



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



PEDRO FERNANDES DE MELO SOARES

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE REDUÇÃO A
TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) PARA CATALISADORES DO TIPO
METAL-SUPORTADO**

Maceió-AL

2020

PEDRO FERNANDES DE MELO SOARES

**AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE REDUÇÃO A
TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) PARA CATALISADORES DO TIPO
METAL-SUPORTADO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Alagoas como requisito para a obtenção
do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Osimar
Sousa da Silva.

Maceió-AL

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

- S676a Soares, Pedro Fernandes de Melo.
Avaliação dos parâmetros da técnica de Redução à Temperatura Programada (RTP) para catalisadores do tipo metal-suportado / Pedro Fernandes de Melo Soares. – 2020.
35 f. il. : figs. ; tabs. color.
- Orientador: Antônio Osimar Sousa da Silva.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química)
– Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2020.
- Bibliografia: f. 32-35.
1. Redução à Temperatura Programada (RTP). 2. Catálise heterogênea.
3. Catalisadores metálicos suportados. I. Título.

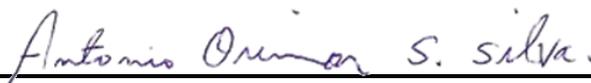
CDU: 544.478

Folha de Aprovação

PEDRO FERNANDES DE MELO SOARES

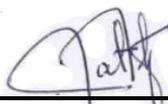
AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP) PARA CATALISADORES DO TIPO METAL-SUPORTADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à coordenação do curso de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Alagoas e aprovado em: 02 / 10 / 2020



Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva - CTEC (Orientador)

Banca Examinadora:



Maritza Montoya Urbina - CTEC (Examinador Interno)



Soraya Lira Alencar - CTEC (Examinador Interno)

(Suplente)

Agradecimentos

- A minha família, especialmente minha mãe pelo suporte, apoio, conforto e carinho.
- A minha namorada, Lais Milena, por todo o suporte e compreensão durante minha graduação.
- Aos colegas de laboratório, em especial: Breno Carlos, Raul César, David Clebson e Ivo da Silva pela amizade e apoio durante todas as atividades laboratoriais.
- Ao Prof. Antonio Osimar Sousa da Silva, pela orientação, apoio e amizade durante o desenvolvimento não só deste trabalho, mas ao longo de toda a minha trajetória acadêmica.
- As professoras Soraya Lira e Maritza Montoya por toda ajuda, apoio e conhecimentos passados durante minha graduação.
- A todos os colegas do Laboratório de Síntese de Catalisadores (LsCat) que contribuíram de alguma forma para este trabalho

Resumo

Os métodos de monitoramento de uma reação com a temperatura programada formam uma classe de técnicas em que pode ser observado o comportamento reacional do catalisador enquanto a temperatura é aumentada linearmente no tempo. A redução programada por temperatura (RTP) tem sido usada para obter informações qualitativas sobre a redutibilidade de espécies oxidadas, como óxidos metálicos dispersos em um suporte. Na área da catálise, uma das principais aplicações da técnica TPR consiste em monitorar o consumo de hidrogênio presente em uma corrente gasosa, que passa por um catalisador sólido, submetido a um aumento linear de temperatura. Esta técnica vem sendo empregada por ter diversas aplicações, dentre elas: permitir determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos, revelar as possíveis interações existentes entre o metal-suporte. Esta interação é geralmente observada em catalisadores nos quais o metal está presente em baixas concentrações e com alta dispersão. Diversos parâmetros afetam as medidas de redução a temperatura programada, com destaque para vazão e concentração do gás passando no reator, taxa de aquecimento, massa de amostra e quantidade de metal redutível. O controle destes parâmetros permite se obter perfis reproduzíveis e adequados ao tratamento quantitativo. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar os valores ideais das principais variáveis experimentais associadas as técnicas de RTP. Por isso, torna-se evidente que a caracterização de catalisadores pelas técnicas de RTP é fácil de ser realizada do ponto de vista experimental, mas requer uma otimização de diversas variáveis experimentais. O controle destes parâmetros permite se obter perfis reproduzíveis e adequados ao tratamento quantitativo. Portanto, o objetivo desse trabalho é avaliar os valores ideais das principais variáveis experimentais associadas as técnicas de RTP empregando para isto catalisadores modelos do tipo metal-suportado.

Palavras-Chave: Catálise heterogênea, redução a temperatura programada, TPR.

Abstract

The methods of monitoring a reaction with the programmed temperature form a class of techniques in which the reaction behavior of the catalyst can be observed while the temperature is linearly increased over time. Temperature programmed reduction (TPR) has been used to obtain qualitative information on the reducibility of oxidized species, such as metal oxides dispersed in a support. In the area of catalysis, one of the main applications of the TPR technique is to monitor the consumption of hydrogen present in a gas stream, which passes through a solid catalyst, subjected to a linear increase in temperature. This technique has been used for having several applications, among them: to determine the temperature range in which the reduction of metallic precursors and metallic sites occurs, to reveal the possible interactions between the metal-support. This interaction is generally observed in catalysts in which the metal is present in low concentrations and with high dispersion. Several parameters affect the programmed temperature reduction measures, with emphasis on flow and concentration of gas passing through the reactor, heating rate, sample mass and amount of reducible metal. The control of these parameters allows to obtain reproducible profiles and adequate to the quantitative treatment. Therefore, the objective of this work is to evaluate the ideal values of the main experimental variables associated with TPR techniques. Therefore, it becomes evident that the characterization of catalysts by TPR techniques is easy to be carried out from an experimental point of view, but requires an optimization of several experimental variables. The control of these parameters allows to obtain reproducible profiles and adequate to the quantitative treatment. Therefore, the objective of this work is to evaluate the ideal values of the main experimental variables associated with TPR techniques, using catalysts of the metal-supported type.

