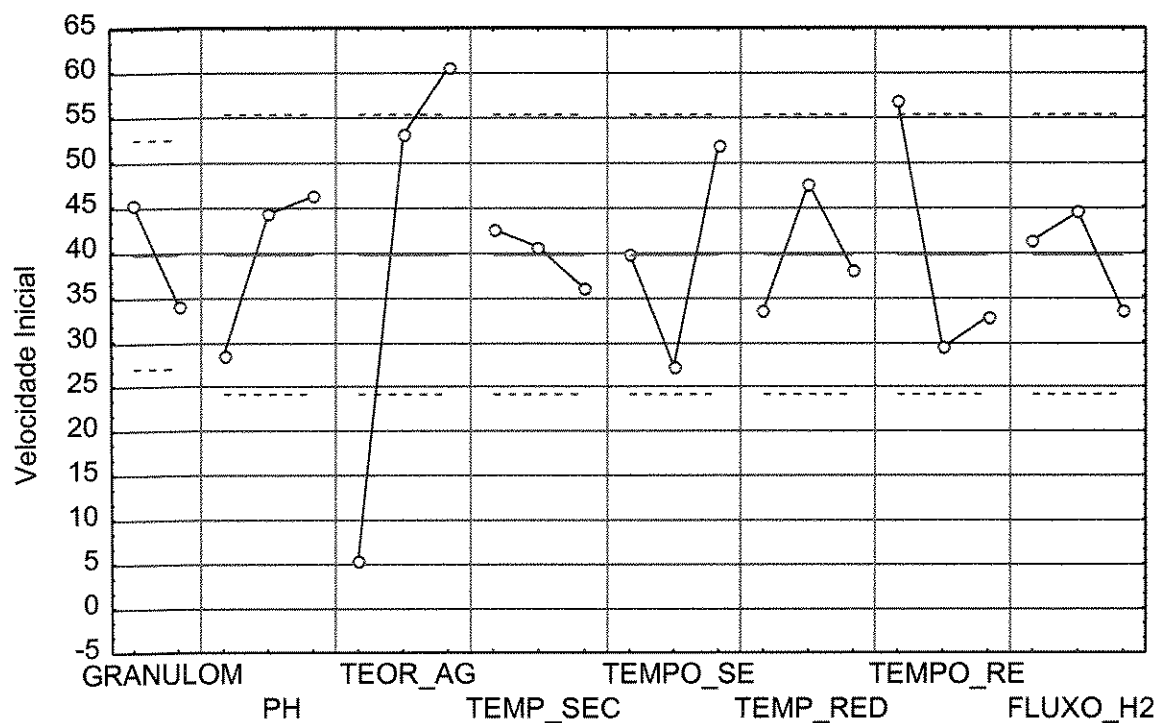


Figura 65 Efeito das Variáveis de Processo sobre a Velocidade Inicial por grama de catalisador, em $t = 60s$ e $T = 293K$

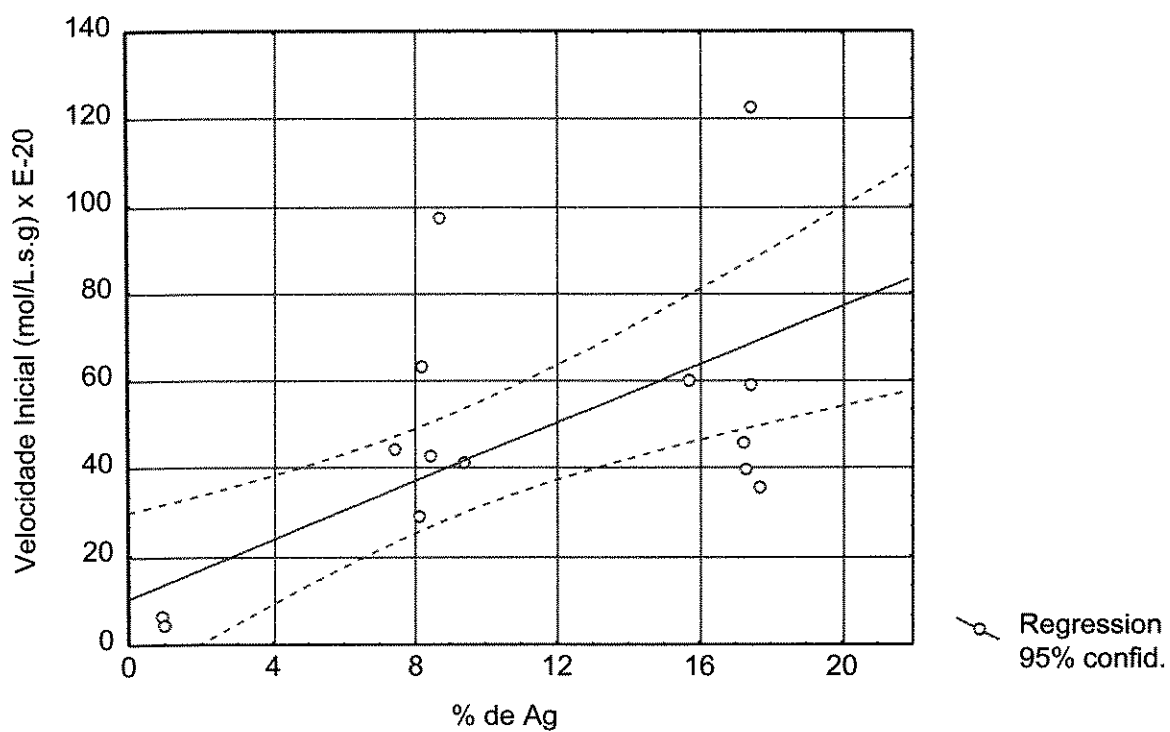


Figura 66 Influência do Teor de Ag na Velocidade Inicial

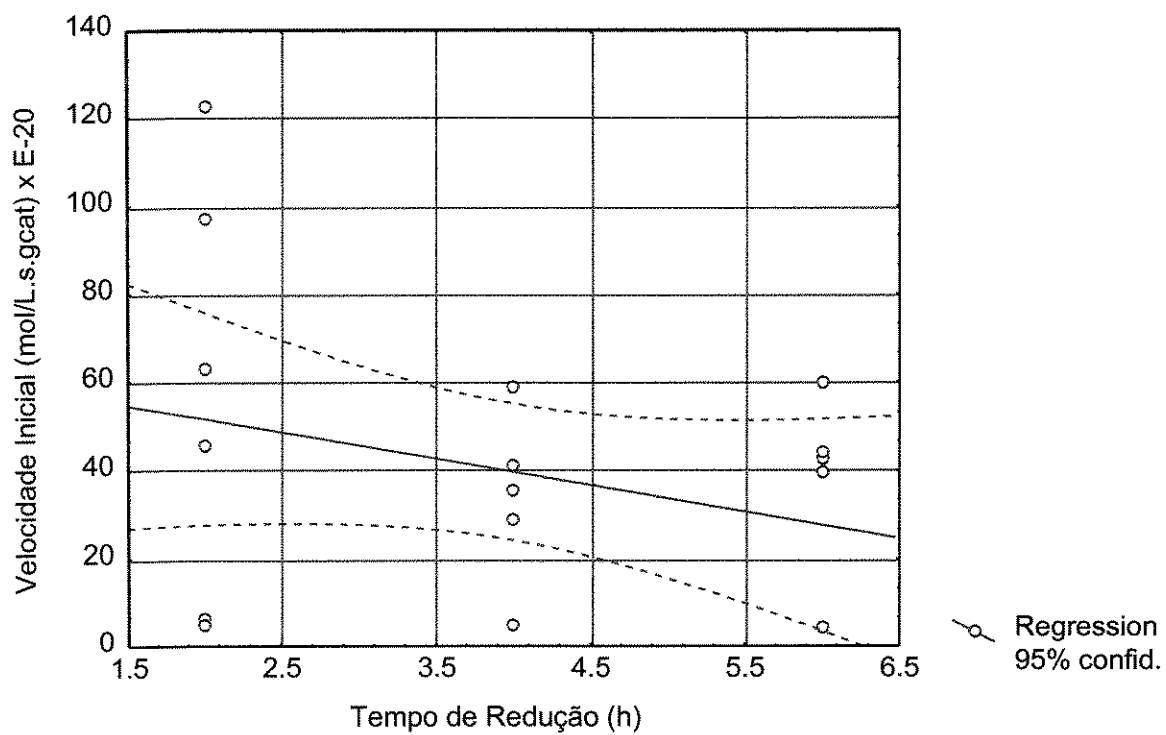


Figura 67 Influência do Tempo de Redução na Velocidade Inicial

Discussão

Os dados disponíveis na Tabela 29 e Figuras 65, 66 e 67 mostram que a concentração de Ag no catalisador é a variável mais influente na velocidade inicial, sendo que os catalisadores de baixo teor de Ag (1,0%) apresentam velocidade inicial média em torno de $5,0 \times 10^{20}$ mol/L.s.g. Os catalisadores de 10,0% de Ag apresentaram velocidade em torno de $50,0 \times 10^{20}$ mol/L.s.g e os de 20,0% de Ag apresentaram velocidade em torno de $60,0 \times 10^{20}$ mol/L.s.g. Os catalisadores com 1,0% de Ag se desativam quase que instantaneamente (cerca de um minuto) e os catalisadores de 10,0 e 20,0% mantêm sua atividade por mais de 30 minutos. O tempo de redução foi segunda mais importante, mostrando que os catalisadores que foram reduzidos por um tempo menor (2,0h) apresentam maiores valores de velocidade inicial (cerca de $55,0 \times 10^{20}$ mol/L.s.g). Os catalisadores reduzidos por 4,0h e 6,0h apresentam em média, velocidade inicial em torno de $34,0 \times 10^{20}$ mol/L.s.g. As demais variáveis se mostraram pouco significativas

5.2.2.3 Análise dos resultados referentes a Taxa de Giro no tempo $t = 60s$, na temperatura $T = 293K$

A Tabela 30 e a Figura 68 mostram o efeito das variáveis de processo sobre a taxa de giro em $t = 60s$ e $T = 293$.

Tabela 30 Análise Variância

<i>Efeito</i>	<i>SQF</i>	<i>G.L.</i>	<i>SMQF</i>	<i>F</i>
A	80043	1	80043	33.5
B	13931	2	6966	2.9
C	287507	2	143754	60.2
D	5400	2	2700	1.1
E	5636	2	2818	1.2
F	9770	2	4885	2.0
G	40663	2	20331	8.5
H	61863	2	30932	12.9
Erro	4776	2	2388	

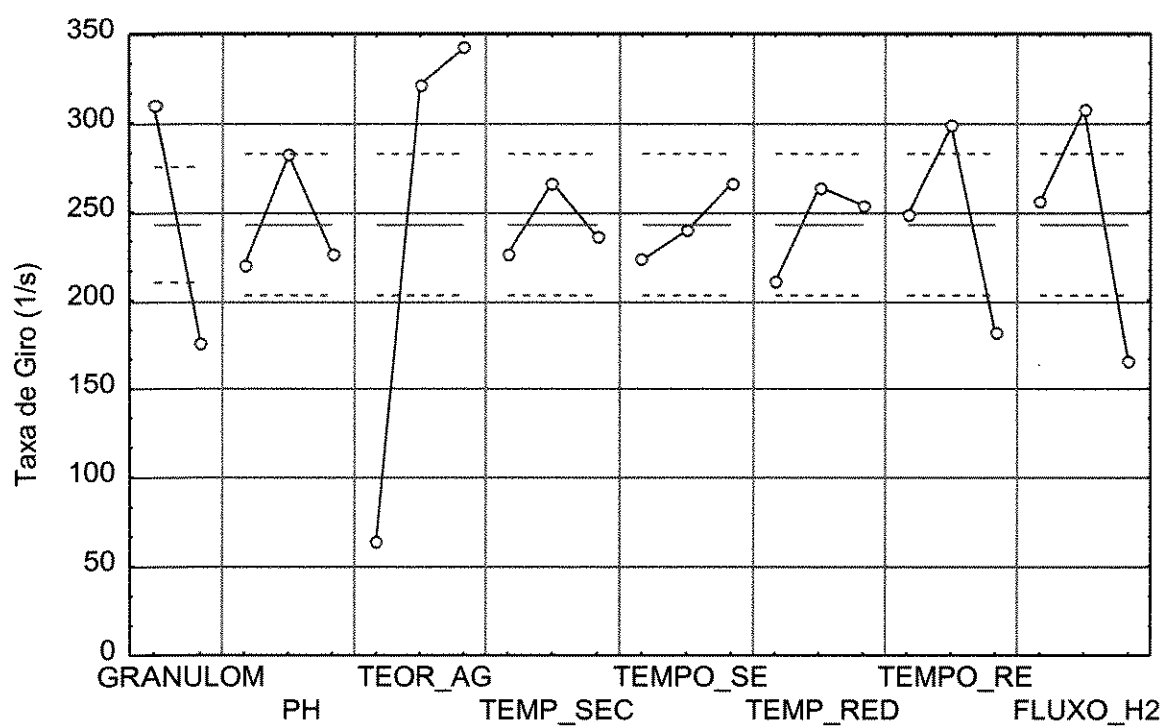


Figura 68 Efeito das variáveis de processo sobre a Taxa de Giro no tempo $t = 60s$ e na temperatura $T = 293K$

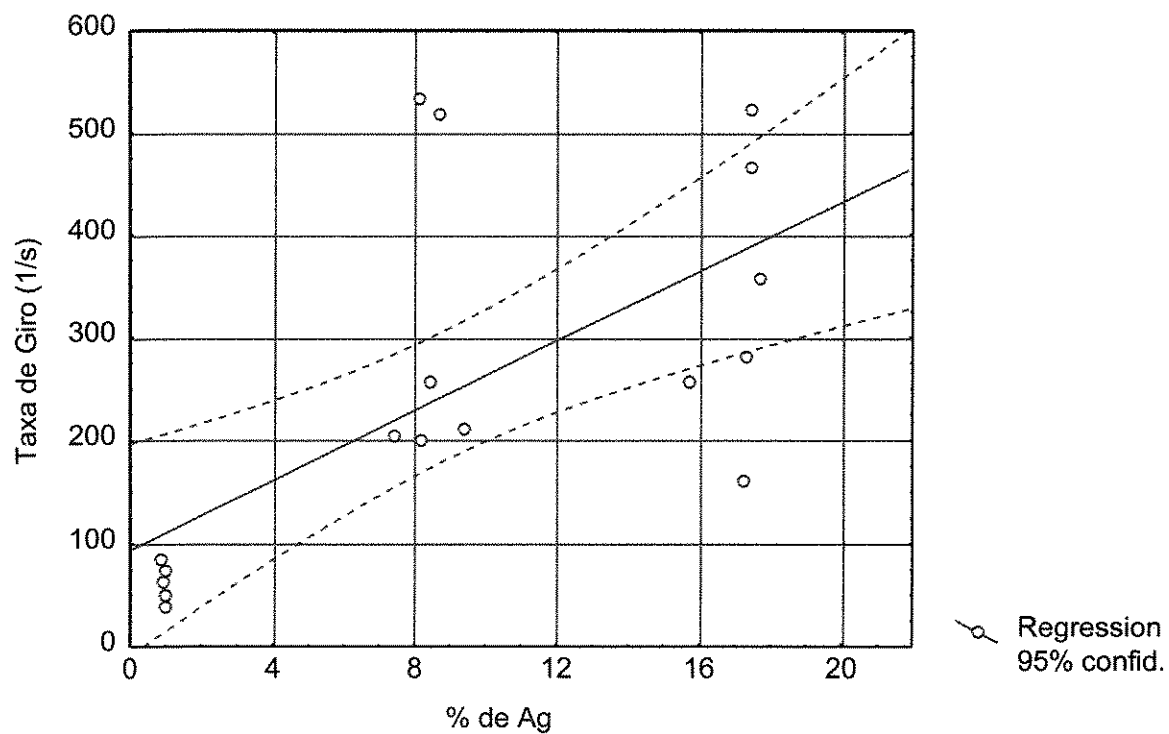


Figura 69 Influência do Teor de Ag na Taxa de Giro

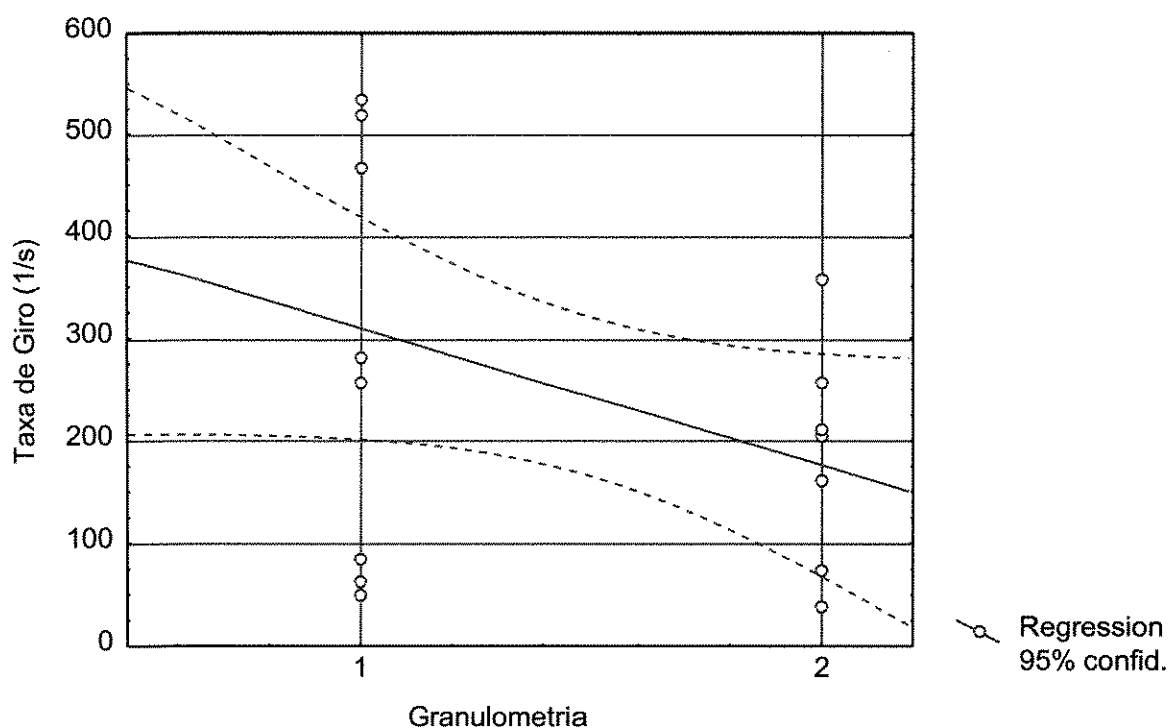


Figura 70 Influência da Granulometria na Taxa de Giro

Discussão

A Tabela 30 e a Figura 68 mostram que a taxa de giro em $t = 60s$ e $T = 293K$ é fortemente influenciada pela concentração de Ag no catalisador e pela granulometria, caracterizando que a reação é sensível à estrutura. A baixa concentração de Ag (1,0%) no catalisador fornece valores médios de taxa de giro da ordem de 60 s^{-1} . Os catalisadores com 10,0 e 20,0% de Ag apresentam valores médios de taxa de giro da ordem de 300 s^{-1} , representando o quíntuplo daqueles fornecidos pelos catalisadores de baixo teor em Ag (Figura 69). Os catalisadores preparados com alumina de granulometria fina apresentam maiores valores de taxa de giro representando o dobro daqueles fornecidos pelos catalisadores de granulometria grossa (Figura 70). As variáveis fluxo de hidrogênio, tempo de redução e pH também se mostraram significativas, mas com um grau de importância bem menor que o teor de Ag e granulometria. A Figura 71 mostra que a taxa de giro é influenciada pelo tamanho das partículas apresentando um

comportamento bem característico nas faixas entre 5,0 e 20,0 nm (FR menor que 100 s^{-1}), entre 20,0 e 60,0 nm (FR entre 100 e 600 s^{-1}) e acima de 60,0 nm (FR entre 300 e 600 s^{-1})

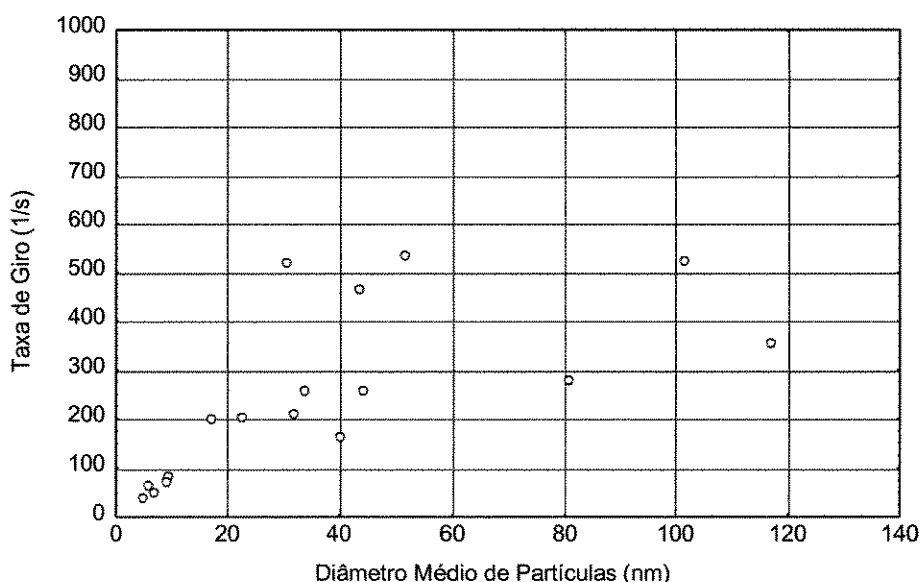


Figura 71 Influência do Diâmetro Médio de Partículas na Taxa de Giro

b) A Energia de Ativação (E_a) foi determinada utilizando-se parâmetros obtidos nas temperaturas de 293 K, 303 K e 313 K. Os resultados obtidos para os dezoito catalisadores estão descritos na Tabela 31

Discussão :

Os resultados de energia de ativação encontram-se numa faixa entre 17,0 e 40 kJ.mol^{-1} , com valor médio de 28,05 kJ.mol^{-1} e desvio padrão de 6,72 e estes valores estão distribuídos normalmente como pode-se verificar na Figura 72.