Keywords: Heterogeneous catalysis, temperature programmed reduction, TPR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfis de redução para diferentes massas de amostra.....	23
Figura 2 - Injeção de argônio puro no aparelho de reação.....	25
Figura 3 - Perfis de redução para diferentes vazões de gás.....	26
Figura 4 - Perfis de redução para diferentes taxas de aquecimento.....	27
Figura 5 - Análise termogravimétrica da Sílica Gel 60.....	28
Figura 6 - Difractogramas de raios-x das amostras feitos antes e após a impregnação com nitrato de cobre.....	29
Figura 7 - Perfis de redução das amostras com 5 e 10% de cobre.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela dos valores dos parâmetros de RTP.....	21
Tabela 2 - Tabela de calibração com CuO.....	24
Tabela 3 - Dados obtidos na calibração com Argônio.....	25

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 Gerais.....	13
2.2 Específicos.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Catalisadores	14
3.2 Catalisadores do tipo metal-suportado	16
3.3 Redução à Temperatura Programada	17
4 METODOLOGIA	20
4.1 Impregnação dos catalisadores de Sílica com Cu	20
4.2 Caracterização dos Catalisadores.....	20
4.3 Medidas de Redução a Temperatura Programada	20
4.3.1 Massa de amostra	21
4.3.2 Vazão do gás de redução	21
4.3.3 Taxa de aquecimento.....	21
4.3.4 Teor de metais.....	21
4.4 Calibração do detector de TCD com CuO.....	22
4.5 Calibração do detector de TCD com Argônio puro	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
6 CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

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

A catálise provocou uma revolução na indústria, que começou em 1930 com substituição do carvão pelo petróleo, e atualmente é responsável por cerca de 85% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias. A nível nacional, cada vez mais, vem mostrando sua importância, não só na área petroquímica, como também na indústria do refino de petróleo e álcool (DUPONT, 2002).

Inicialmente o preparo de catalisadores era tido como uma alquimia, mas, atualmente essa ciência resulta da junção de conhecimentos em diversas áreas, principalmente física, matemática, materiais e química. Sendo, hoje, uma área extremamente importante, e, principalmente, em expansão, logo, pode-se ampliar o termo catalisador para material catalítico, uma vez que seu uso agora não se restringe somente à catálise, mas, em outras áreas como: sensores de gases, equipamentos eletrônicos, adsorventes, meio ambiente e outras (RUSSEL, 1994).

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma fase única, gasosa ou líquida, os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase distinta. A catálise heterogênea, também chamada de catálise de contato, implica em uma transformação química onde o catalisador, quase sempre um sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes (CHOPEY, 1999). Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser

regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação (MOTA, 1995).

Os catalisadores sólidos podem ser classificados como catalisadores mássicos ou suportados. Os primeiros são um aglomerado formado de grãos da fase ativa pura ou quase pura onde as composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou, pelo menos, tem natureza química semelhante e toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Já os catalisadores suportados, são aqueles onde a natureza da superfície das partículas contendo a fase ativa é quimicamente diferente do interior. Tal interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada (MANUAL DE CATÁLISE, 1984).

Os catalisadores suportados possuem maior emprego industrial, sendo utilizados para promover uma grande variedade de reações. O uso de um suporte para a fase ativa metálica, a qual na maioria das vezes é de elevado valor comercial, confere ao catalisador porosidade, maior resistência mecânica e proporciona uma maior distribuição do componente ativo possibilitando a obtenção de área superficial ativa mais elevada. O tamanho das partículas do metal e sua localização no suporte (superfície externa ou interior de poros) afetam as propriedades e as performances do catalisador, onde um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em maior atividade catalítica. Se o suporte for inativo do ponto de vista catalítico, o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional (MANUAL DE CATÁLISE, 1984).

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

proporcional ao número de sítios catalíticos e é proporcional à área metálica presente na superfície do catalisador (SILVA, 1999).

A redução programada por temperatura (RTP) tem sido usada para obter informações qualitativas sobre a redutibilidade de espécies oxidadas, como óxidos metálicos dispersos em um suporte (GENTRY, HURST, JONES, 1979). Especificamente, esta técnica é capaz de medir as temperaturas nas quais metais e/ou suportes são reduzidos em um catalisador. Após a calcinação, um catalisador é colocado em um reator sob fluxo de H_2 puro (ou uma mistura com um gás inerte como Ar ou N_2) e aquecido a uma taxa constante (rampa programada de aquecimento). À medida que a temperatura aumenta, a fase metálica do catalisador é reduzida pelo H_2 e o oxigênio é removido do catalisador na forma de água. Com um detector de condutividade térmica (TCD) conectado ao fluxo de efluente do reator é possível medir o consumo de hidrogênio pela redução do catalisador, mas antes é preciso remover a água produzida pela reação do H_2 com os óxidos redutíveis, já que este composto tem uma condutividade térmica similar ao hidrogênio (YU, POROSOF, CHEN, 2012).

Os parâmetros de RTP, a temperatura de redução máxima e o consumo total de H_2 , podem sofrer alterações devido a diversas variáveis de operação, incluindo o tamanho das partículas analisadas, a velocidade em que a amostra é aquecida, a concentração do gás redutor e a velocidade de fluxo do equipamento. Devido a esses fatores, ao analisar diversos catalisadores, é importante limitar a influência dessas variáveis para que seja possível comparar os resultados, e isso é obtido através da padronização das análises realizadas. Apesar da grande importância da interpretação dos perfis de redução em relação às variáveis operacionais, poucos são os trabalhos na literatura que lidam com a influência das condições experimentais nos perfis de redução (FORNI, VATTI, ORTOLEVA, 1995).

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Analisar a influência dos parâmetros de análise da técnica de Redução à Temperatura Programada e desenvolver metodologias de caracterização para catalizadores do tipo metal-suportado.

2.2 Específicos

- Síntese das amostras de catalisadores do tipo metal-suportado, contendo 5 e 10% em massa de Cu sobre uma sílica gel comercial;
- Caracterizar os catalisadores por difração de raios X e termogravimetria;
- Compreender os fundamentos da técnica de redução a temperatura programada (RTP);
- Avaliar o papel dos parâmetros de análises: vazão de gás de reação (mistura H_2/Ar), taxa de aquecimento, massa de amostra e teor de metais sobre a forma dos perfis de redução;
- Identificar os valores ótimos dos parâmetros experimentais, de forma a se obter perfis de RTP que permitam estimar o grau de redução com exatidão e reprodutibilidade;
- Estabelecer uma metodologia de calibração do detector de RTP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que modificam a velocidade de uma reação. Esses participam do mecanismo da reação química fazendo com que a energia de ativação necessária seja reduzida e, conseqüentemente, a constante de velocidade aumentada (SILVA, NONO, RODRIGUES, 2008). Esses compostos não são consumidos durante as reações e deveriam ser encontrados sem nenhuma alteração nos finais destas, mas observações experimentais mostram que os catalisadores sofrem lentas transformações a cada utilização, o que acaba gerando uma redução na sua atividade catalítica (FADONI, LUCARELLI, 1999).

Os catalisadores podem ser, primeiramente, classificados em função de sua superfície em: catalisadores com e sem superfícies definidas. Catalisadores sem superfície definida são constituídos de um gás ou um líquido; catalisadores com superfície definida são sólidos, onde a natureza e o valor da área de superfície são propriedades importantes, são características fundamentais da sua atividade, como por exemplo, níquel, alumina e sílica-alumina. Existem diferentes reações químicas dos mais diversos processos industriais. Mas, de modo geral, os catalisadores podem ser classificados em dois tipos: os homogêneos e os heterogêneos, dependendo das fases envolvidas no processo (CIOLA, 1981).

Nas reações catalíticas heterogêneas, o catalisador, os reagentes e os produtos da reação estão em fases diferentes. Normalmente, ela é o resultado da transformação de moléculas na interface sólida, geralmente o catalisador e a fase gasosa ou líquida que são os reagentes e os produtos. Ela começa com a adsorção de uma molécula na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenômeno denominado de adsorção física ou de van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção (DELLANAY, 1984).

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Os valores das entalpias de quimissorção equivalem ao de uma reação química (10 a 100 Kcal/mol) e ocorrem em temperaturas maiores que o ponto de ebulição do gás adsorvido. Dependendo do tipo de gás e do tipo de metal a quimissorção pode ser: dissociativa, que pode ser exemplificada quando ocorre a adsorção da molécula de hidrogênio (H_2) sobre Pt resultando em

duas ligações Pt-H, associativa, que ocorre quando a molécula adsorvida mantém a sua integridade, como por exemplo, a adsorção de monóxido de carbono (CO) em platina, e corrosiva que ocorre quando o gás adsorvido reage com o metal, o que resulta na formação de uma camada que pode ou não ser restrita à superfície do metal, como por exemplo, o que ocorre na adsorção de oxigênio (O₂) em Cu, que, dependendo das condições do meio, pode formar óxido de Cobre (Cu₂O ou/e CuO) não superficiais, ou a passivação de carbetos e nitretos (BARRICHELO, FARO, 1995).

Industrialmente são comumente utilizados catalisadores heterogêneos, sendo estes, na maioria das vezes sólidos inorgânicos, pois a sua separação dos produtos é simples e, em muitos casos, podem ser facilmente regenerados e reutilizados. Na maioria dos casos, nos reatores de leito fixo ocorrem as reações gás-sólido, líquido-sólido, dependendo da reação e das condições dos reatores. As principais características dos catalisadores heterogêneos são a estabilidade térmica e altas atividades e seletividades. Porém, também possui algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador. Mas, mesmo com algumas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química (GUINET et al., 1996; MOTA, 1995; RAO et al., 1998).

Ao se desenvolver um catalisador já se tem em vista melhorar uma reação específica, com isso essa substância deve apresentar algumas propriedades principais, como: atividade, seletividade e estabilidade (OLIVEIRA, 2008). A atividade é uma característica que fará com que a velocidade da reação seja aumentada, ou seja, é gerada uma mesma quantidade de produtos em um menor período de tempo. A propriedade que favorece a formação de um determinado produto é a seletividade, sendo que esta característica também está associada à redução na formação de produtos secundários. A estabilidade está relacionada com a capacidade do catalisador em manter suas qualidades, ou seja, quanto tempo este poderá ser utilizado em processos industriais (FIERRO et al., 2005).