Pela Figura 73 observa-se que os maiores valores de energia de ativação estão associados aos catalisadores com pequeno tamanho de partícula (menor que 18 nm), ou seja, aqueles que sofrem desativação quase instantânea. Os catalisadores com tamanho de partícula superior a 20 nm possuem vapor médio de energia de ativação na faixa de 30,0 kJ.mol^{-1} .

Tabela 31 Energia de Ativação

<i>Catalisador</i> <i>n°</i>	<i>k x 10⁵ (s⁻¹)</i>			<i>E_a/R</i>	<i>E_a [kJ.mol⁻¹]</i>
	293K	303K	313K		
1	3.69	7.72	10.25	4705	39.12
2	5.47	9.29	12.48	3749	31.17
3	7.39	15.33	21.82	4849	40.32
4	2.95	6.86	8.03	4552	37.8
5	12.29	18.65	30.66	4155	34.55
6	11.10	16.92	22.52	3215	26.70
7	3.39	6.43	7.61	3675	30.55
8	7.98	12.89	15.82	3110	25.86
9	23.02	26.11	41.95	2728	22.6
10	3.69	7.14	8.30	3684	30.6
11	8.28	10.45	13.03	2060	17.13
12	8.57	9.30	17.63	3208	26.67
13	3.25	5.00	6.22	2950	24.53
14	6.36	12.75	15.82	4141	34.43
15	6.65	8.58	11.10	2329	19.36
16	3.39	5.71	6.91	3236	26.91
17	7.69	13.61	16.1	3358	27.92
18	11.25	14.61	21.12	2861	23.78

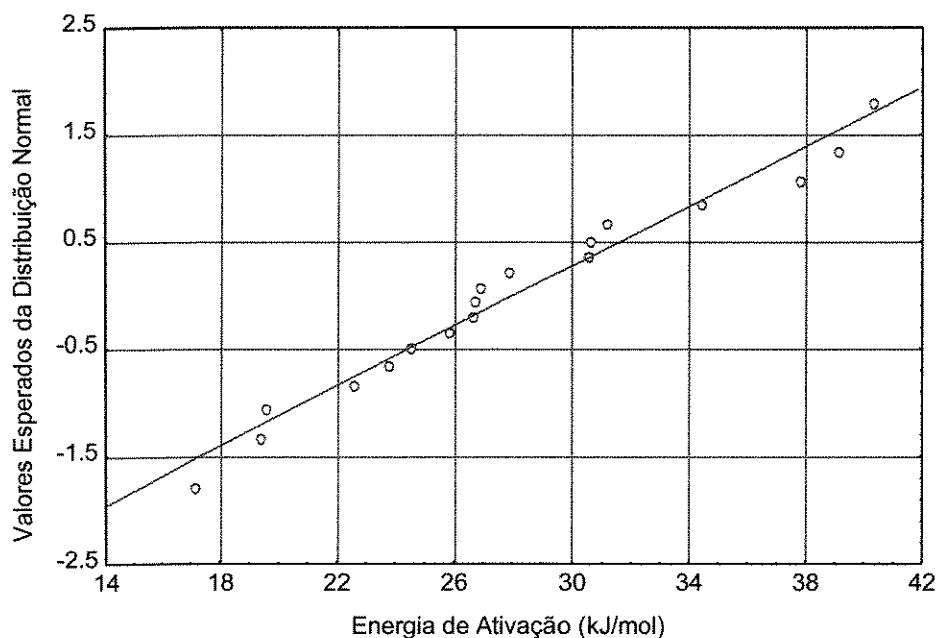


Figura 72 Distribuição dos Valores da Energia de Ativação

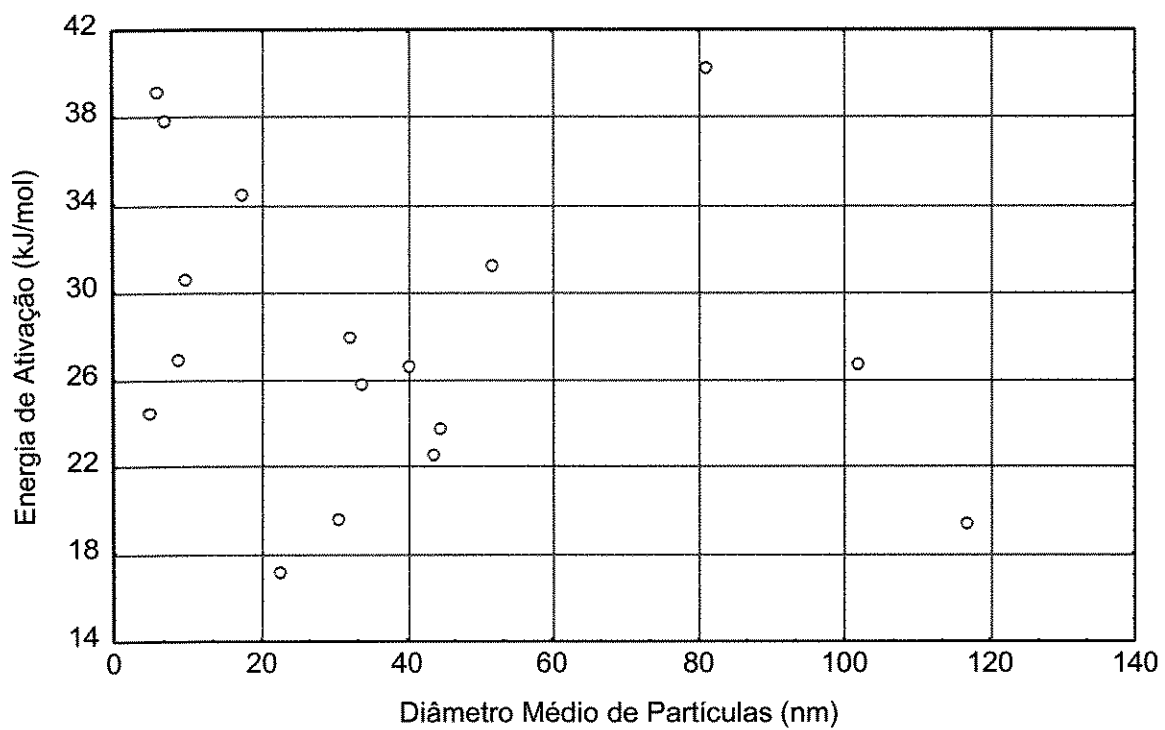


Figura 73 Influência do Tamanho de Partículas na Energia de Ativação

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

6. Conclusões

Os catalisadores com 1,0% de Ag apresentam partículas com diâmetro médio inferior a 10,0nm sofrem desativação quase instantânea e não se prestam à aplicação como gerador de oxigênio para a propulsão híbrida;

Os catalisadores com 10,0 e 20% de Ag apresentam partículas com diâmetro médio na faixa de 20,0 a 60,0nm e 40,0 a 130,0nm, respectivamente, mas apesar do grande tamanho de partículas, funcionam bem, gerando quantidades significativas de oxigênio por mais de 30 minutos; podendo então ser aplicados na geração de oxigênio para a propulsão híbrida;

Das oito variáveis de processo investigadas, a concentração de Ag no catalisador foi a mais é significativa, exercendo forte influência sobre todas as variáveis resposta estudadas;

A reação de decomposição de peróxido de hidrogênio catalisada por Ag/Al₂O₃ é sensível à estrutura;

A taxa de giro é influenciada basicamente pela concentração de Ag, pela granulometria, pelo fluxo de hidrogênio durante a redução e pelo tempo de redução;

O número de sítios ativos é dependente da concentração de Ag, da granulometria e do tempo de redução;

A velocidade inicial é afetada pela concentração de Ag e pelo tempo de redução;

A área superficial específica só é afetada pela concentração de Ag;

A área metálica é dependente da concentração de Ag, do tempo de redução e da granulometria;

A dispersão da prata depende basicamente da concentração de Ag;

O diâmetro médio de partículas é dependente da concentração de Ag e do tempo de redução;

O tamanho médio de grãos cristalinos é função da concentração de Ag, da temperatura de redução, do pH e da temperatura de secagem, sendo que a influência da concentração de Ag é bem superior às demais;

A razão atômica Ag/Al na superfície é fortemente influenciada pela concentração de prata e pouco pela granulometria;

O Método de Taguchi se mostrou bastante prático, simples e confiável para aplicação em catálise.

7. Sugestões para Futuros Trabalhos

Preparar e caracterizar os catalisadores em duplicata.

Explorar a microscopia eletrônica de transmissão que apesar de ter sido utilizada neste trabalho, não apresentou os resultados esperados.

Executar os estudos de atividade (decomposição de peróxido de hidrogênio) com diluições do H_2O_2 de até quatro vezes , eliminando os efeitos de transferência de massa , garantindo o estudo em regime cinético.

8. Referências Bibliográficas

- [1] J.H.Dinfelt in "*Bimetallic Catalysts : Discoveries, Concepts, and Applications*," New York : John Wiley and Sons, **1983**;
- [2] J.R.Anderson in "*Struture of Metallic Catalysts*," New York: Academic Press, **1975**;
- [3] A.Bell, in "*Catalyst Design: Progress and Perspectives*."L.Hegedus, ed. Wiley-Interscience,New York, **1990**. Chap.4;
- [4] M.Boudart and G.Djégà-Mariadassou in "*Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*." Princeton University Press, N.J., **1984**;
- [5] J.T.Richardson, R.J.Dubus, J.G.Crump, P.Desai, U.Osterwalder, and T.S. Cale in "*Preparation of Catalysts II*." B.Delmon, P.Grange, P.Jacobs and G.Poncelet, Eds. "Studies in Surface and Catalysis 3". Elsevier Sci.Pub., Amsterdam, The Netherlands, **1979**;
- [6] Lobão, V,B." *Catalisadores de Ir-Pt/Al₂O₃ preparados por impregnações sucessivas e por coimpregnação* " - Dissertação de Mestrado - FAENQUIL - **1995**;
- [7] Taguchi, G. "*Off-line and On-line Quality Control System*."International Conference on Quality Control. Tokyo, Japan, **1978**;
- [8] Taguchi, G. *Introduction to Quality Engineering*. Asian Productivity Organization, **1986**;

- [9] Taguchi, G. and Wu, Yu-In. *Introduction to off-Line Quality Control*. Central Japan Quality Control Association. Meieki Nakamura-Ku Magaya, Japan, **1979**;
- [10] Dawson, A.E. and Barnes, A.F , *Applied Catalysis A: General*, **1992**, 90, 217-231;
- [11] A.Moutet et M.Barrère. *La Recherche Aèronautique*, **1960**, 75;
- [12] P.Estey and B.McKinney *AIAA*, **1991**, 91, 2083;
- [13] J.R.Cook et. al. *Aerospace America*, **1992**, 30(7);
- [14] G.J.Caras *TMX NASA Report 60024*, **1967**;
- [15] D.L.Cherng and C.C. tao *Acta Astronautica*, **1980**, 7;
- [16] D.A.Dowden and P.W. Reynolds Discuss, *Faraday Soc.*, **1950**, 8, 184;
- [17] Duke Frederick R., Haas Trice W., *J.A.Chem.Soc.*, **1961**, 65, 304-306;
- [18] Masamune, S., Smith, J.M., *A.I. Ch.E. Journal*, **1962**, 8, 217-221;
- [19] H.J.Baumgartner, G.C.Hood, J.M.Monger, R.M.Roberts and C.E.Sanborn, *Journal of Catalysis* , **1963**, 2, 405-414;
- [20] Putt, J.W. et al, **1965**, *U.S.Patent*, 3-212-255;
- [21] Harriott, P., *Journal of Catalysis*, **1969**, 14, 43-48;
- [22] Barteau, M.A.; Bowker, M.; Madix, R.J., *Surface Science*, **1980**, 94, 303-322;

- [23] Sachtler, W.M.H., Backx, C., Van Santen, R.A., *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **1981**, 23(1&2), 127-149;
- [24] Seydmonir, S.R., Strohmayer, D.E., Guskey, G.J., *Journal of Catalysis*, **1985**, 93, 288-302;
- [25] Strubinger, L.M., Geoffroy, G.L., Vannice, M.A., *Journal of Catalysis*, **1985**, 96, 72-81;
- [26] Ruckenstein, E., Lee, S.H., *Journal of Catalysis*, **1988**, 109, 100-119;
- [27] Yong, Y.S., Cant, N.W., *Journal of Catalysis*, **1990**, 122, 22-33;
- [28] Roberts, J.T., Capote, A.J., Madix, R.J., *Surface Science*, **1991**, 253, 13-23;
- [29] Van Santen, R.A., and Kuipers, H.P.C.E., *Adv. Catal.*, **1987**, 35, 265;
- [30] Sajkowisk, D.J., and Boudart, M., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **1987**, 29, 325;
- [31] Cawse, J.N., et al. , in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.9, Wiley, New York, **1980**, p. 432;
- [32] Cruz, G.M., “*Catalisadores Metálicos Suportados para Reações de Hidrogenação e Reforma*”, FAENQUIL, **1994**;
- [33] Clopp, P.P., Parravano, G., *Journal of Physical Chemistry*, **1958**, 62, 1055-1058;

- [34] Phadke, M.S., “*Quality Engineering Using Robust Design*”, Prentice Hall, **1989**;
- [35] Montgomery, D.C., “*Design and Analysis of Experiments*”, Wiley, **1991**;
- [36] Ross, F.J., “*Aplicações das Técnicas de Taguchi na Engenharia da Qualidade*”, McGraw Hill, **1991**;
- [37] Déren, J., at al., *Journal of Catalysis*, **1963**, 2, 161-175;
- [38] Khalil, L.B., at al., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1994** , 61, 111-116;
- [39] Garmt, R.M. at al., *J. Chem. Soc. Trans. 1*, **1989**, 85 (2), 279-291;
- [40] Gavriilidis, V. et al., *Journal of Catalysis*, **1993**, 139, 41-47.

9. Anexos

9.1 Anexo 1 - Definições sobre Projeto de Experimentos

- **Experimento:** É um conjunto planejado de operações com o objetivo de descobrir novos fatos ou confirmar ou negar resultados de investigações anteriores.
- **Fator (variável independente):** É uma das variáveis controladas ou não, que exercem influência sobre a resposta que está sendo estudada no experimento. Um fator pode ser quantitativo, isto é, a temperatura em graus, o tempo em segundos. Um fator pode, também, por exemplo, ser qualitativo, ter diferentes máquinas, diferentes operadores, interruptor ligado ou desligado, catalisador A ou B.
- **Nível:** Os níveis de um fator são os valores do fator examinado no experimento. Para os fatores quantitativos, cada valor escolhido constitui um nível, isto é, se o experimento deve ser conduzido em quatro temperaturas diferentes, então o fator “temperatura” possui quatro níveis. No caso dos fatores qualitativos, o “interruptor ligado ou desligado” representa dois níveis para o fator interruptor.
- **Variável Resposta:** É o resultado a ser observado e analisado no processo produtivo, quando submetido às condições experimentais dos fatores. São valores quantitativos ou qualitativos.
- **Tratamento:** Um “Tratamento” é um nível atribuído a um fator único durante um experimento
- **Unidades Experimentais:** As “Unidades Experimentais” consistem em objetos, materiais ou unidades aos quais se aplicam os tratamentos. Podem ser entidades biológicas, materiais naturais, produtos manufaturados, etc.

- **Ambiente Experimental:** O “Ambiente Experimental” compreende as condições ambientais que podem vir a influenciar os resultados do experimento de modo conhecido ou desconhecido.
- **Bloco:** Um fator num experimento que exerce influência como fonte de variabilidade é chamado “bloco”. A palavra deriva de seu antigo uso na agricultura, na qual os blocos de terra eram as fontes de variabilidade. Um bloco é uma porção do material experimental ou do meio experimental que apresenta uma probabilidade maior de homogeneidade em si mesma do que entre porções diferentes. Por exemplo, amostras de um único lote de material tem mais probabilidade de ser uniformes do que amostras de lotes diferentes. Um grupo de amostras de um único lote é considerado um bloco. As observações feitas num mesmo dia têm mais probabilidade de homogeneidade (variação menor) do que observações feitas por dias a fio. “Dias” torna-se ,então , um fator de blocagem.
- **Delineamento de Experimento:** O plano formal para a condução do experimento é chamado “delineamento de experimento” ou “modelo experimental”. Ele inclui a escolha de respostas, fatores, níveis, blocos e tratamentos, além da utilização de determinadas ferramentas chamadas agrupamento planejado, aleatorização e replicação.
- **Aleatorização:** A seqüência de experimentos e/ou a atribuição de amostras a diferentes combinações de tratamento de maneira puramente casual é denominada “Aleatorização”. Tal atribuição aumenta a probabilidade de que o efeito de variáveis incontrolláveis seja eliminado. Também aprimora a validade das estimativas da variância dos erros experimentais e torna possível a aplicação de testes estatístico de significância, além de construção de intervalos de confiança. Sempre que possível, a aleatorização deve fazer parte do experimento.
- **Replicação:** A “Replicação” é a repetição de uma observação ou medição de forma a aumentar a precisão ou fornecer os meios para medir a precisão. Uma replicação única consiste de uma única observação ou realização do experimento. Proporciona uma oportunidade para que se

eliminam os efeitos de fatores incontroláveis ou de fatores desconhecidos pelo experimentador e assim, com a aleatorização, atua como ferramenta diminuidora de tendências. A replicação também ajuda a detectar erros graves nas medições. Nas replicações de grupos de experimentos, diferentes a aleatorização deve ser aplicada a cada grupo.