3.2 Catalisadores do tipo metal-suportado

Normalmente, os catalisadores são classificados de acordo com o procedimento de preparação em: catalisadores mássicos e impregnados. Nos catalisadores mássicos o próprio material já é a fase ativa, tais como: catalisadores metálicos, constituídos exclusivamente por metais em pó, carbetos e nitretos mono ou multimetálicos de elementos de transição (RODELLA, 2001).

Nos catalisadores impregnados, a fase ativa é introduzida, ou fixada, em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido. O desenvolvimento desse catalisador envolve muitos processos, desde a escolha da fase ativa até o método de formação das partículas precursoras do suporte (PONCELET, GRANGE, JACOB, 1983).

Na impregnação em fase líquida, as espécies cataliticamente ativas são transportadas para o interior do suporte via forças capilares ou através de efeitos de difusão. Dependendo do perfil de suporte, podem ser utilizadas duas técnicas de impregnação: (i) *Umidade Incipiente* e (ii) *Mergulho*. Para suportes com baixa capacidade de adsorção do precursor do metal, a umidade incipiente, também conhecida como impregnação capilar por utilizar apenas a quantidade de solução suficiente para preencher o volume de poros do suporte, é o método mais utilizado (HUANG, SCHWARZ, 1987; CALLEJA, LUCAS, VAN GRIEKEN, 1991), enquanto que a impregnação por mergulho, onde o transporte de material ocorre apenas por difusão, é possível para precursores que possuem uma boa interação com o suporte (HUANG, SCHWARZ, 1987; TRIMM, 1980).

Sólidos ácidos, como zeólitas, aluminas, metais e óxidos metálicos, vêm sendo bastante utilizados tanto como catalisadores, quanto suporte na catálise heterogênea, sendo que nessa modalidade de catálise o metal do catalisador não é miscível no meio reacional, diferentemente do ocorre na catálise homogênea (BRUNNER, 1997). Estes sólidos agem como catalisadores devido à coexistência dos diferentes sítios ácidos, os de Brønsted e os de Lewis. A utilização destes é mais vantajosa, se comparada a líquidos ácidos, pois apresentam elevada atividade e seletividade, além de poderem ser utilizados em um maior número de reações. Entre as reações de

grande importância industrial, que utilizam esses compostos, estão às reformas catalíticas, o craqueamento e a polimerização (MORENO, 2009).

Os catalisadores de cobre suportados têm atraído considerável atenção devido aos recentes usos práticos na reforma a vapor do metanol, desidrogenação e hidrogenólise do éster. É importante estudar o método de preparação e a natureza da interação entre o material utilizado como suporte e as espécies catalíticas para obter uma compreensão mais profunda dos catalisadores contendo cobre (WANG et. al., 2003).

3.3 Redução à Temperatura Programada

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

A necessidade de desenvolver novas técnicas de preparação de catalisadores e aprimorar os parâmetros reacionais torna a caracterização destes compostos essencial. Técnicas de caracterização permitem a identificação de inúmeras propriedades, como área superficial, acidez dos sítios ativos e modificações estruturais. Os métodos térmicos de análise têm se mostrado muito úteis na identificação das propriedades catalíticas. Essas técnicas são utilizadas com inúmeros objetivos, incluindo a quantificação dos sítios ativos, o consumo de determinados compostos e alterações superficiais (FORNI, VATTI, ORTOLEVA, 1995).

A Redução à Temperatura Programada é aplicada, principalmente na catálise, para a medida do consumo de hidrogênio de um fluxo de gás, o qual é associado à redução de uma espécie presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento linear de temperatura. Os perfis de RTP mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura. Com o resultado desta técnica, é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio (ROSENO, 2008).

À medida em que a temperatura aumenta, o catalisador é reduzido pelo H_2 e o oxigênio é removido do catalisador na forma de água. Com um detector de condutividade térmica (TCD) conectado ao fluxo de efluente do reator é possível medir o consumo de hidrogênio ao decorrer da análise, mas antes é necessário remover a água produzida pela reação do H_2 com os óxidos redutíveis, já que este composto tem uma condutividade térmica similar ao hidrogênio. Isto pode ser feito pelo uso de um filtro ou “trap” contendo um adsorvente dissecante, como sílica gel ou uma zeólita tipo A ou X. Em suma, as medições TPR fornecem informações sobre a temperatura de redução ideal para um catalisador metálico mássico ou do tipo metal-suportado (YU, POROSOFF, CHEN, 2012).

Bosh (1984) investigou a influência das variáveis operacionais nos perfis de redução do V_2O_5 e Monti e Baiker (1983) verificou a interferência dessas variáveis operacionais sobre a temperatura de máximo consumo de H_2 na redução do NiO. Esses autores observaram tendências nos efeitos das variáveis operacionais, como o deslocamento da temperatura de máxima redução para temperaturas mais altas quando há o aumento na taxa de aquecimento, e propuseram um critério, baseado no consumo máximo e mínimo de hidrogênio, para escolha adequada das condições experimentais em TPR.

Gentry, Hurst e Jones (1979) estudaram a influência da concentração de H_2 , vazão de gás de redução e massa de catalisador nos perfis de redução a temperatura programada de um catalisador de cobre suportado na zeólitas X. Para o caso do estudo da concentração de gás hidrogênio presente no gás de redução foi notado um padrão que para o aumento de cada 1% de H_2 ocorria uma diminuição de $10^\circ C$ na temperatura em que se iniciava a redução do material. É verificado também que quando ocorre uma variação de 50 mg para 400 mg de catalisador o perfil de redução perde toda sua resolução.