9.2 Anexo 2 - Curvas de Histere de Adsorção-Dessorção de N_2

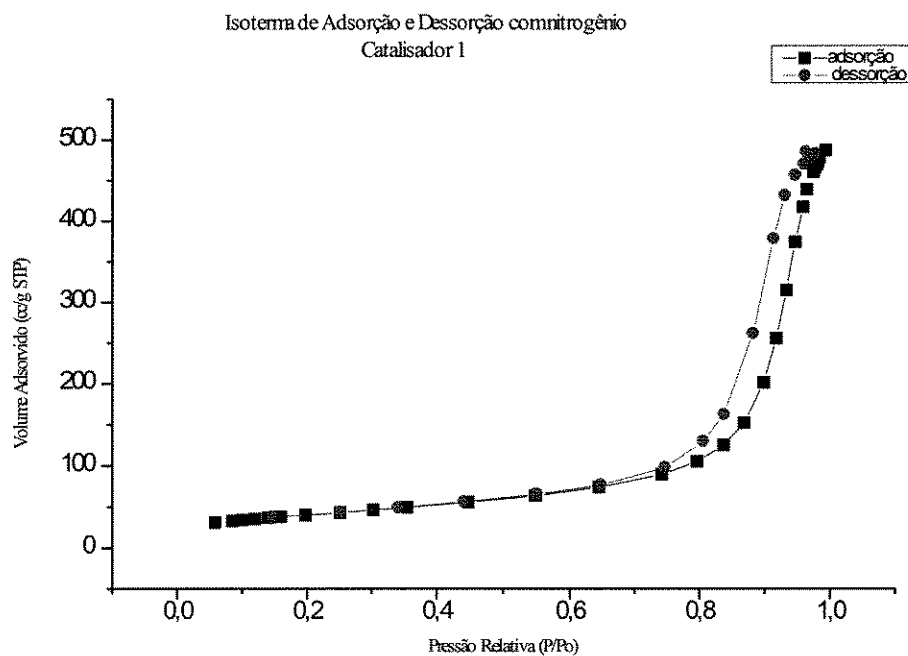


Figura 74: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

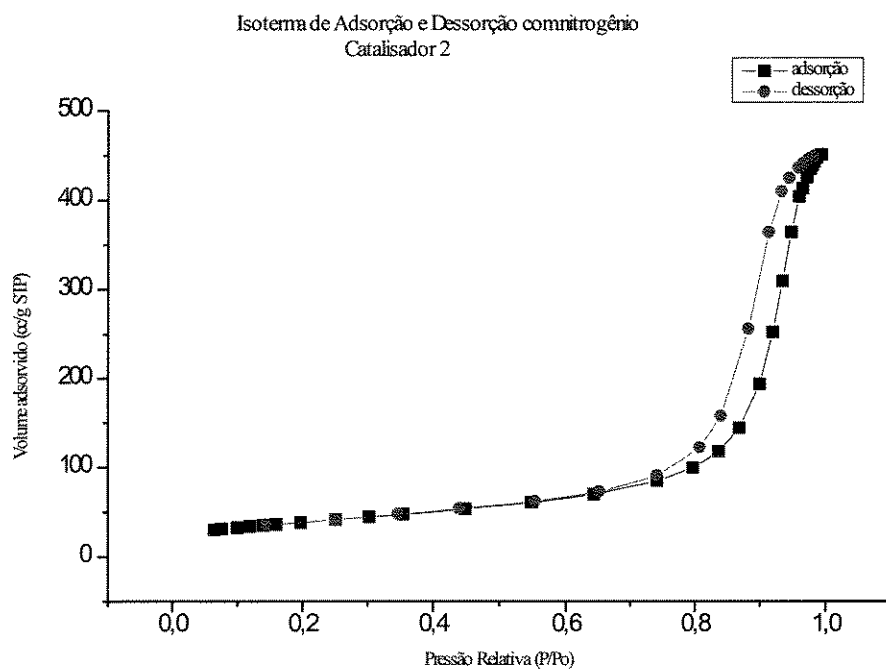


Figura 75 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

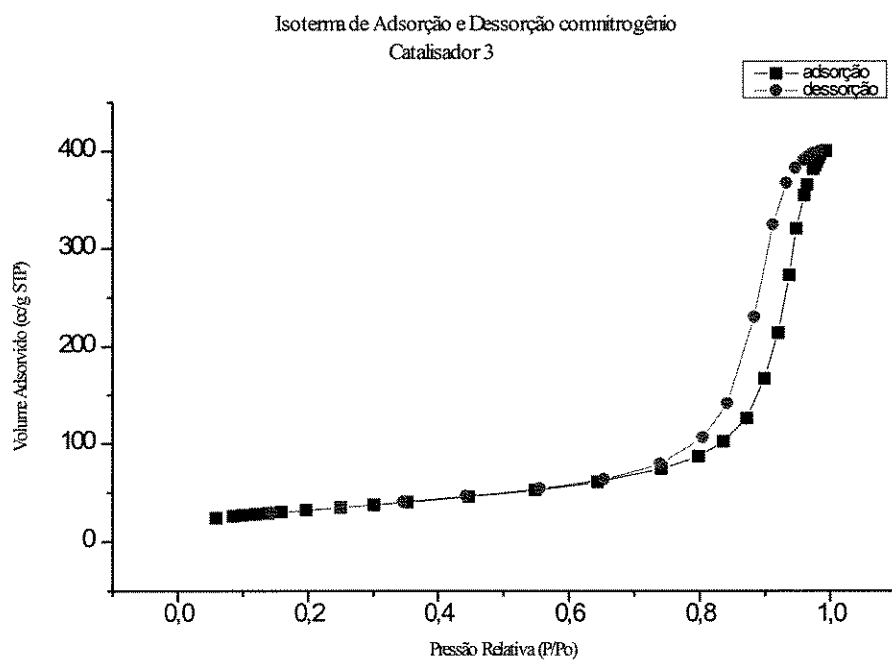


Figura 76 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

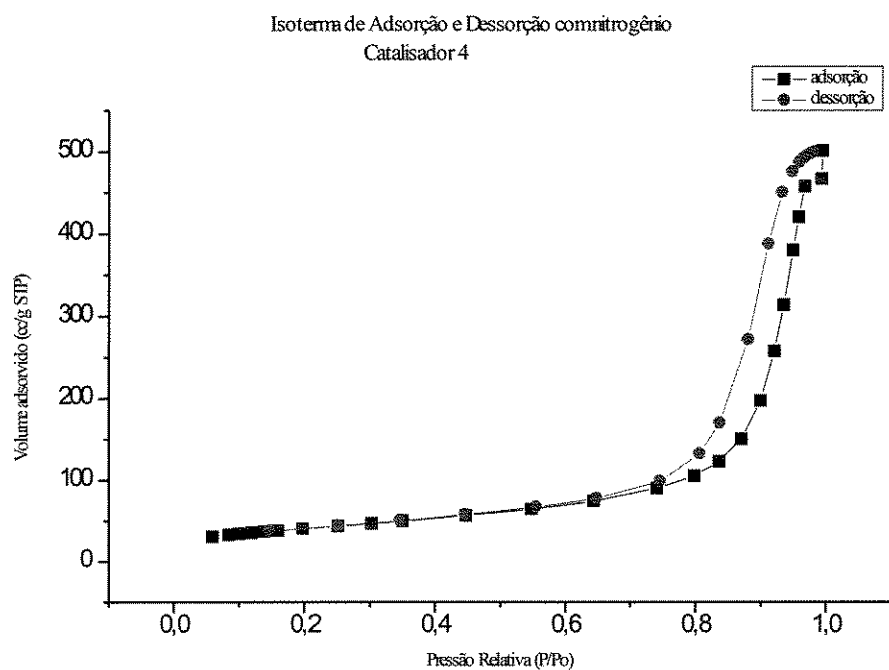


Figura 77 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

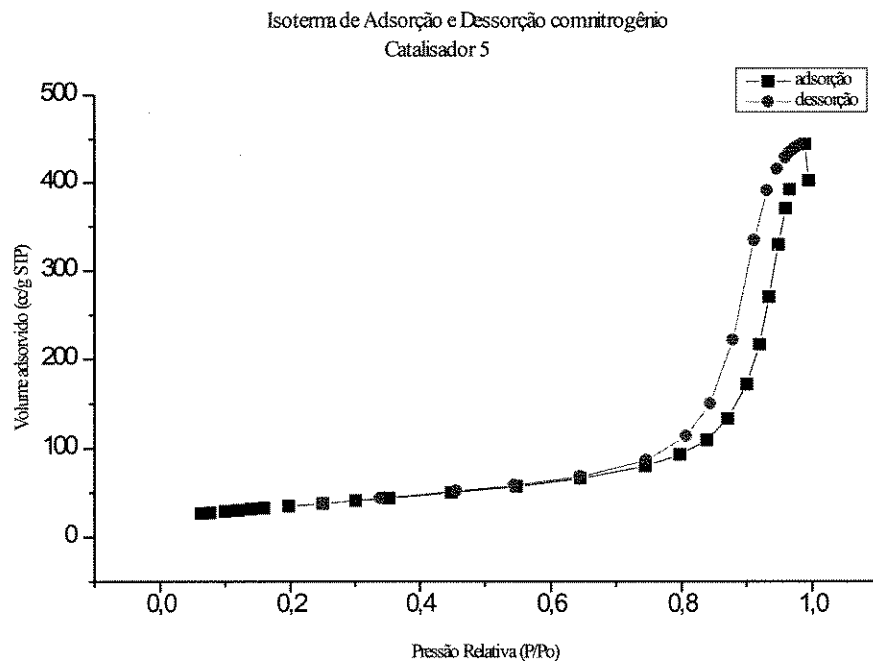


Figura 78 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

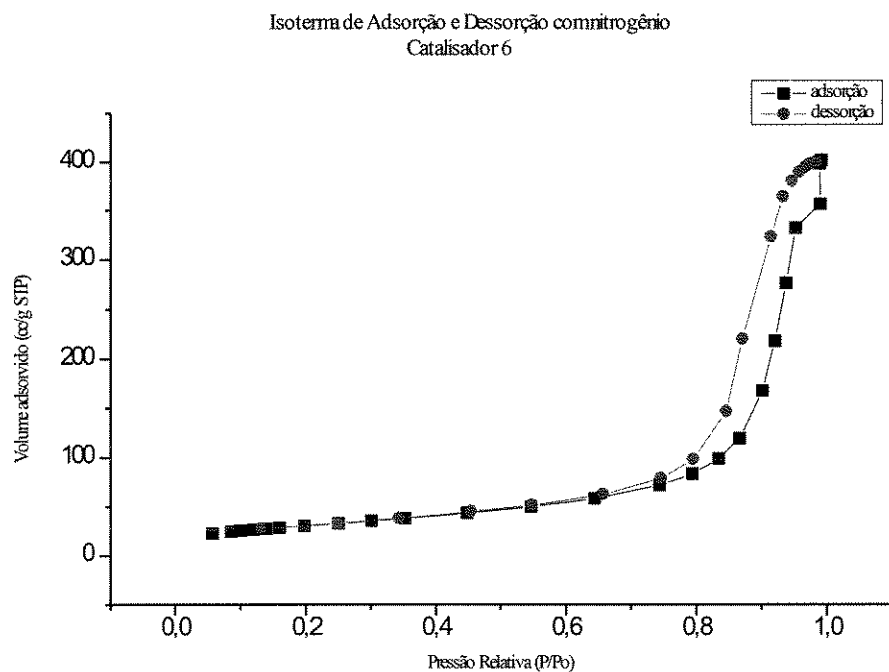


Figura 79 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

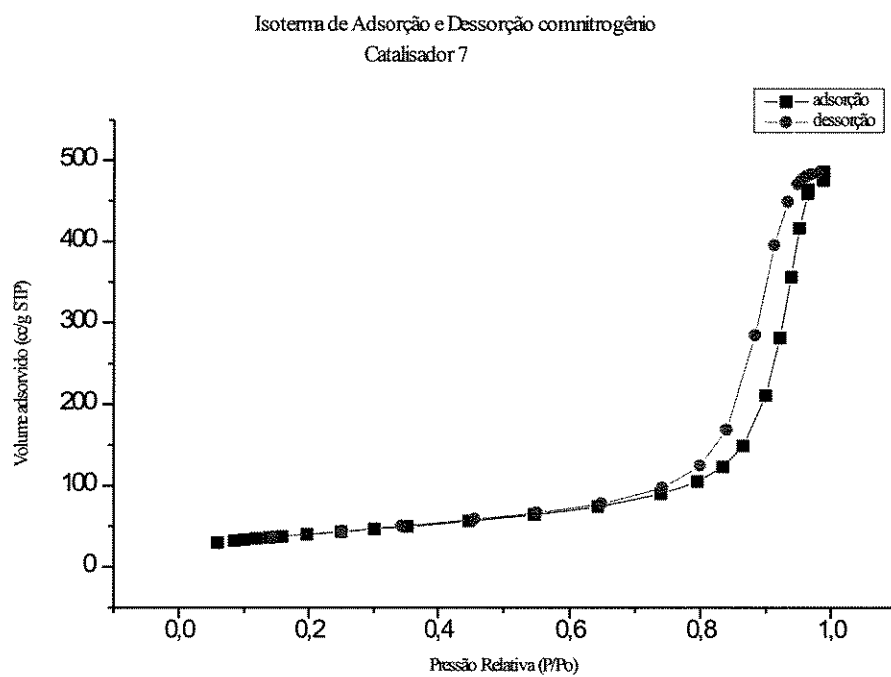


Figura 80 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

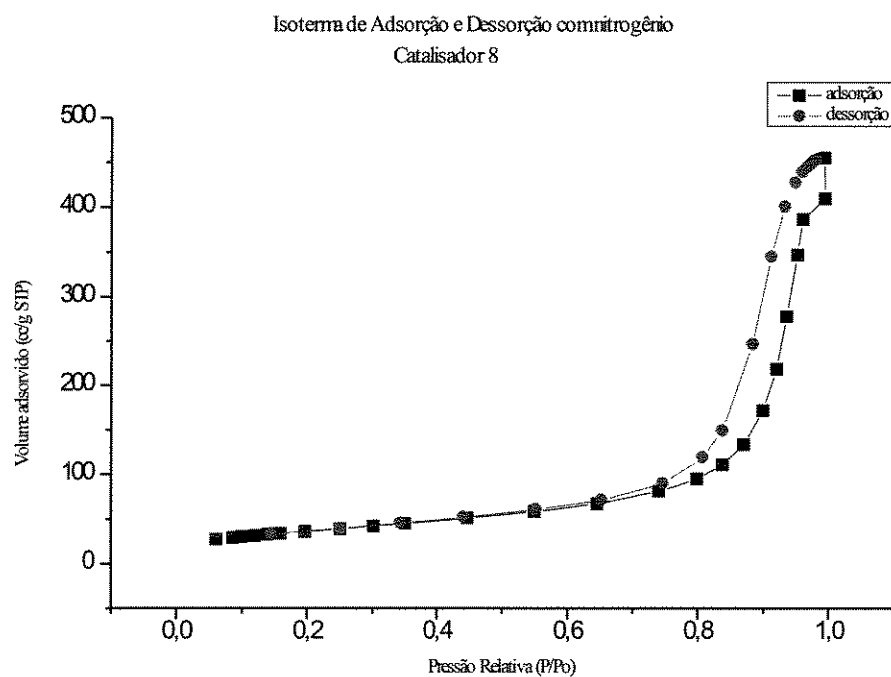


Figura 81 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

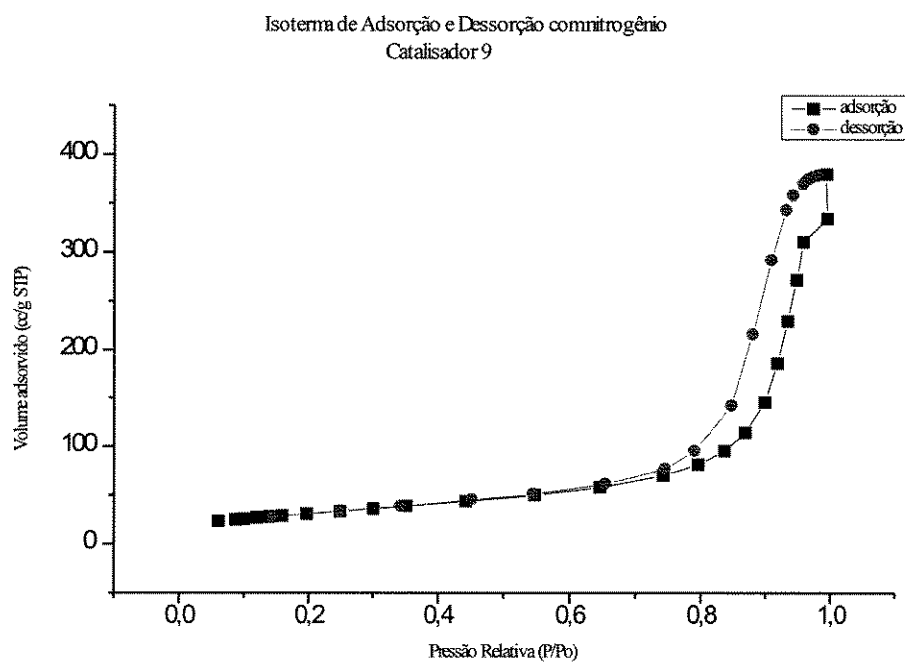


Figura 82 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

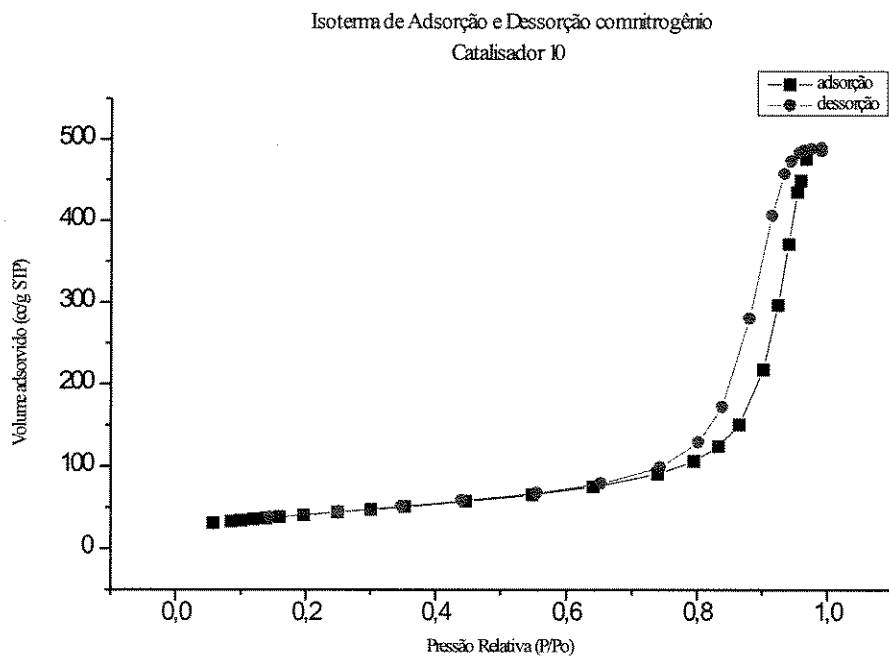


Figura 83 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

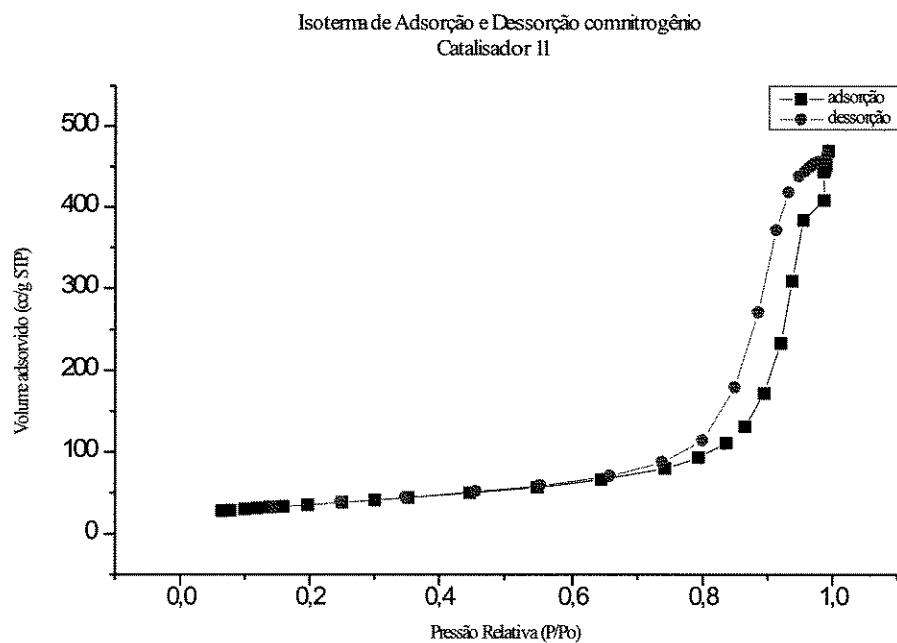


Figura 84 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

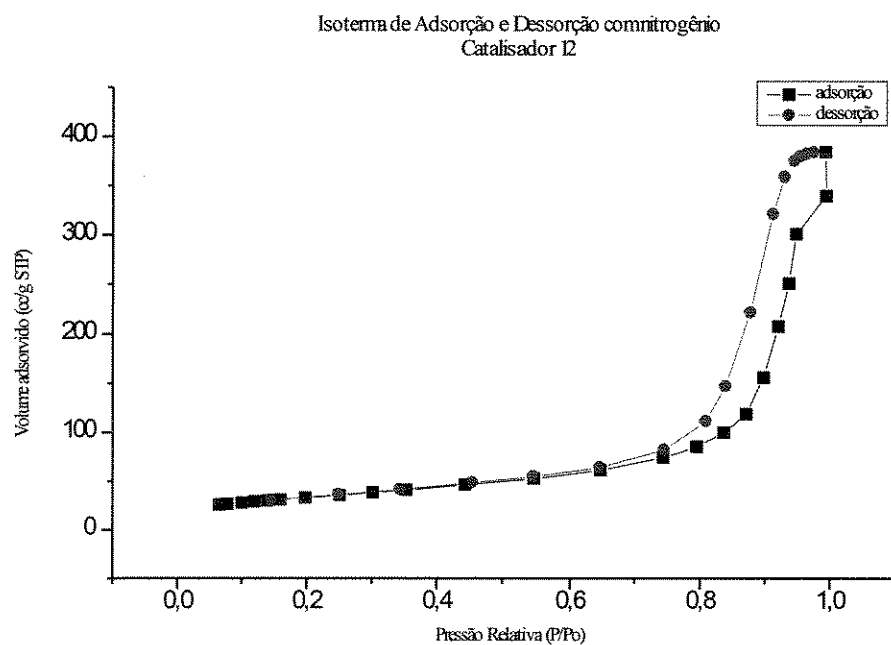


Figura 85 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

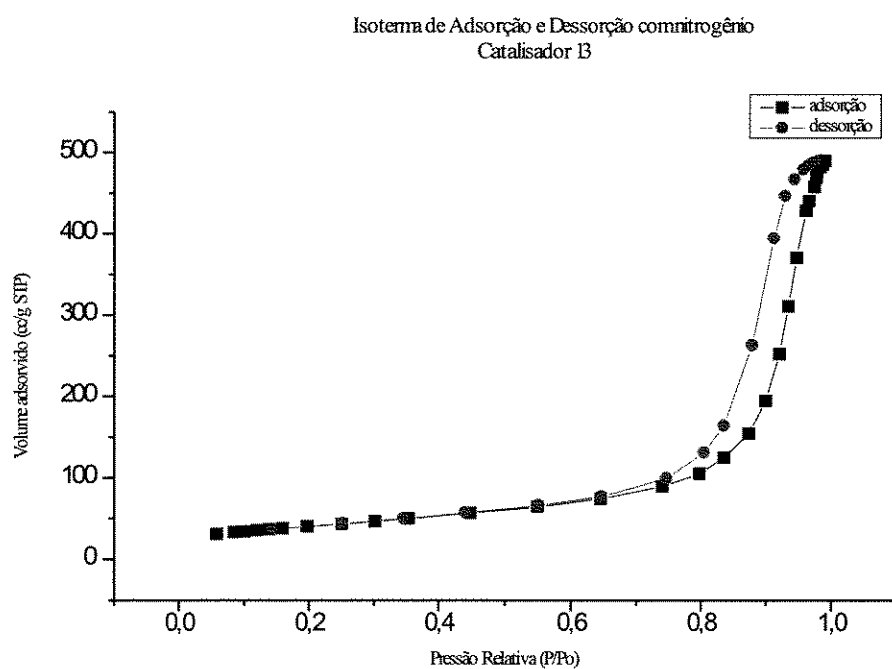