Basagiannis e Verykios (2007) estudaram a influência do suporte no desempenho catalítico na reação de reforma a vapor do ácido acético. Pois grande parte da superfície dos catalisadores impregnados é composta pelo suporte, e esta superfície pode interagir com os reagentes provocando uma queda no desempenho do catalisador.

Nele, Moreno e Andrade (2006) estudaram a interferência das variáveis experimentais tais como: taxa de aquecimento, vazão de gás, quantidade de amostra e concentração de H_2 , na posição e no formato do pico de redução. Esses autores concluíram que a técnica de redução é mais sensível a taxa de aquecimento e a concentração de gás redutor. E que o ajuste na massa de amostra e vazão de gás servem para minimizar os fenômenos externos de massa e a passagem do gás até o detector.

A influência da massa da amostra foi também analisada por Arnoldy, De Jonge e Moulijn (1985) que observaram os perfis de amostras com diferentes massas do catalisador metálico MoO_2 e diferentes taxas de aquecimento. Foi notado que o aumento da massa da amostra no sistema gera picos mais largos e o aumento da taxa de aquecimento desloca os picos de redução para temperaturas mais elevadas.

4 METODOLOGIA

4.1 Impregnação dos catalisadores de Sílica com Cu

A sílica usada como suporte consiste numa sílica gel de grau cromatográfico (Fluka) com área de aproximadamente 200 m²/g. A impregnação do cobre sobre o suporte será realizada por um procedimento adaptado de Geravand e colaboradores (2013) com o intuito de se obter amostras com 5 e 10% de Cu. Inicialmente, a SiO₂ foi pré-tratada a 400 °C por 6 h em uma mufla sob fluxo de ar de 100 mL/min para ativação. Os catalisadores CuO/SiO₂ foram preparados pela impregnação de uma solução aquosa contendo nitrato de cobre trihidratado (Vetec) usando o método da umidade incipiente. Após esta etapa, o catalisador foi seco a 110 °C em estufa sem fluxo de ar. O sólido final foi então calcinado em forno tubular sob um fluxo de ar de 50 mL/min a 400 °C por 6h.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

As amostras dos catalisadores impregnados com cobre foram submetidas a caracterização por difração de raios X para identificação das fases formadas durante o processo de síntese e calcinação. Além disso, foi utilizada a análise termogravimétrica (TG) para determinar o padrão de decomposição durante a etapa de calcinação.

4.3 Medidas de Redução a Temperatura Programada

Os experimentos de redução a temperatura programada foram realizados em uma unidade TCAT-100 da Termolab, utilizando como gás de redução duas misturas de H₂ em Argônio 1,5% da Air Liquide, e Argônio puro, também da Air Liquide, como gás de referência. Este equipamento possui um detector de condutividade térmica (TCD) para monitorar as composições dos gases após a passagem pelo reator que contém a amostra, também foi utilizado um leito contendo sílica-gel ativada para remoção da água produzida durante a redução.

Os principais parâmetros avaliados nas medidas de RTP foram: massa de amostra, vazão de gás de redução, taxa de aquecimento e teor de metais. Para a avaliação da massa de amostra, vazão de gás e taxa de aquecimento foi utilizado o óxido de cobre (Synth,99%). Para avaliar o comportamento dos perfis de redução com

a variação do teor de metais foi utilizado o óxido de cobre suportado em sílica gel com 5% e 10% de cobre em massa.

Os valores utilizados nos experimentos com CuO para cada parâmetro podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1 - Tabela dos valores dos parâmetros de RTP.

Massa de amostra	Vazão de gás	Taxa de aquecimento
20 mg	20 mL/min	5 °C/min
27,5 mg	30 mL/min	10 °C/min
35 mg	40 mL/min	20 °C/min

Fonte: Autor, 2020.

4.3.1 Massa de amostra

Para avaliar a influência da massa de amostra no perfil de RTP foi utilizado o CuO (Synth,99%). A vazão do gás de redução H₂/Ar foi de 30mL/min e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. Com os outros parâmetros isolados variou-se apenas a massa de amostra como apresentado na Tabela 1.

4.3.2 Vazão do gás de redução

A fim de conhecer a influência da mudança da vazão do gás de redução no perfil de RTP foram realizados três experimentos com valores diferentes de vazão como indicados na Tabela 1. Foram utilizados nos experimentos 20 mg de óxido de cobre (Synth,99%) aquecido a uma taxa de 10° C/min.

4.3.3 Taxa de aquecimento

Com o intuito de avaliar a interferência da taxa de aquecimento no perfil de redução foi utilizado o CuO (Synth,99%). A vazão do gás de redução H₂/Ar foi de 30mL/min e a massa de amostra foi de 20mg de CuO. Com os demais parâmetros fixados foi realizada a redução das amostras sendo alterada apenas a massa de amostra de acordo com a Tabela 1.

4.3.4 Teor de metais

Para a avaliação do comportamento do perfil de redução para amostras com teores diferentes de metais foram utilizadas as amostras de sílica impregnada com

cobre em 5% e 10% em massa. As análises foram realizadas com uma vazão de gás de redução de 30mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e massa de amostra de 50 mg.