Figura 86 Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

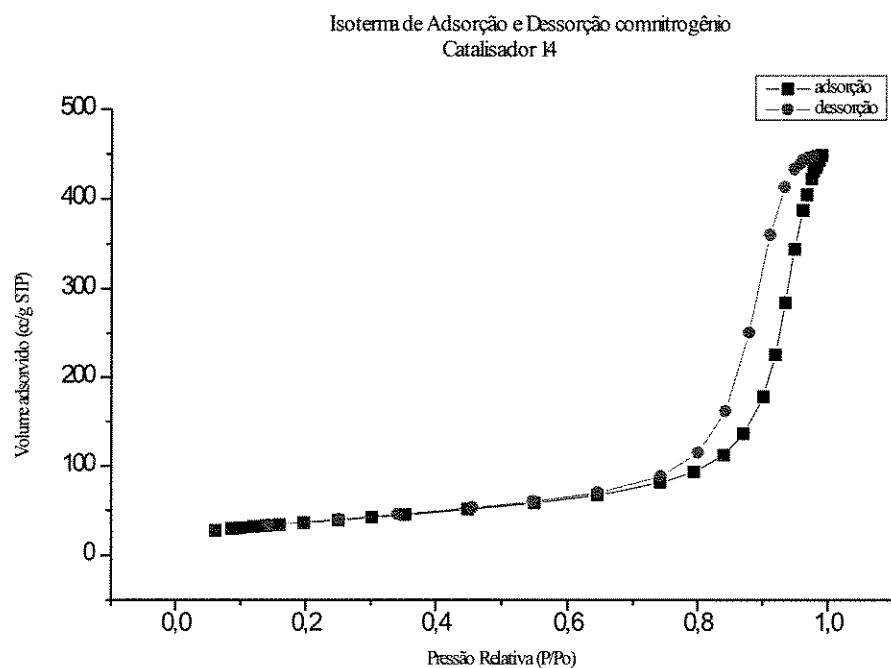


Figura 87: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

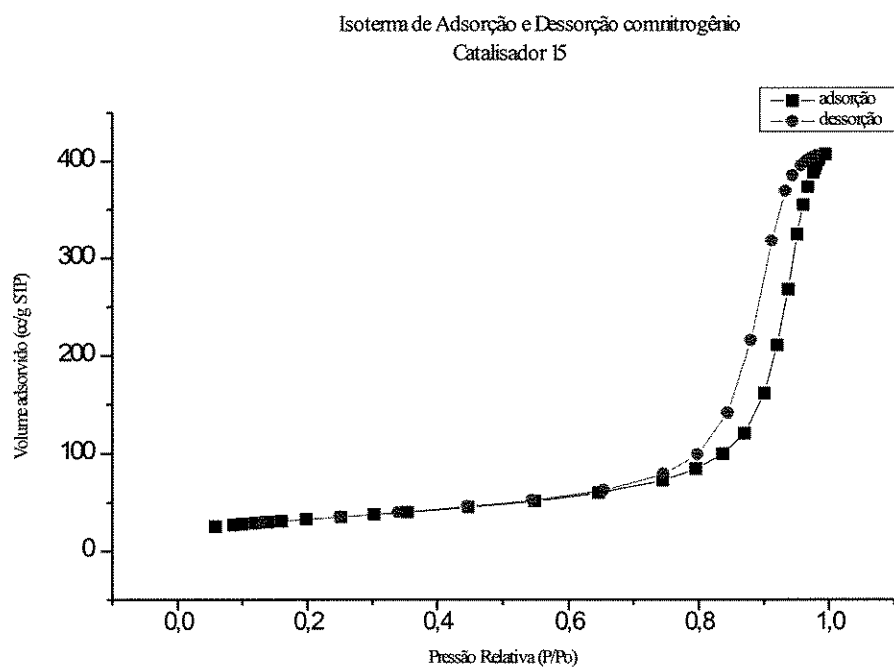


Figura 88: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

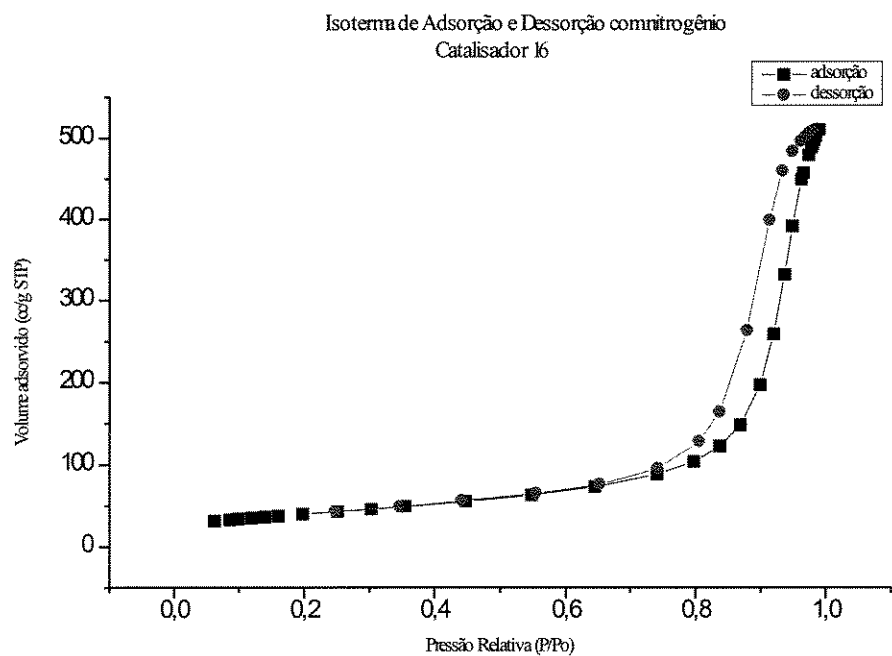


Figura 89: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

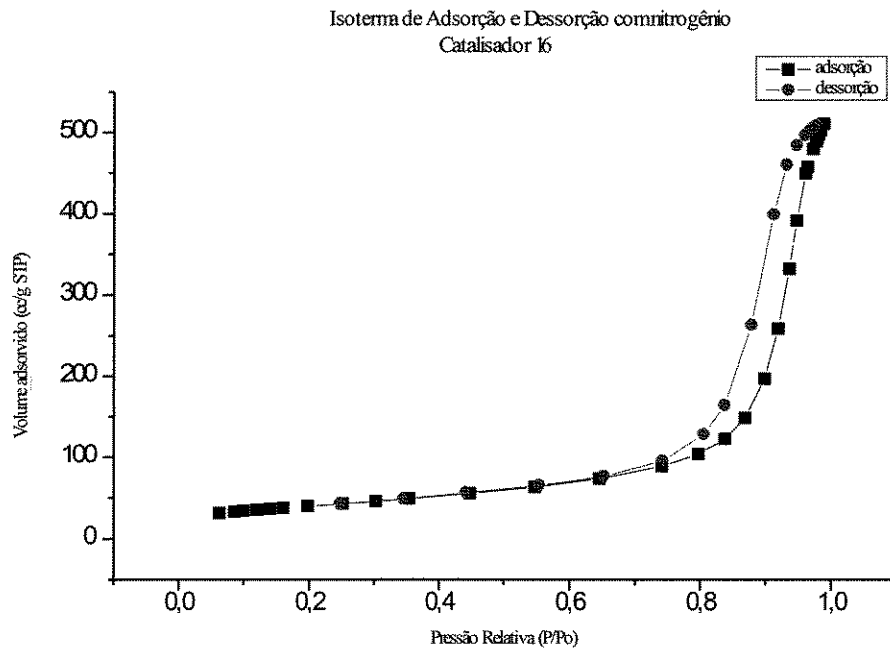


Figura 90: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

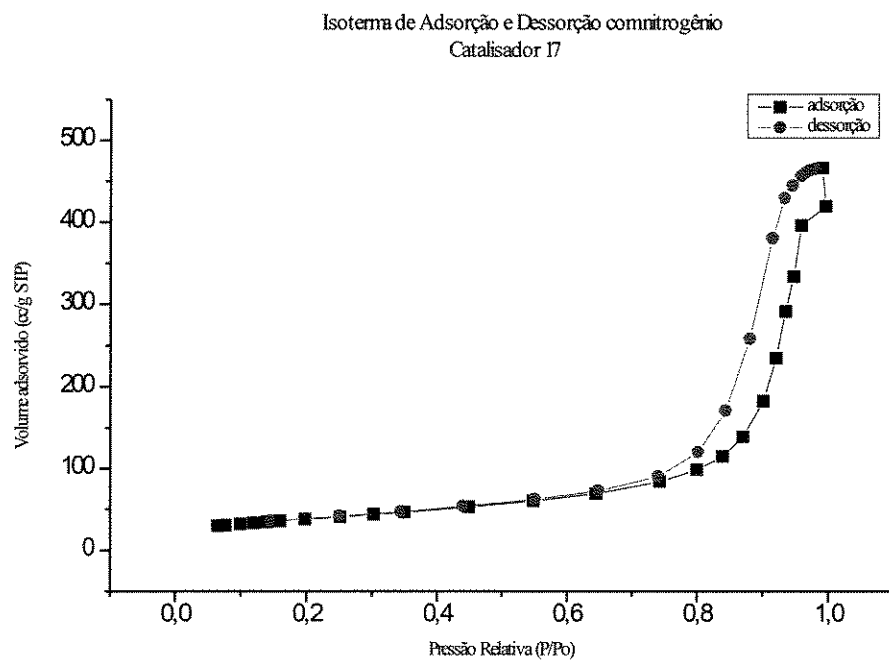


Figura 91: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

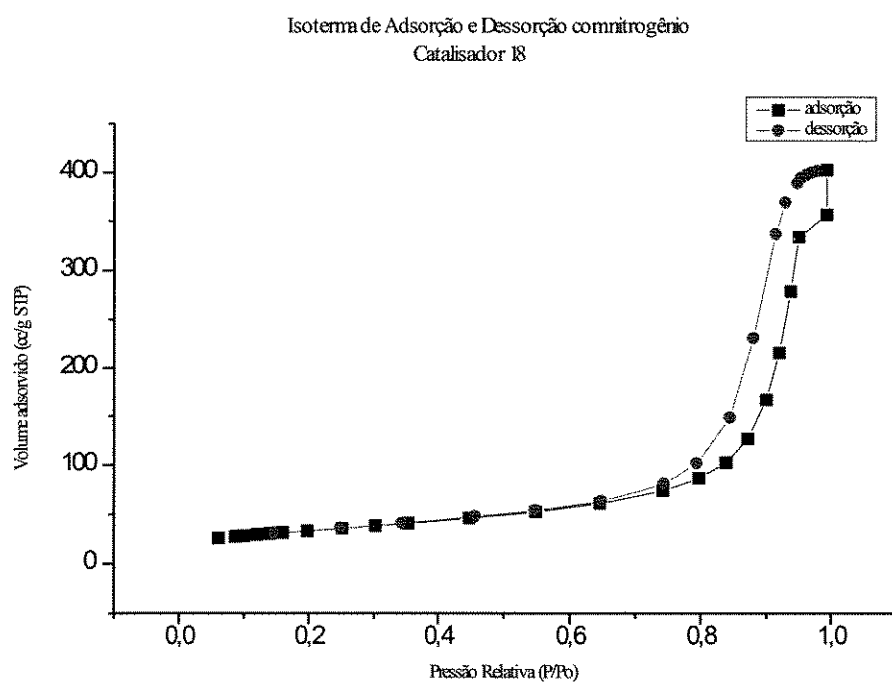


Figura 92: Isoterma de Adsorção e Dessorção com Nitrogênio

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

9.3 Anexo 3 - Gráficos: $\ln K$ versus $1/T$

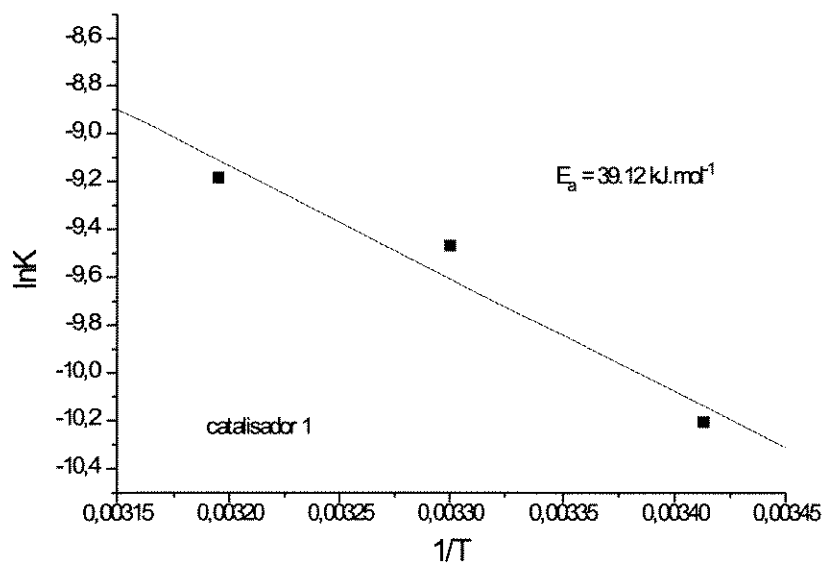


Figura 93: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

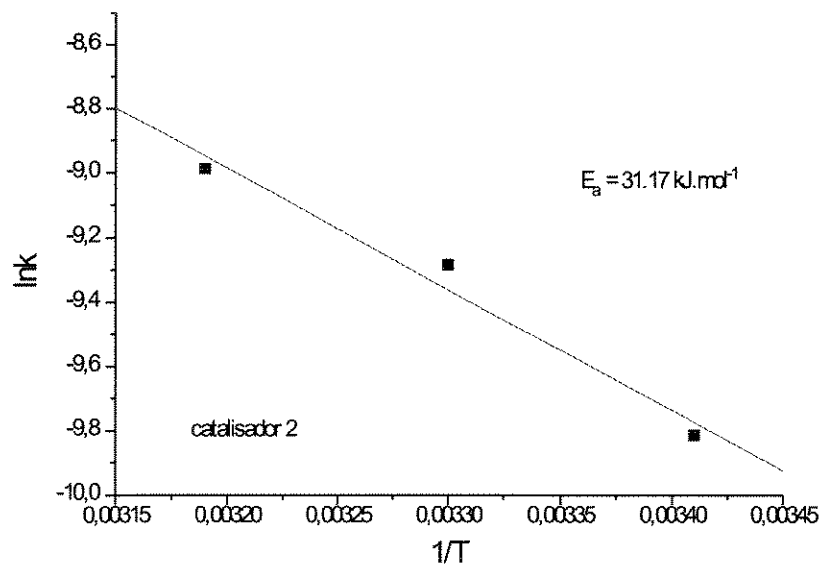


Figura 94: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

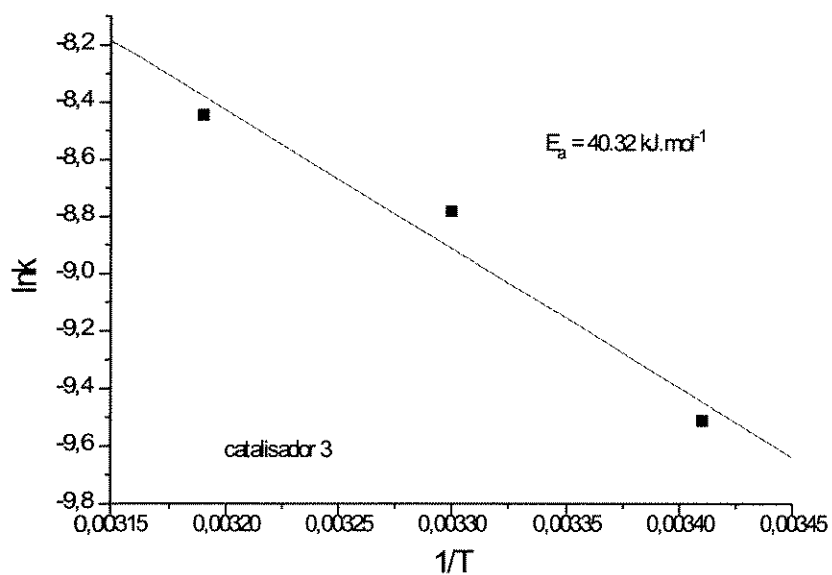


Figura 95: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

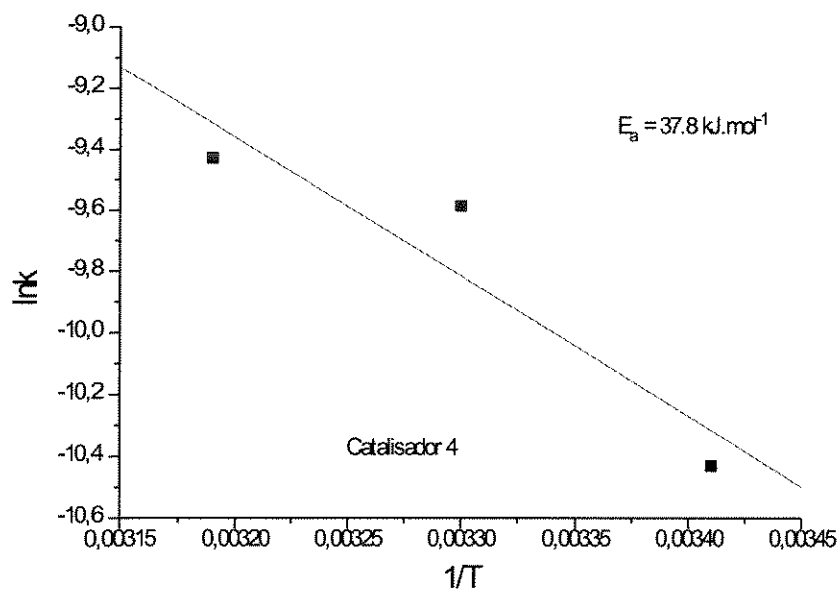


Figura 96: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

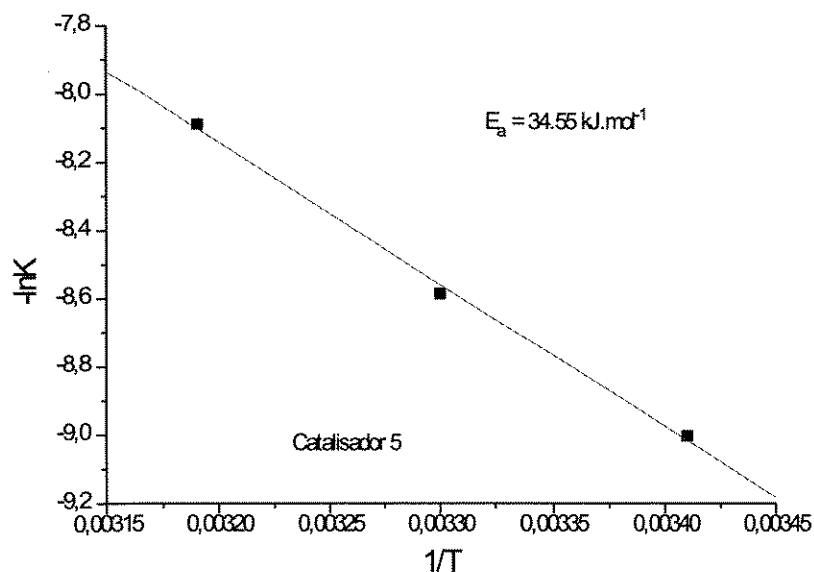


Figura 97: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

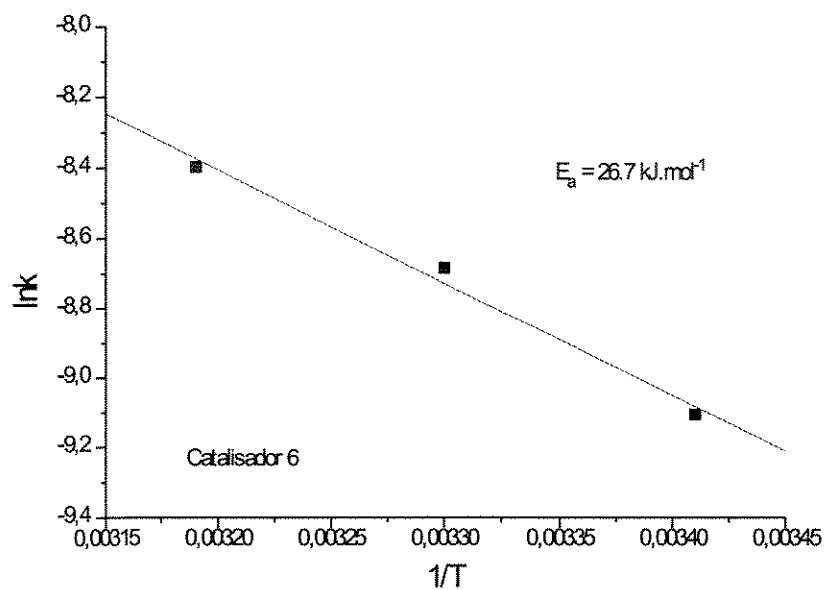