4.4 Calibração do detector de TCD com CuO

As análises de redução a temperatura programada para a calibração do equipamento foram realizadas em uma unidade TPR-100 da Termolab, utilizando o Argônio puro como gás de referência e uma mistura de 1,5% molar de H₂ em Argônio para a redução. Foi mantido um fluxo de 30 mL/min de mistura Ar/H₂ passando pelo reator e a análise foi realizada até os 700°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min.

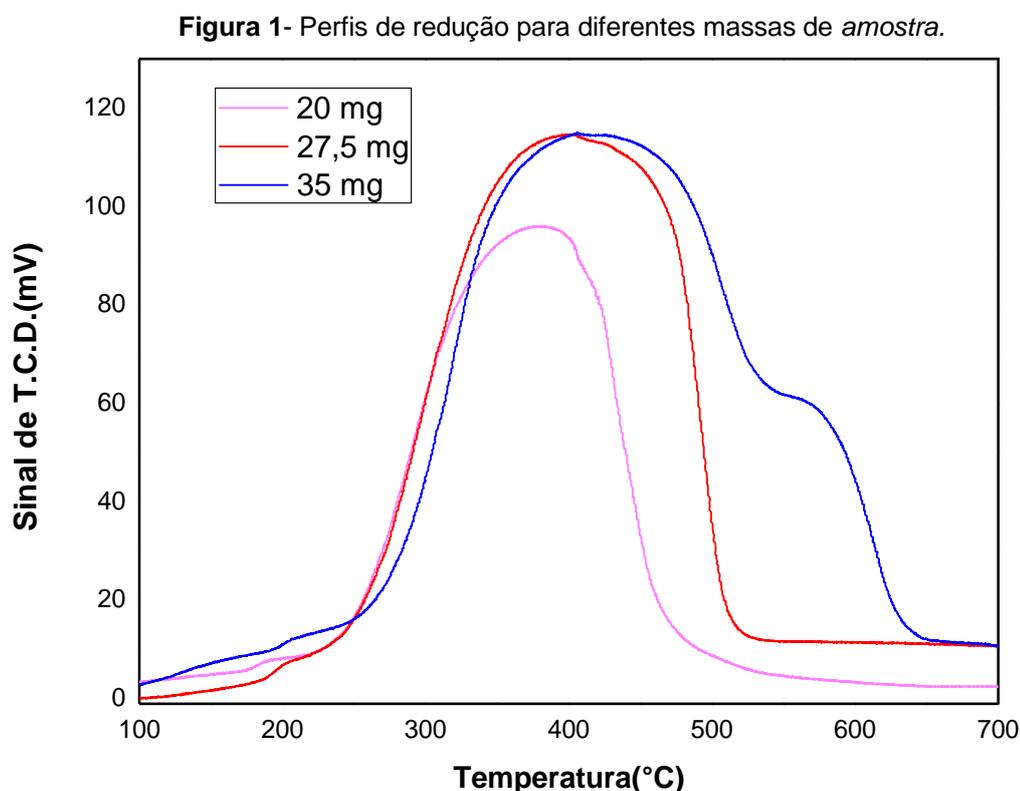
Para a redução foi utilizado o óxido de cobre (CuO, Synth 99%) variando apenas a massa, sendo elas de 20, 27,5 e 35 mg. As amostras foram inseridas em reatores tubulares de quartzo e mantidas dentro de um forno equipado com sistema de programação de aquecimento. Os gases que saem do reator passam por um trapp preenchido com sílica gel para que ocorra a remoção da umidade, logo em seguida os gases são direcionados para um detector de TCD que através da diferença de potencial do gás de redução e do gás de referência resultará em uma curva. Fazendo uso desta curva será feita uma determinação da taxa de consumo de H₂ por unidade de área.

4.5 Calibração do detector de TCD com Argônio puro

Para esta calibração não foi utilizado aquecimento e a vazão dos gases, tanto de referência como o de reação, foi de 30 mL/min. O sinal do detector foi zerado utilizando a mistura 1,5% molar de H₂ em Argônio passando pelo reator vazio e em seguida foi injetado Argônio puro, o que simula o “consumo” total de hidrogênio do sistema. Esta mudança gerou uma curva e utilizando a equação de gás ideal para calcular o quanto de hidrogênio foi retirado do sistema e sabendo que a pressão da linha de gases é de 201,3 KPa, foi medida a quantidade de mols de hidrogênio retirada do sistema. E com essas informações foi possível calcular um novo fator de calibração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de RTP do CuO variando apenas a massa de amostra estão apresentados figura 1.



Fonte: Autor, 2020.

Nota-se que quando há o aumento da massa de amostra os picos ficam mais largos e que o intervalo de redução se torna maior devido ao aumento de espécie metálica a ser reduzido durante a análise. Este mesmo aspecto foi observado por Arnoldy, de Jonge e Moulijn (1985) na redução de MoO_2 onde o aumento de massa de catalisador ampliava o intervalo de redução devido a presença de mais metal no sistema e a formação de água durante a reação dentro do reator, o que desacelera o consumo de H_2 .

Com essas análises também foi possível realizar a calibração do detector de TCD, já que para estas condições de análise o óxido de cobre apresenta somente um pico de redução. Calculando a área de cada curva, com o auxílio do software Origin, foi possível observar um comportamento linear da área sob a curva em relação ao consumo de H_2 . Os resultados obtidos foram utilizados para obter um fator de

calibração que é a razão da área calculada com o auxílio do software com o número de mols de hidrogênio consumidos durante a análise. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 2.