Figura 98: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

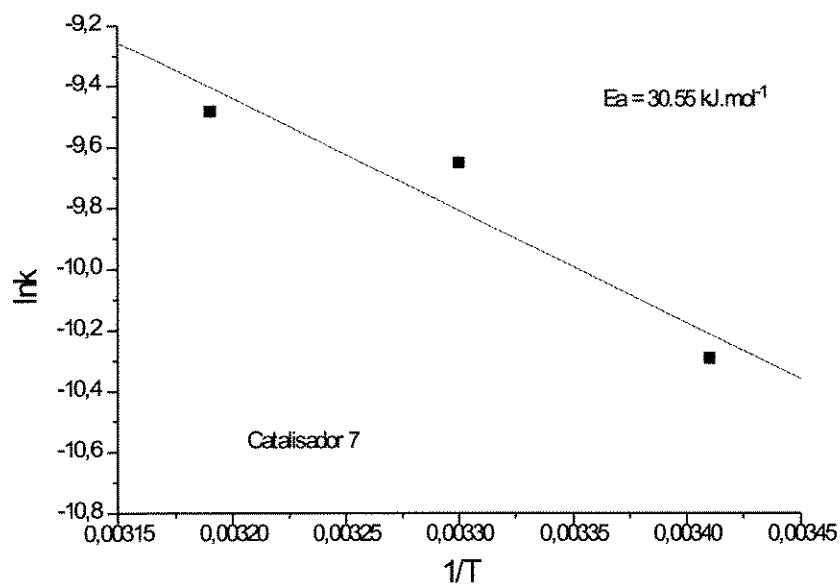


Figura 99: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

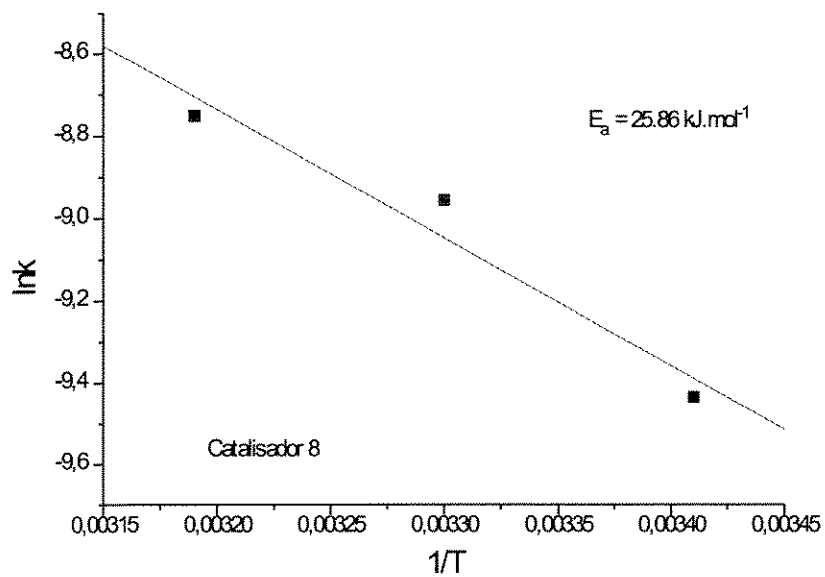


Figura 100: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

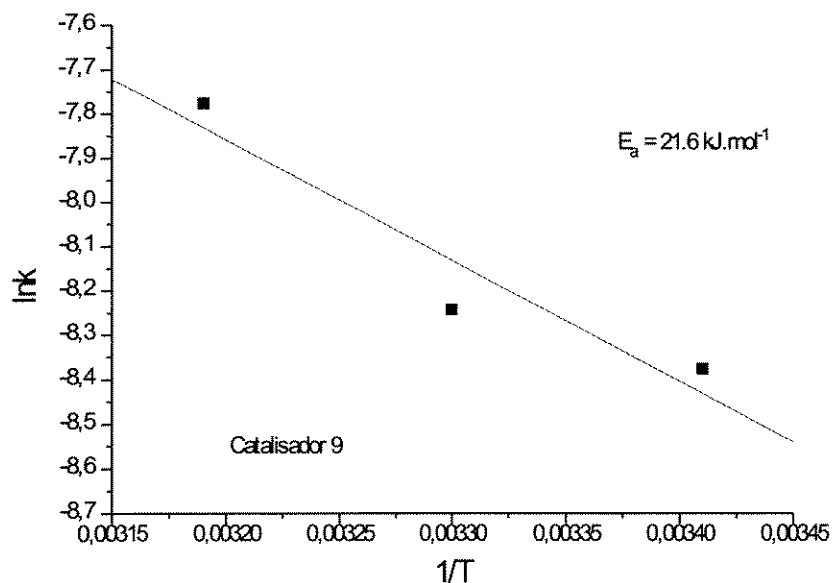


Figura 101: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

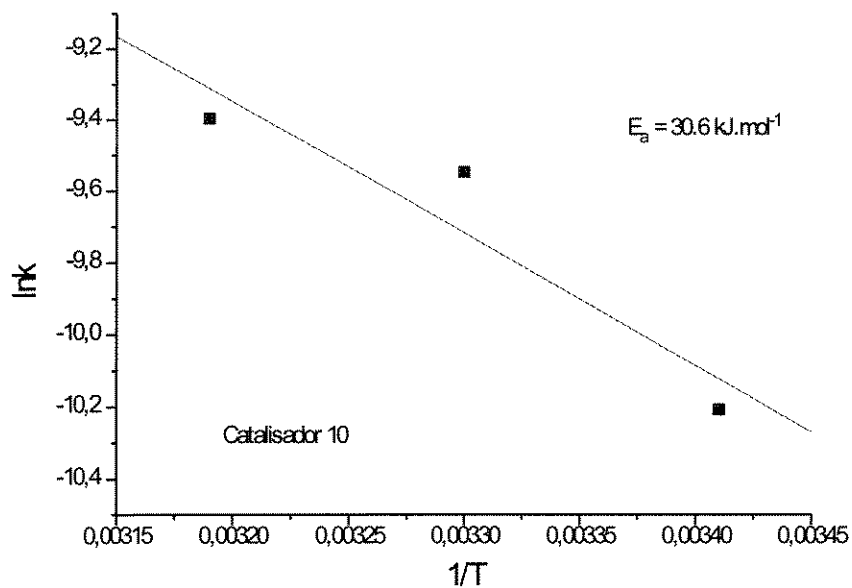


Figura 102: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

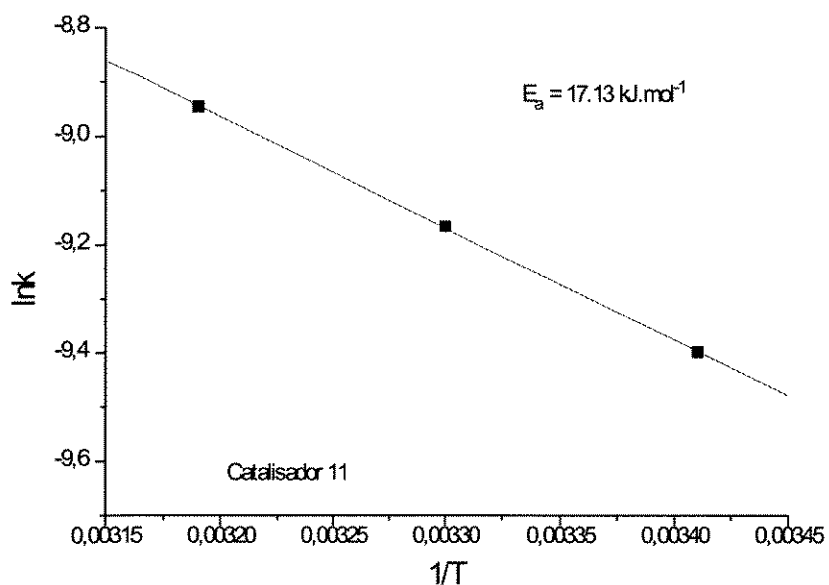


Figura 103: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

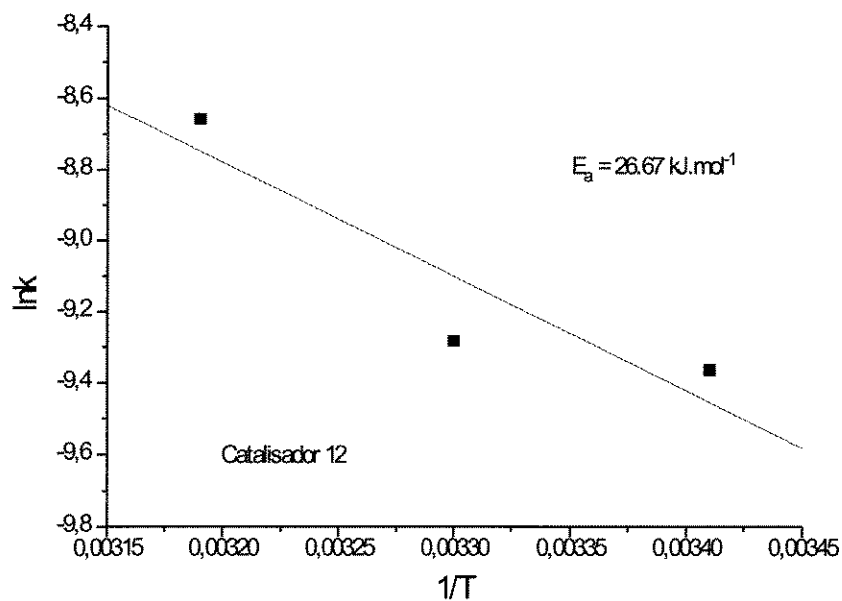


Figura 104: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

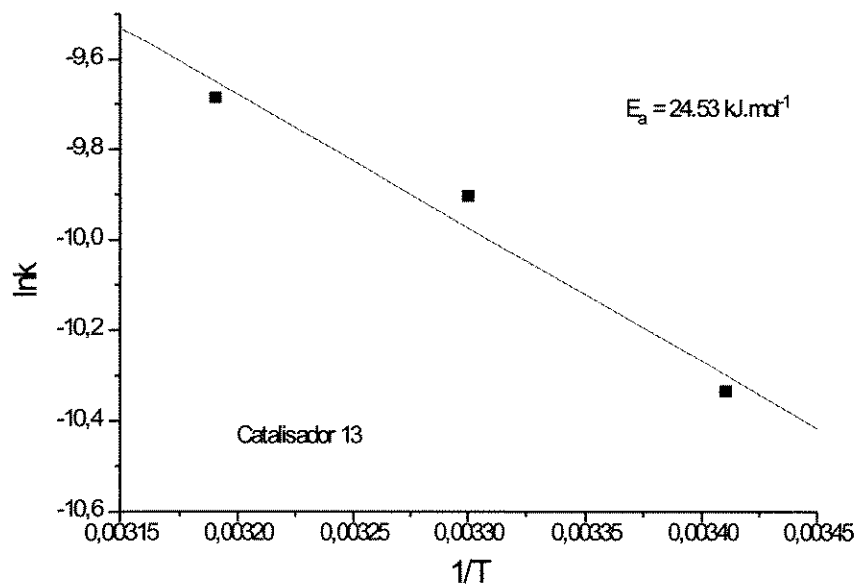


Figura 105: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

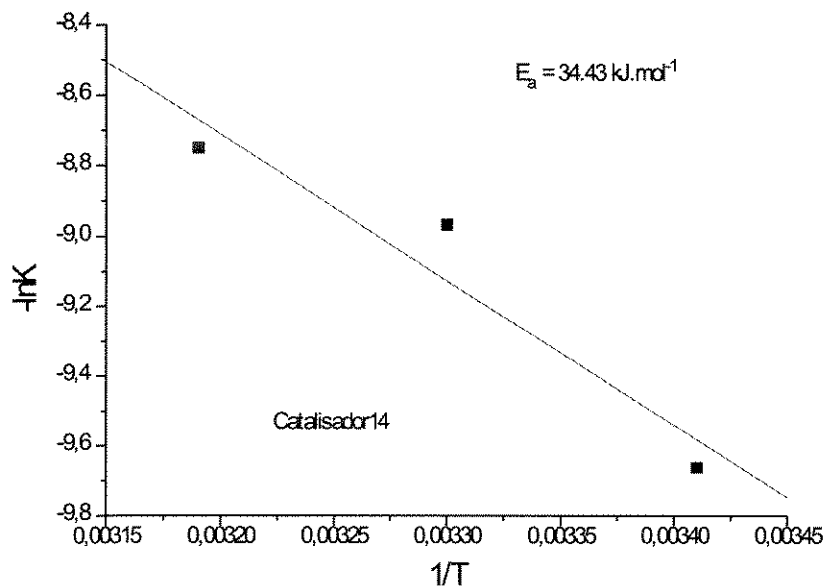


Figura 106: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

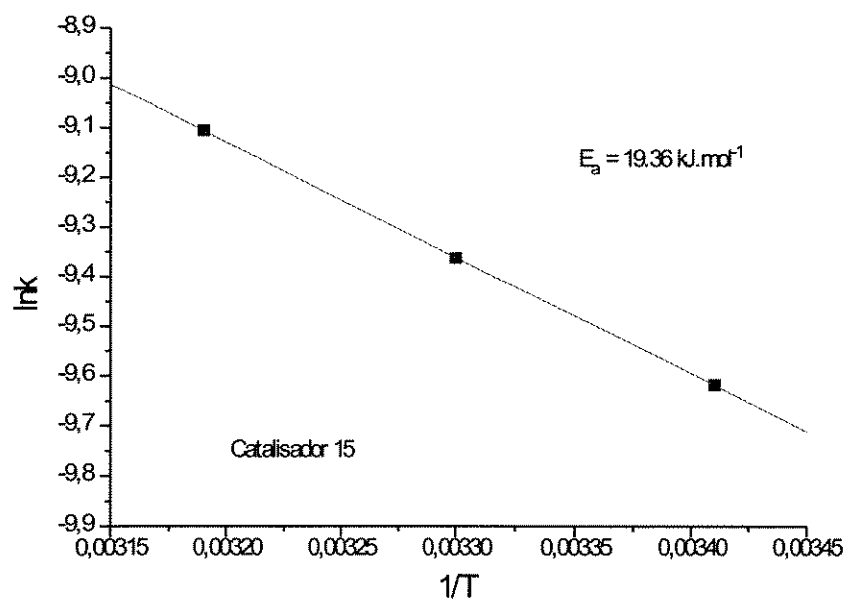


Figura 107: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

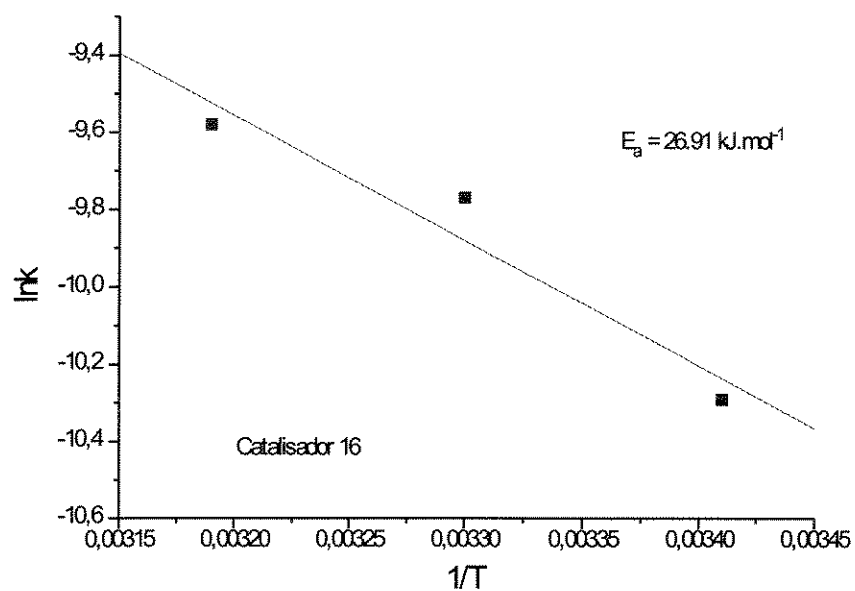


Figura 108: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

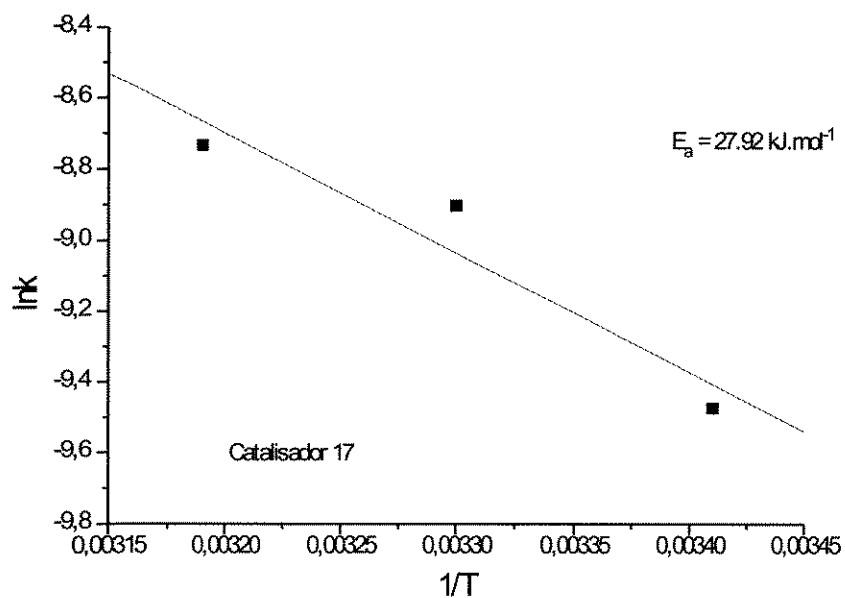


Figura 109: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

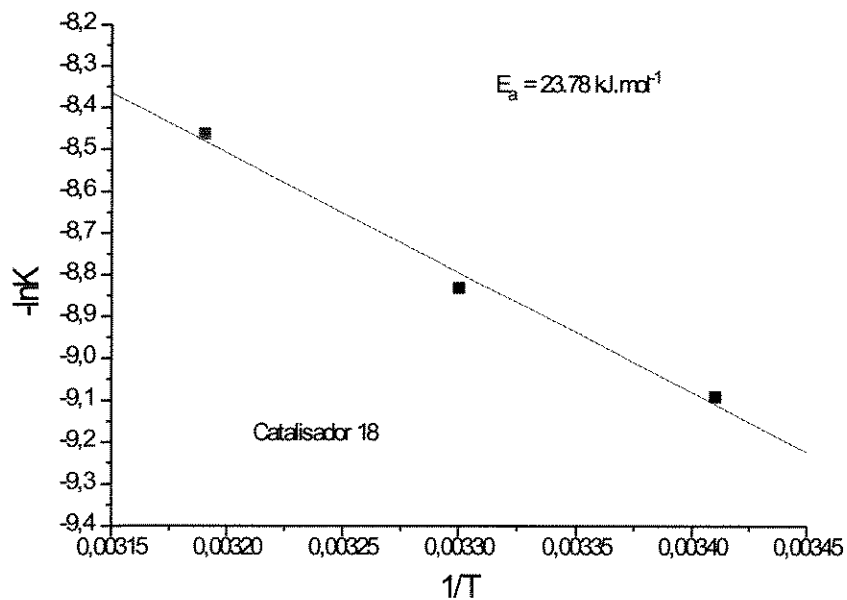


Figura 110: Influência da temperatura na reação de acordo com a lei de Arrhenius.