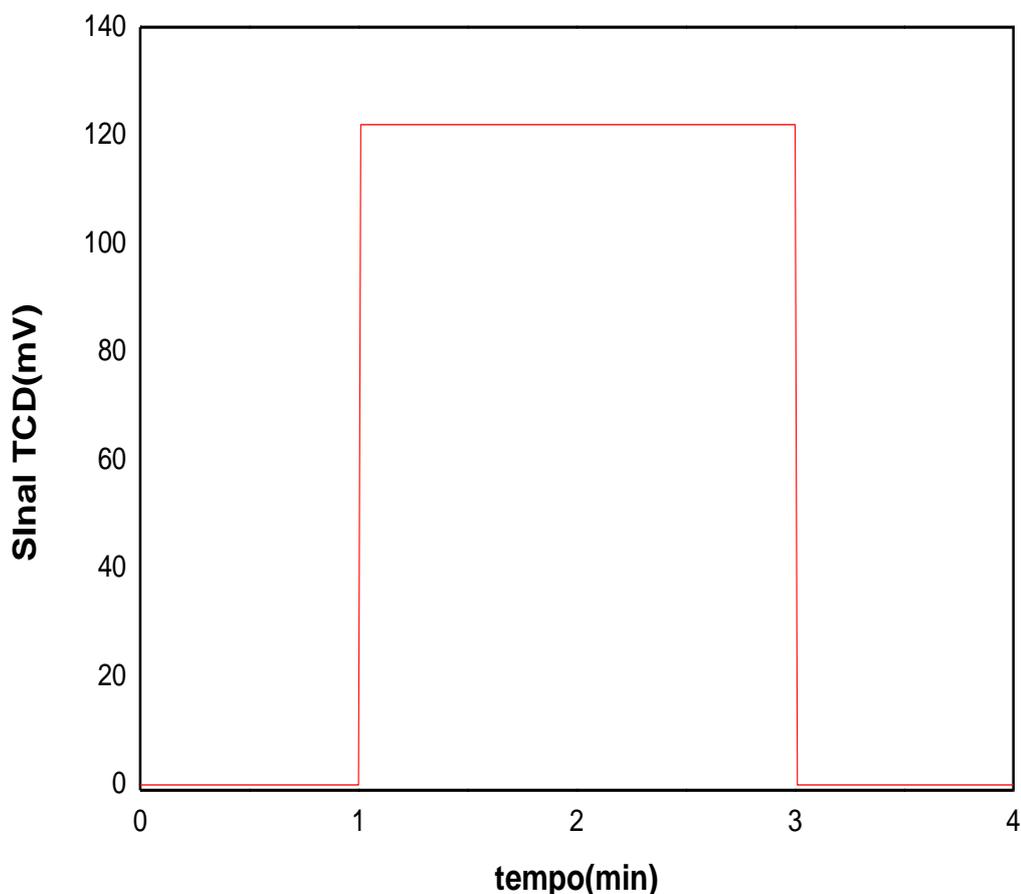
Tabela 2 - Tabela de calibração com CuO

Amostra	μmols de hidrogênio consumidos	Área experimental	Fator de calibração
20 mg	251,41	17365,445	0,014477
27,5 mg	345,69	24120	0,014332
35 mg	439,97	30224,929	0,014556

Fonte: Autor, 2020.

A proximidade entre os valores obtidos nos experimentos leva a crer que a metodologia de calibração é efetiva para a o intervalo de massa de metal utilizado, também permite que estes valores sejam utilizados futuramente em outras análises para indicar o consumo de H₂ em outras amostras, desde que os parâmetros utilizados tais como: vazão de gás de reação e taxa de aquecimento sejam os mesmos.

A outra metodologia de calibração foi baseada na injeção de argônio puro no sistema, a fim de replicar uma situação de consumo total do hidrogênio presente na mistura de H₂/Ar. Onde a mudança do gás de reação da mistura para o argônio puro resultou em um pico com intensidade de 122 mV como apresentado na figura 2.

Figura 2 - Injeção de argônio puro no aparelho de reação

Fonte: Autor, 2020.

Com a vazão de gás ajustada em 30 mL/min, foi adotado o tempo de 1 minuto para se calcular o número de mols de hidrogênio, pela equação de gás ideal, que foram retirados do sistema ao se substituir a mistura pela injeção apenas do gás inerte. Os dados utilizados para a obtenção do fator de calibração estão apresentados na tabela 3.