9.4 Anexo 4 - Isotermas de Quimissorção de O_2 e Titulação com H_2

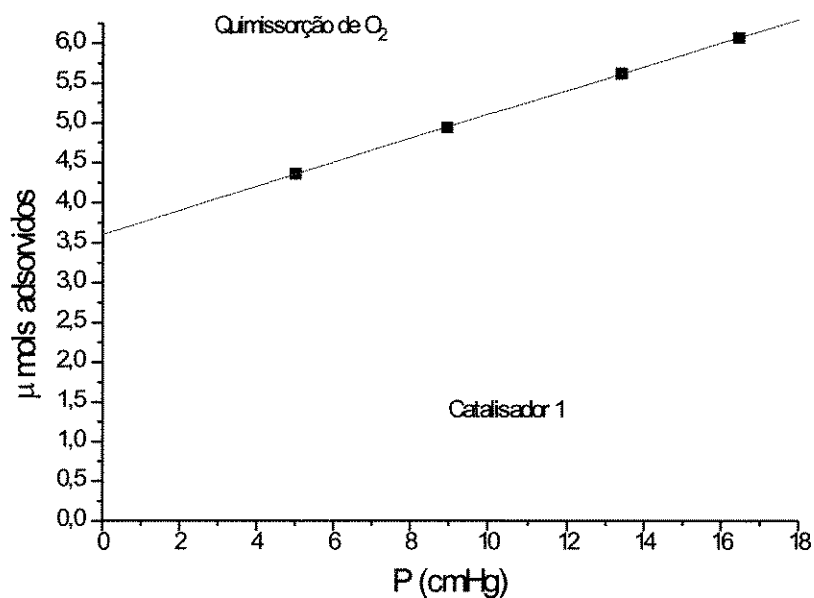


Figura 111: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

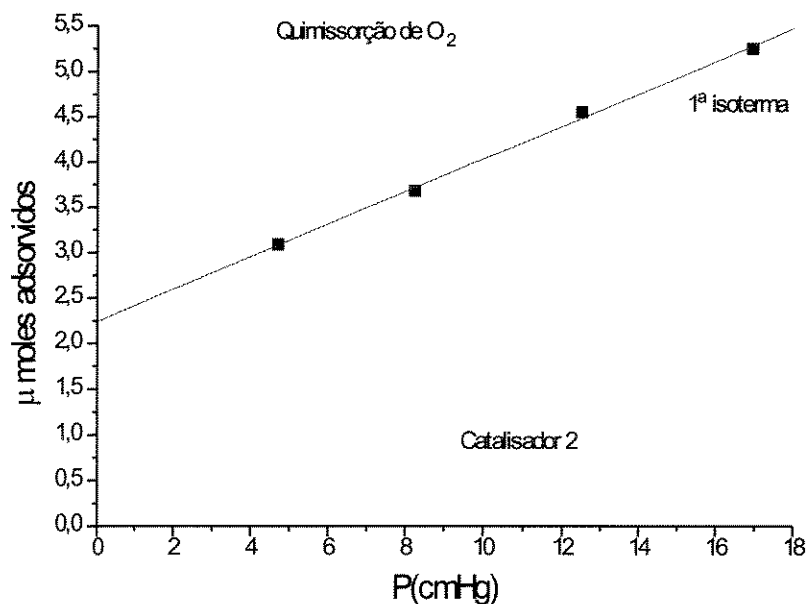


Figura 112: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

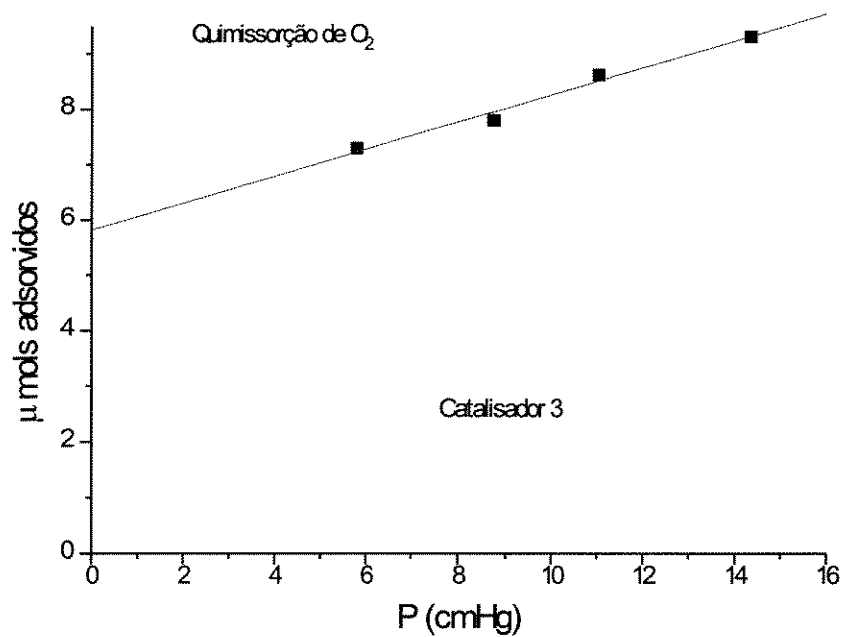


Figura 113: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

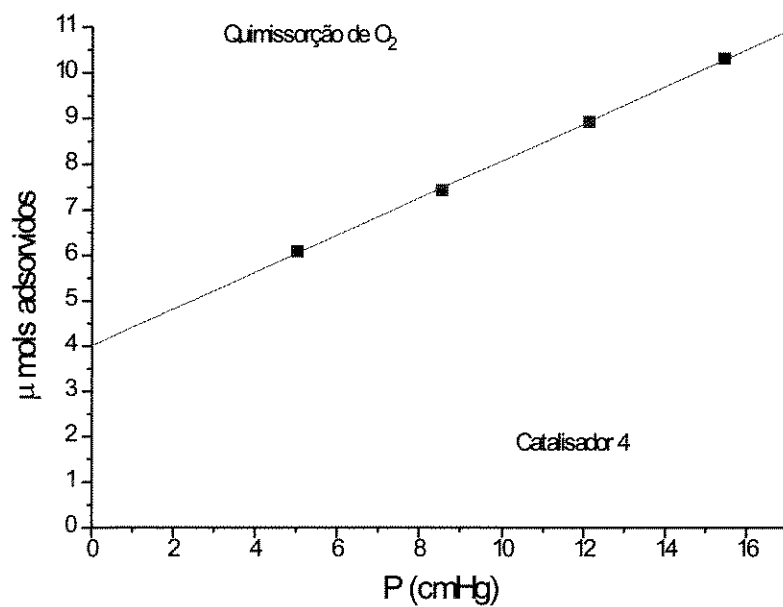


Figura 114: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

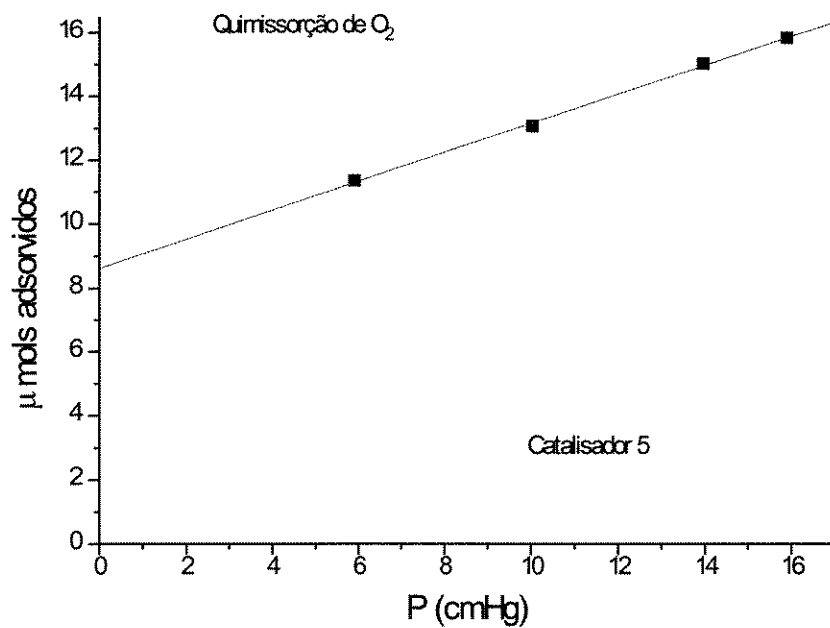


Figura 115: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

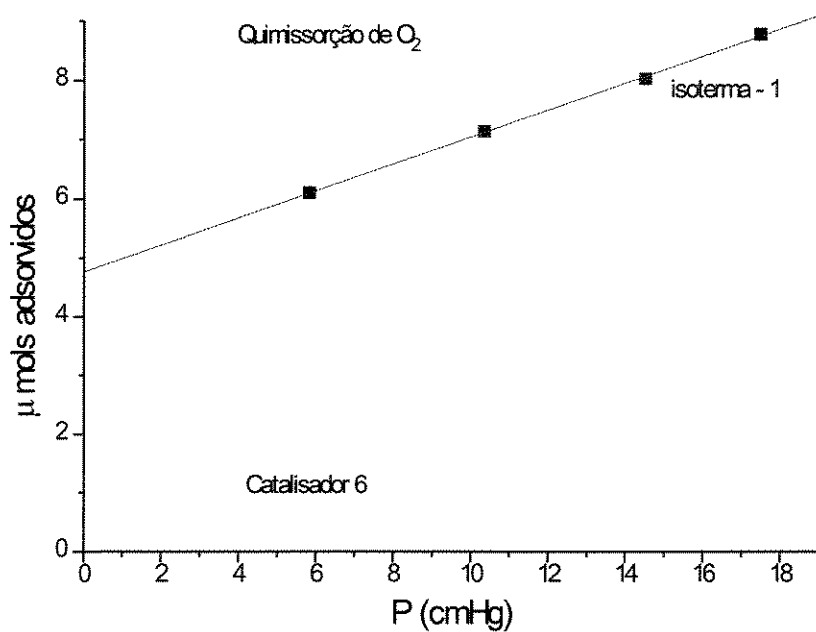


Figura 116: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

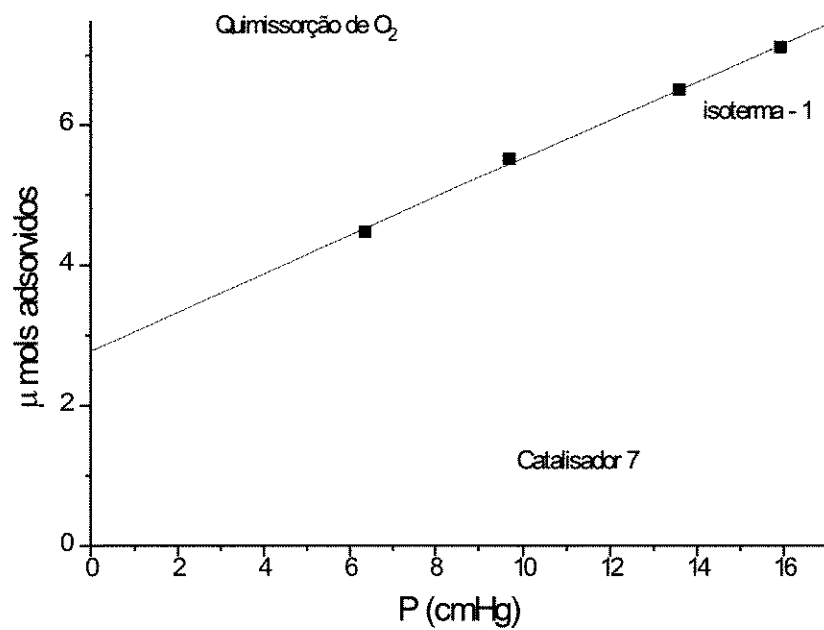


Figura 117: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

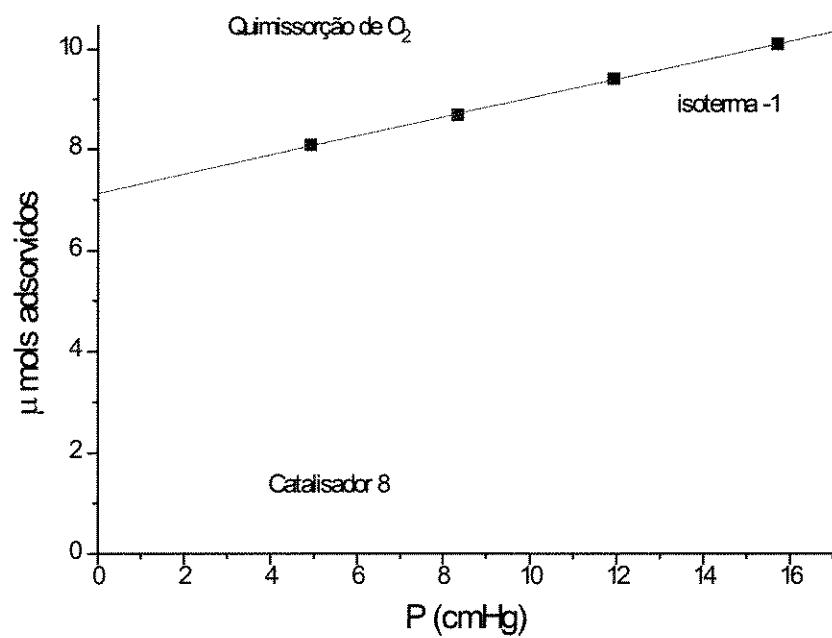


Figura 118: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

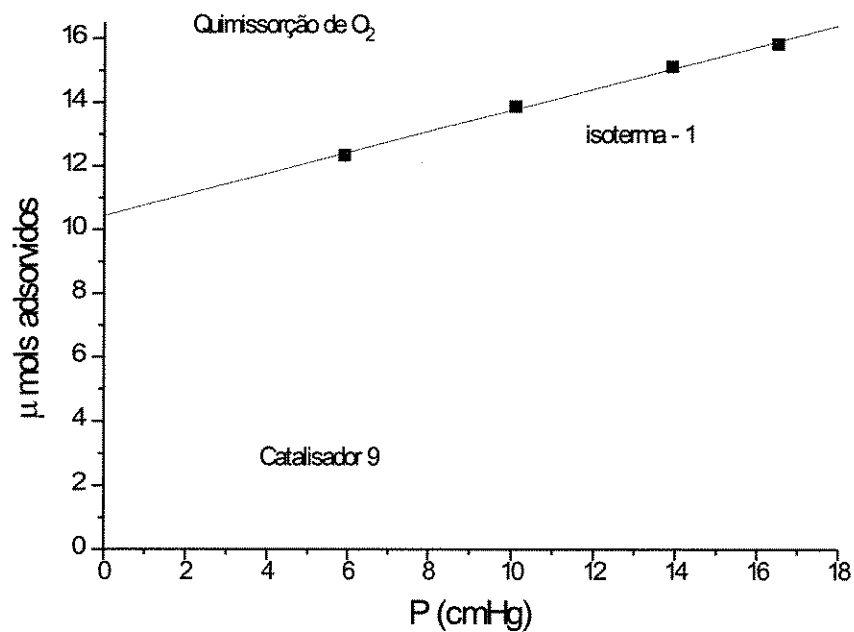


Figura 119: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

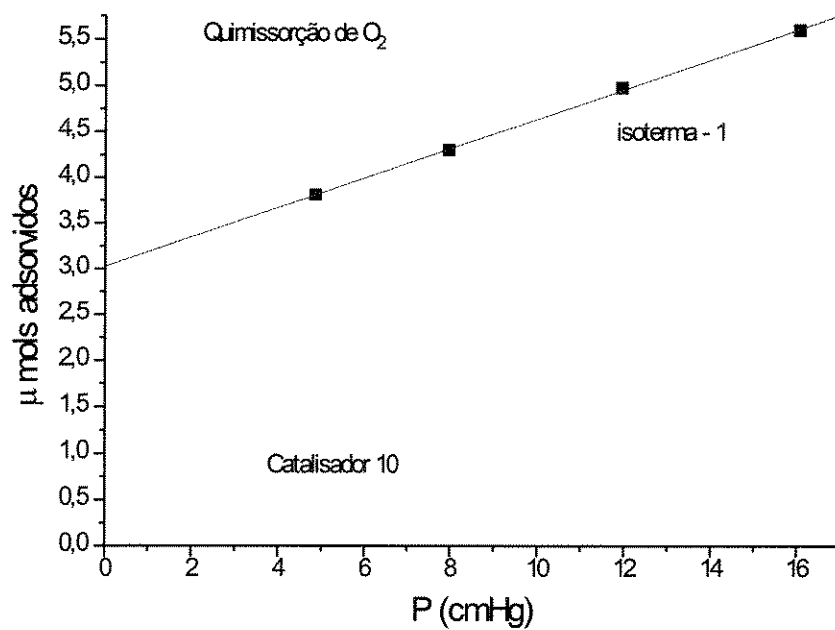


Figura 120: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

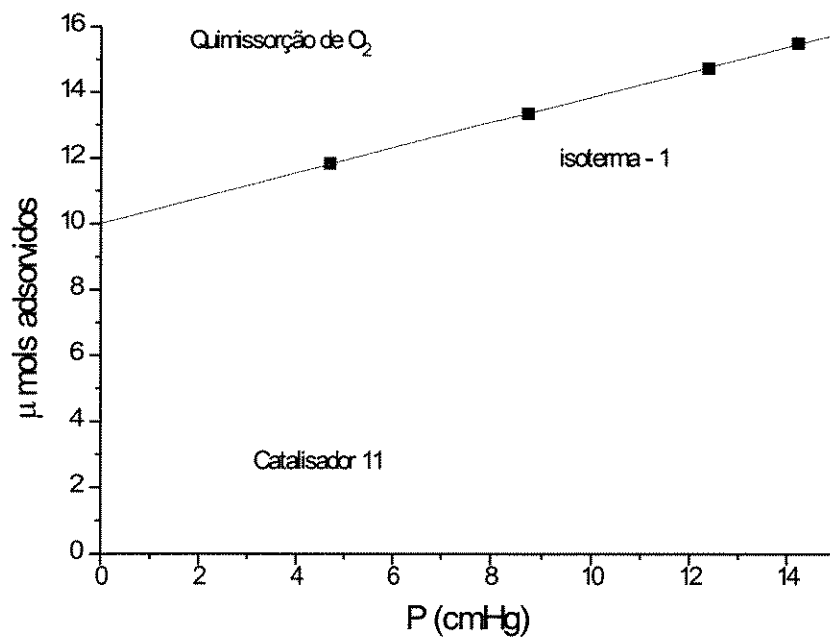


Figura 121: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

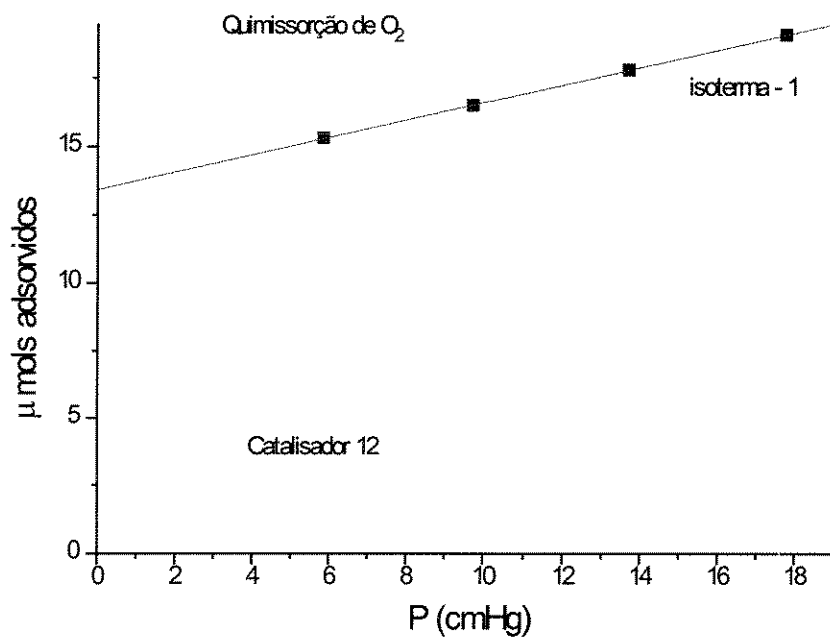


Figura 122: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

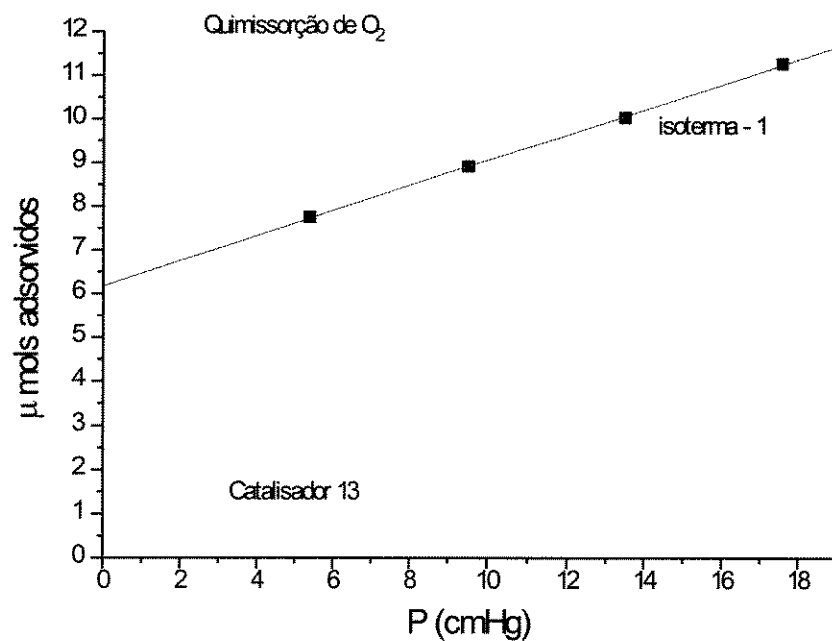


Figura 123: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

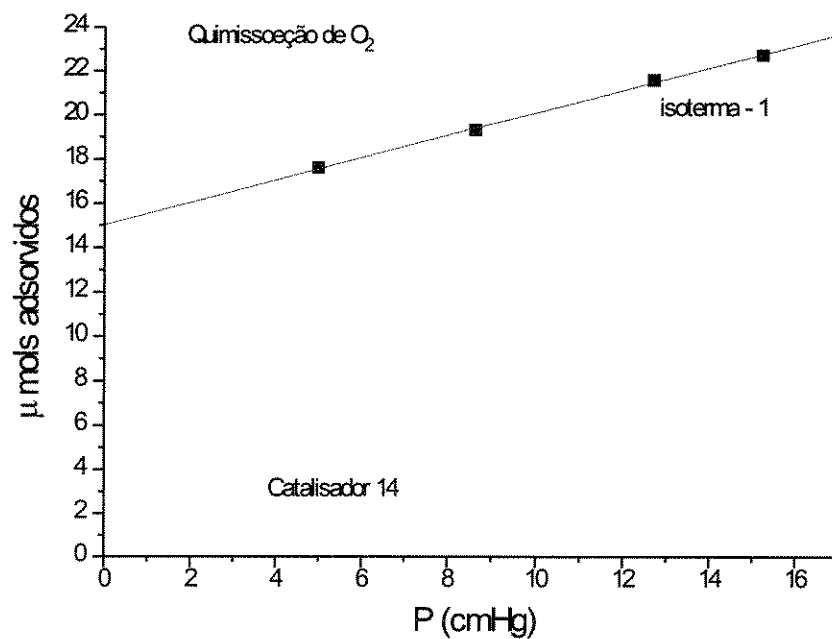


Figura 124: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

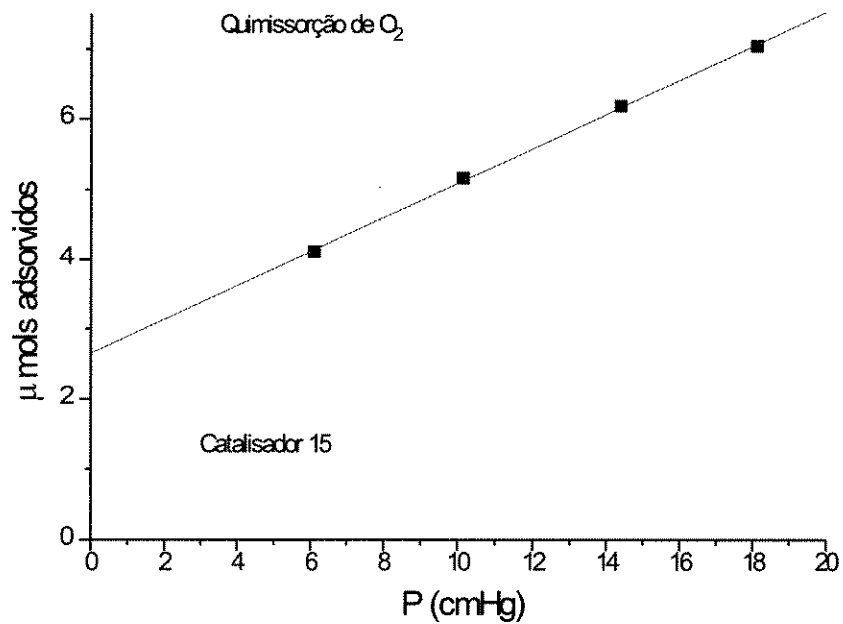


Figura 125: Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

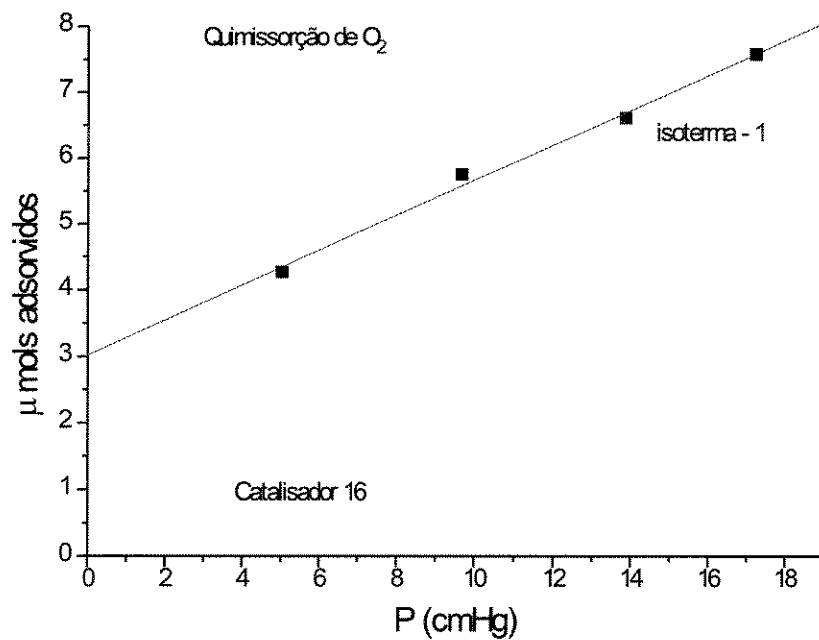


Figura 126 Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

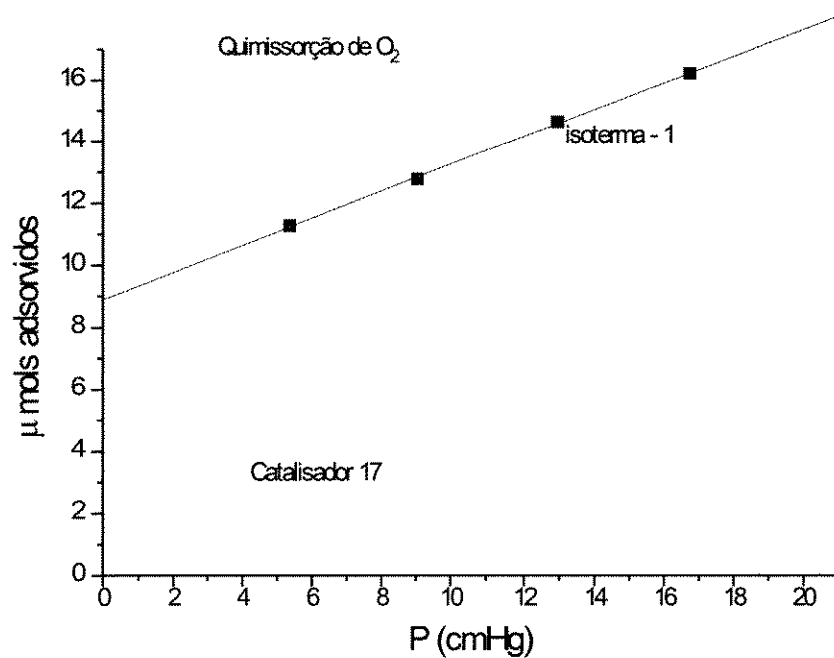


Figura 127 Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

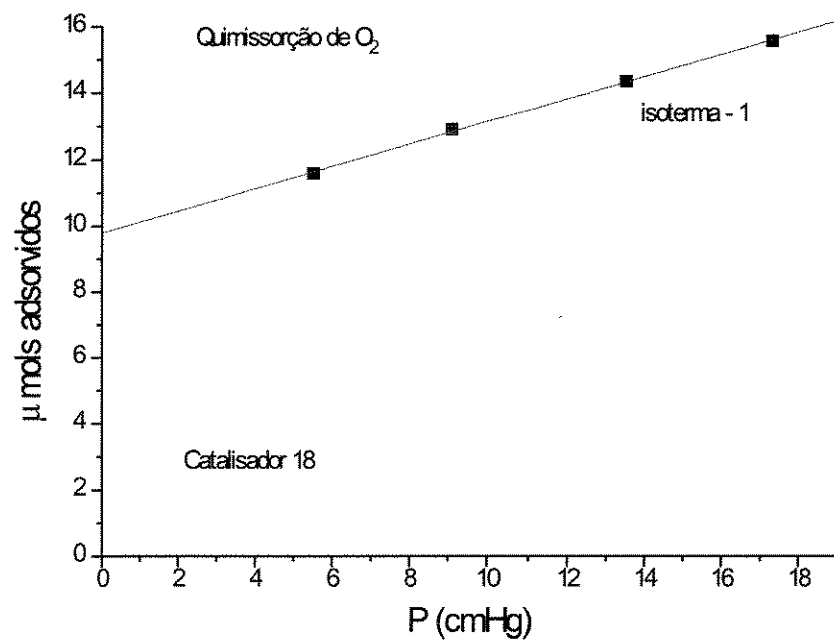


Figura 128 Isoterma de Quimissorção de Oxigênio

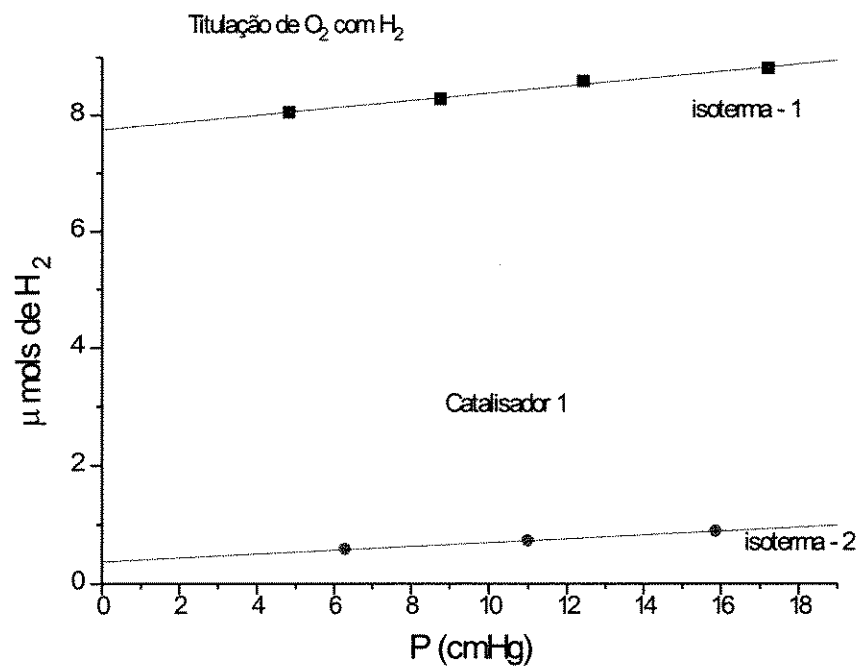


Figura 129 Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

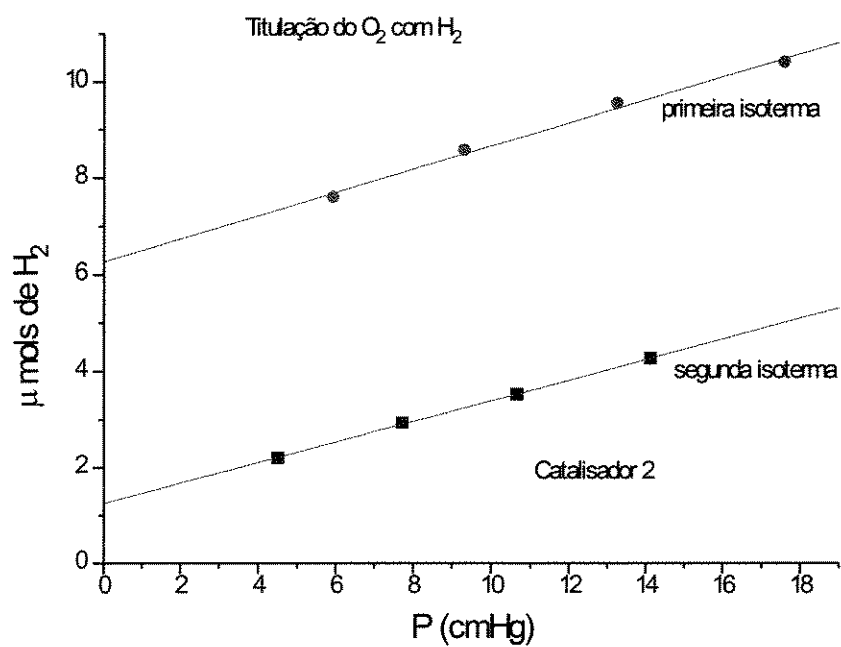


Figura 130 Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

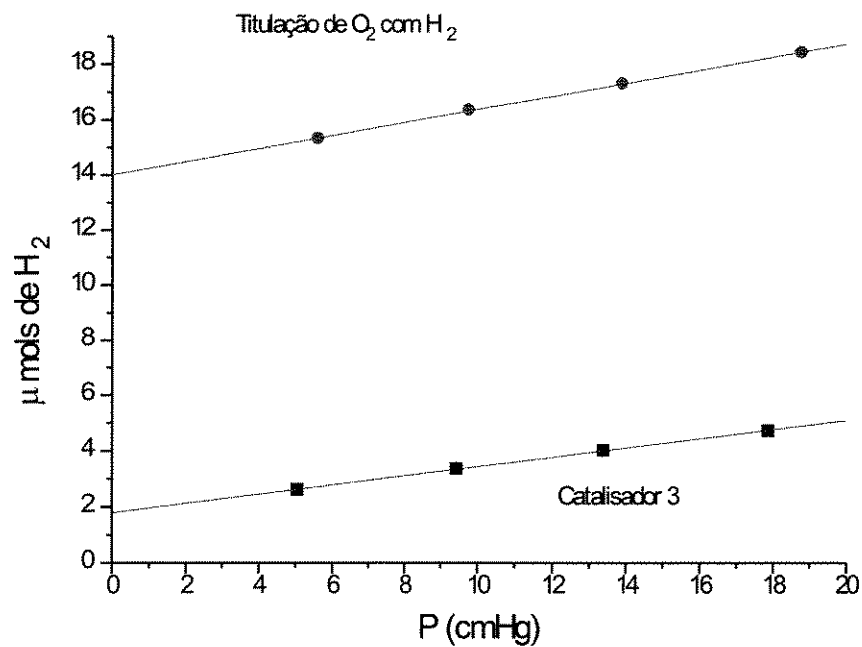


Figura 131 Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

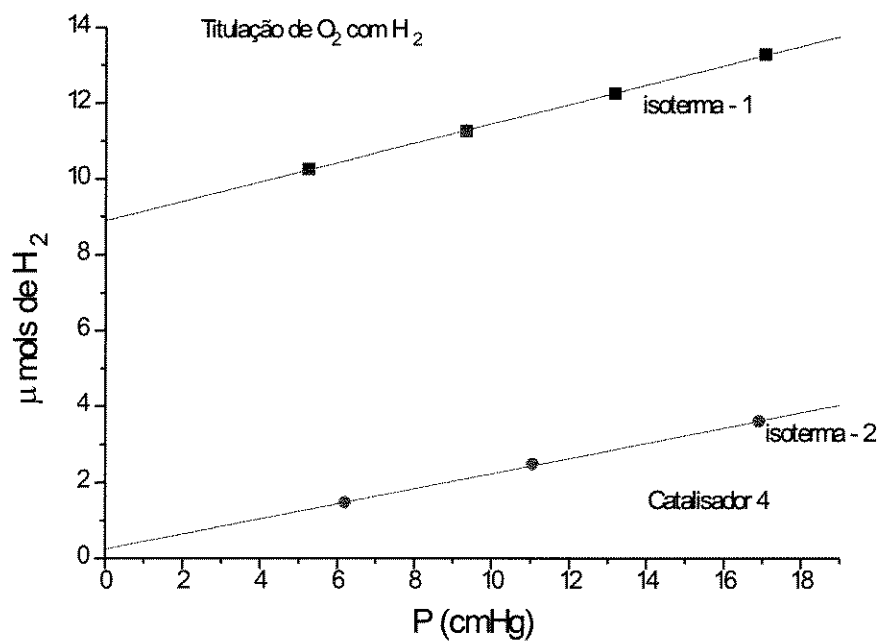


Figura 132 Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

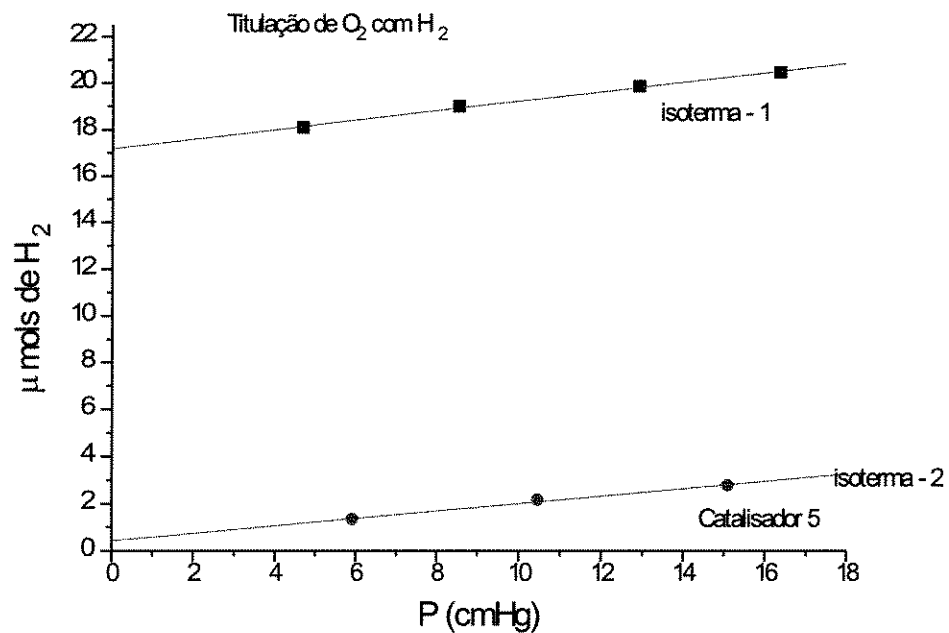


Figura 133 Isotermas de Titulação de O₂ com H₂

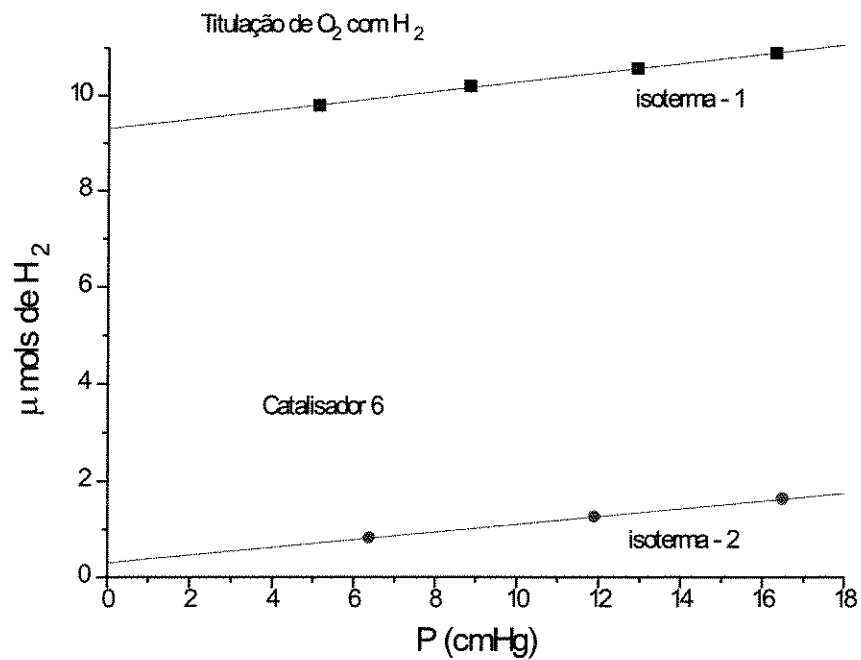


Figura 134 Isotermas de Titulação de O₂ com H₂

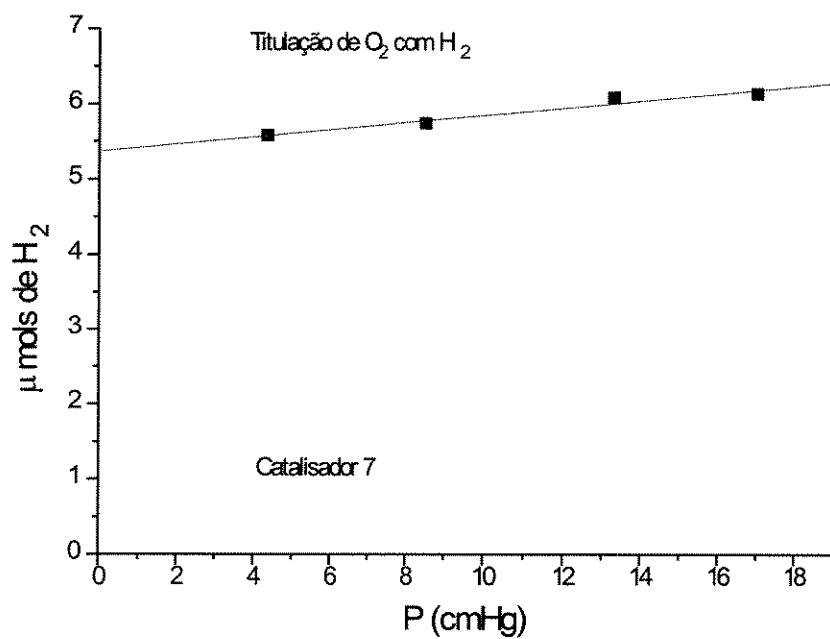


Figura 135: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

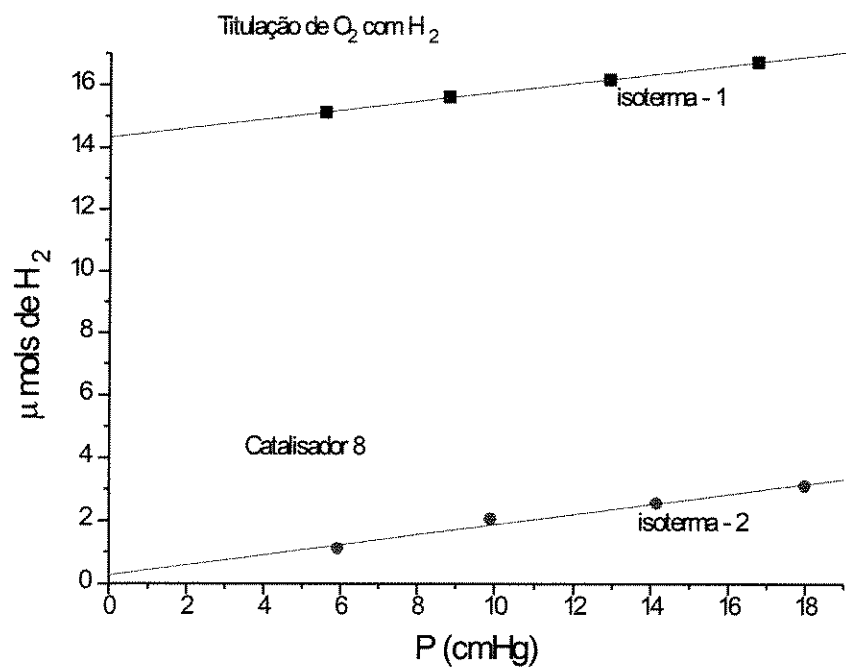


Figura 136: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

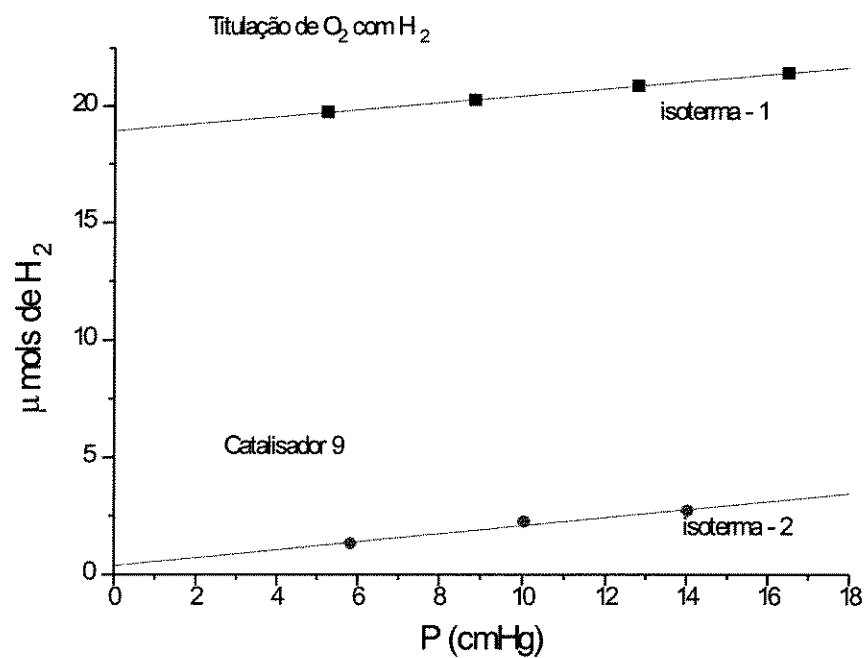


Figura 137: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

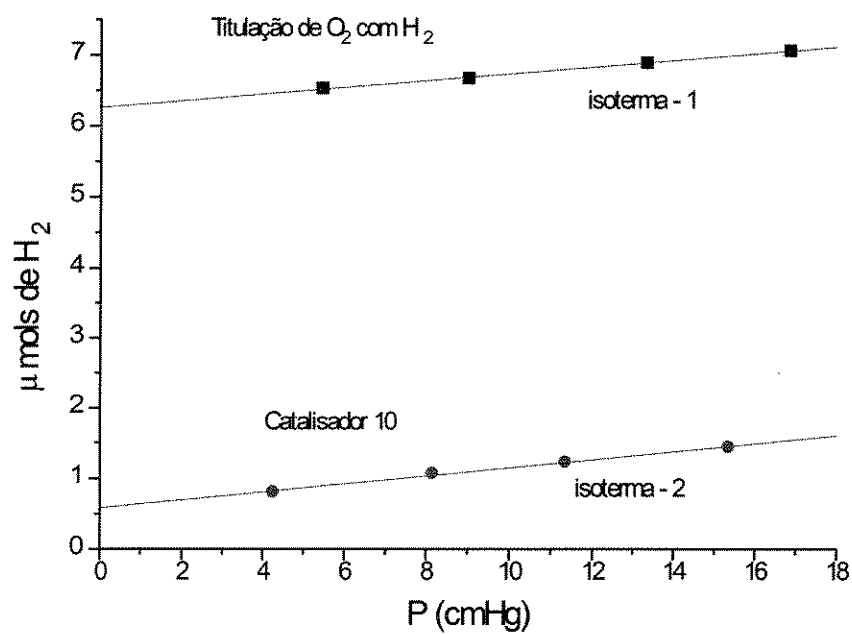


Figura 138: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

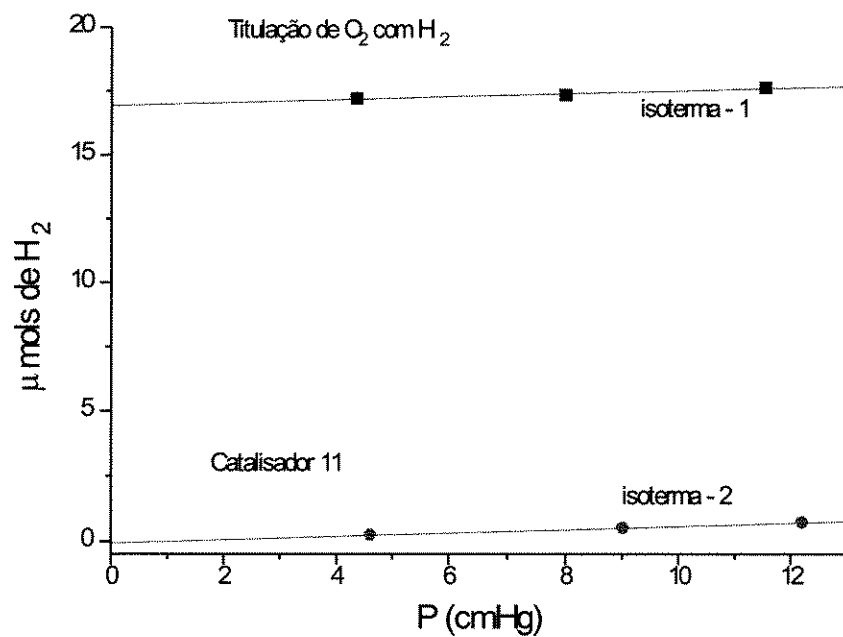


Figura 139: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

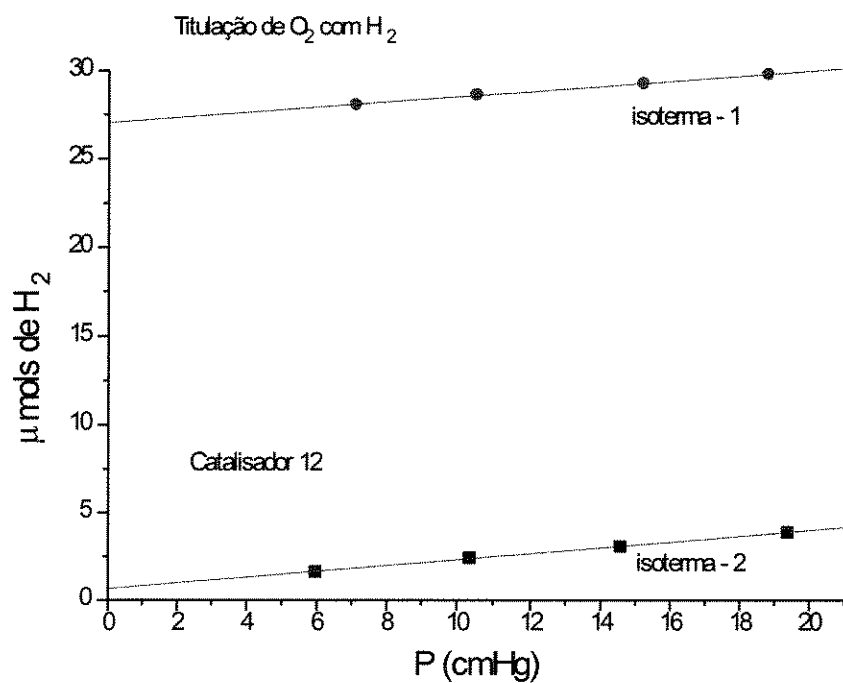


Figura 140: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

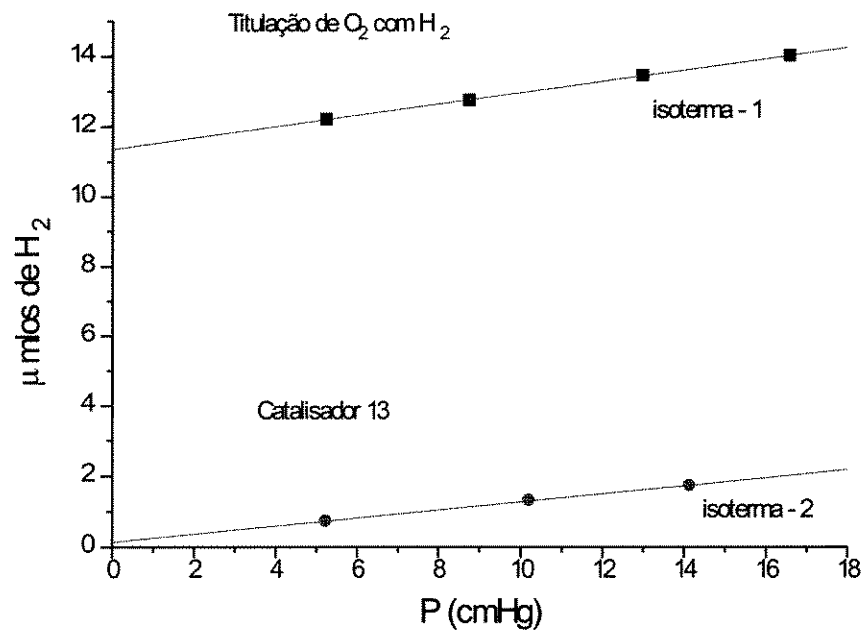


Figura 141: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

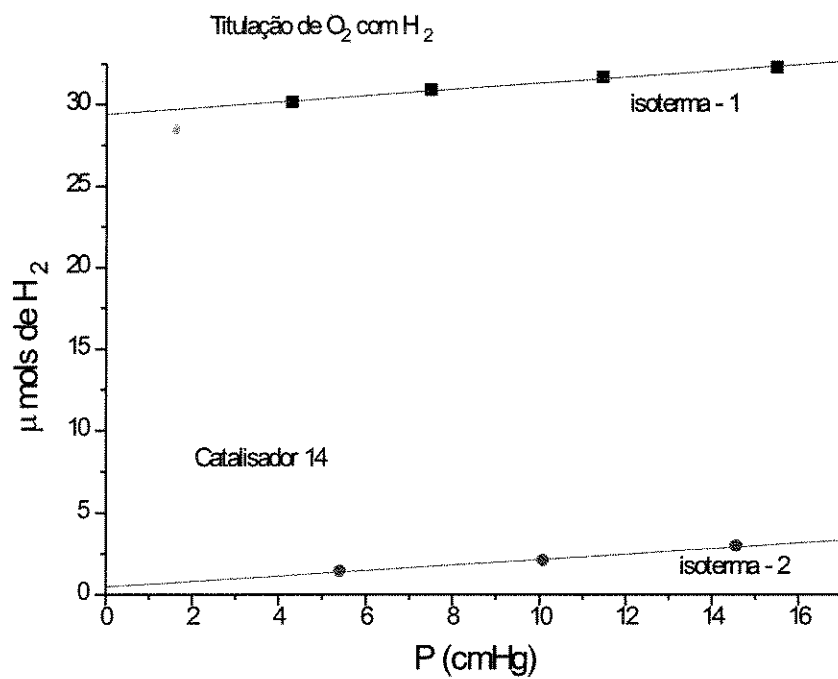


Figura 142: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

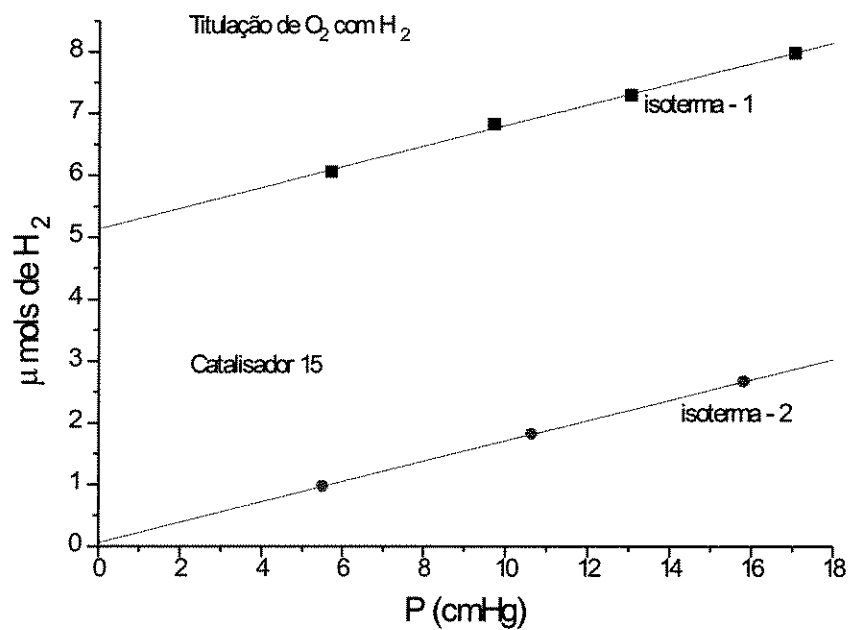


Figura 143: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

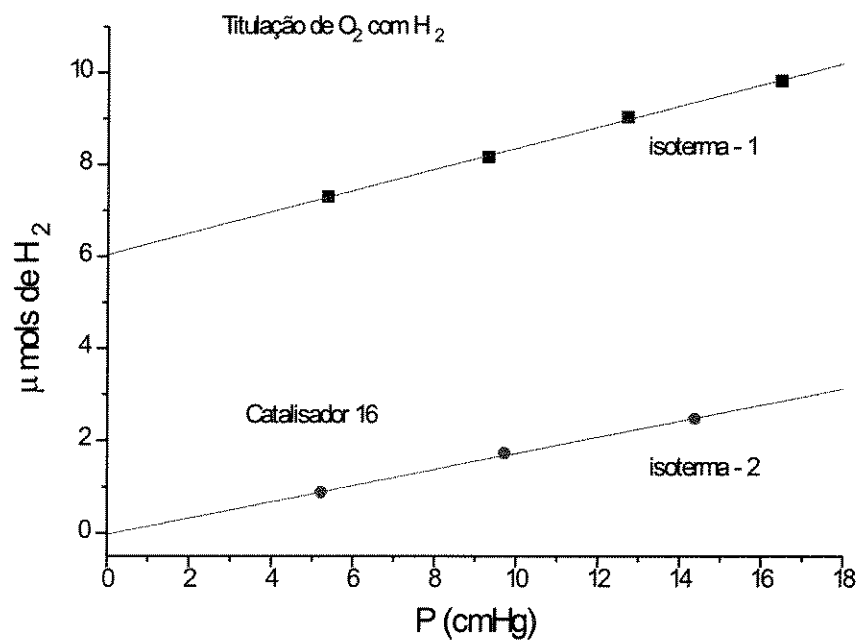


Figura 144: Isotermas de Titulação de O_2 com H_2

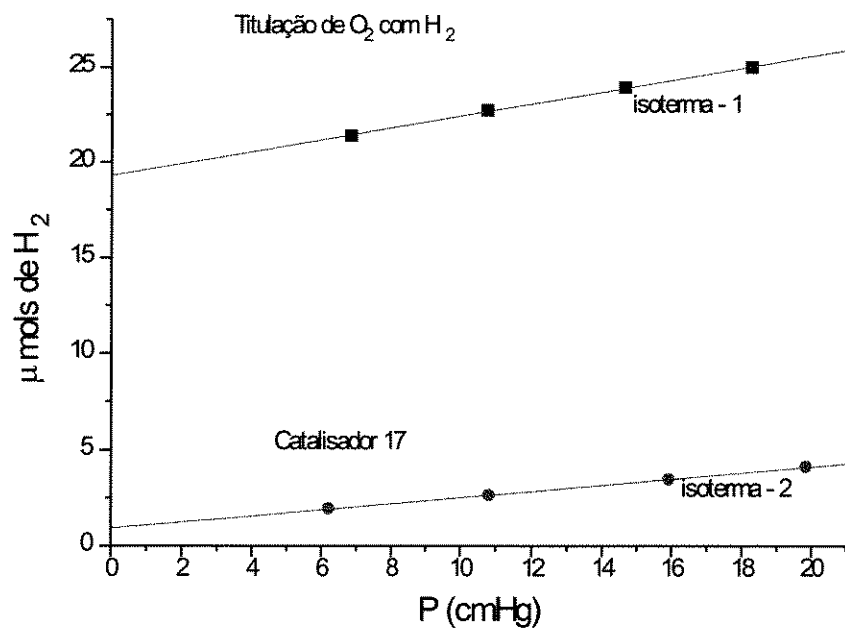


Figura 145: Isotermas de Titulação de O₂ com H₂

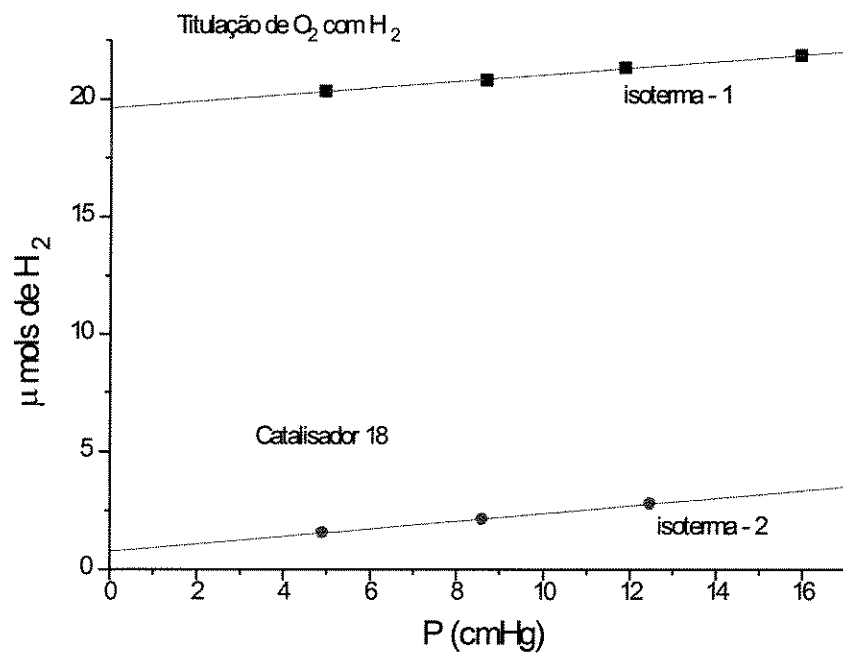


Figura 146: Isotermas de Titulação de O₂ com H₂