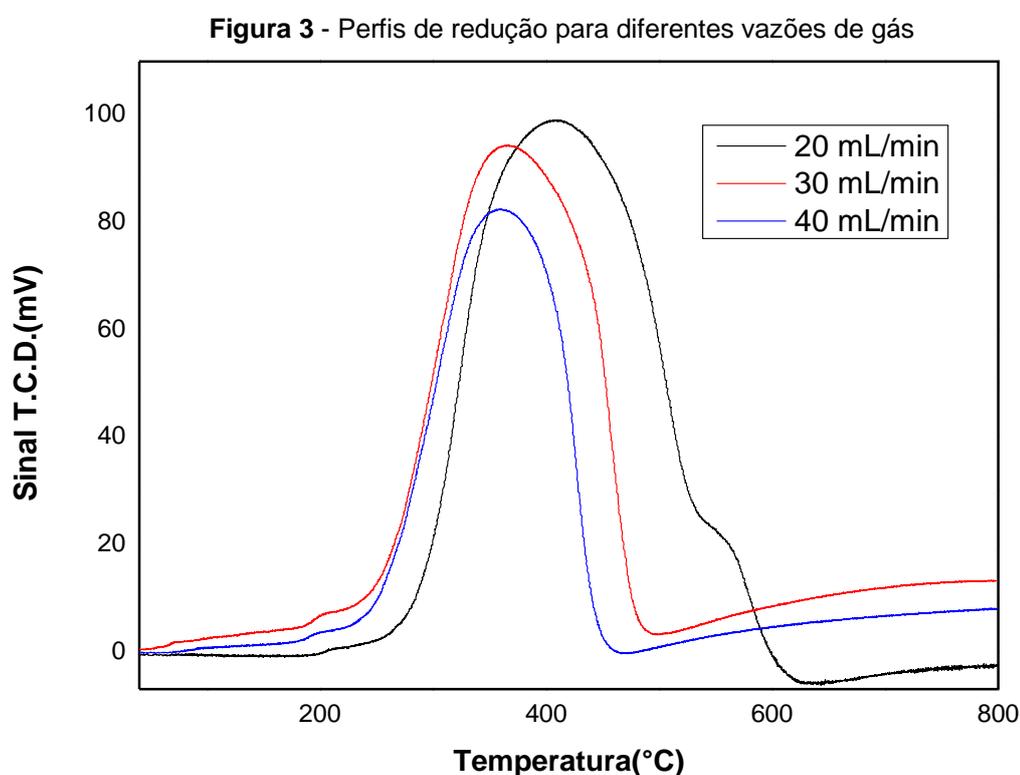
Tabela 3 - Dados obtidos na calibração com Argônio.

Área experimental	Volume de H ₂ (mL)	μmols de H ₂	Fator de Calibração
122	0,477	19,2970	0,015817213

Fonte: Autor, 2020.

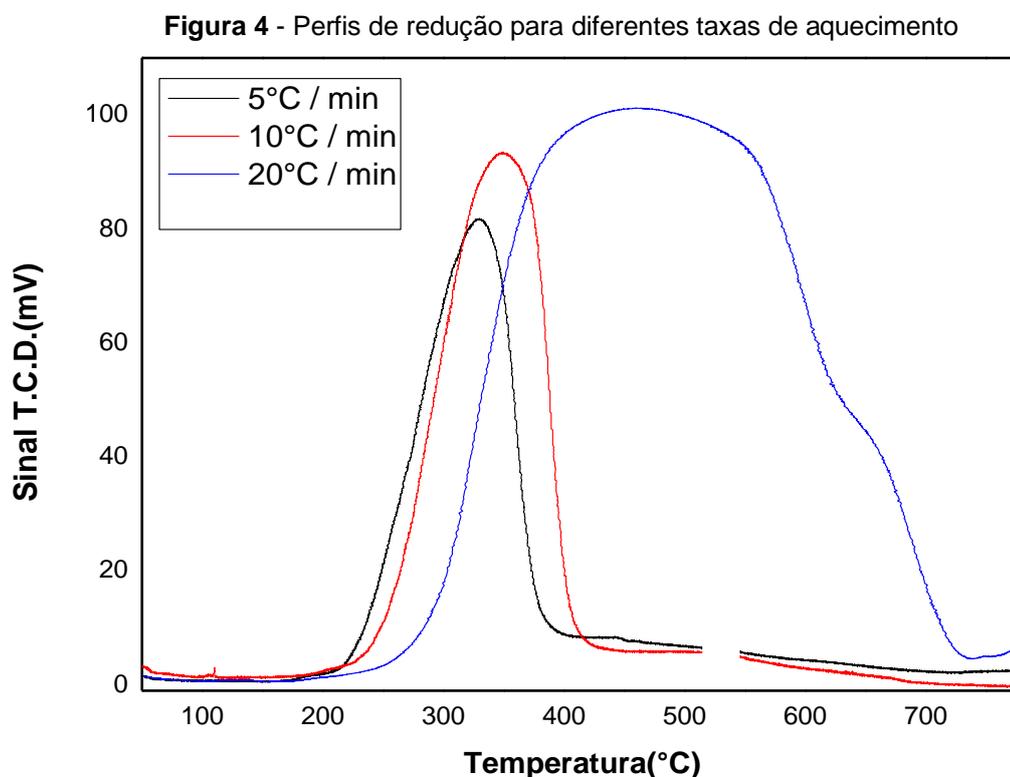
O resultado obtido aproxima-se bastante dos resultados com CuO, indicando que há uma convergência dos métodos. Pode-se considerar satisfatórias as duas metodologias de calibração para o cálculo de consumo de H₂ em uma redução a temperatura programada, e que para a utilização desses valores é necessário que os parâmetros de análise da calibração com CuO sejam mantidos.

Nos experimentos em que se variou apenas a vazão de gás de reação, apresentados na figura 3, foi possível observar que o aumento da vazão gerou picos mais estreitos e definidos, pois o aumento da vazão aumenta o número de mols de H₂ alimentados no reator por unidade de tempo, e neste caso a presença de mais reagente no sistema faz com que o equilíbrio seja deslocado para o lado dos produtos.



Fonte: Autor, 2020.

Para os experimentos em que foi fixada a taxa de aquecimento os resultados são apresentados na figura 4.



Fonte: Autor, 2020.

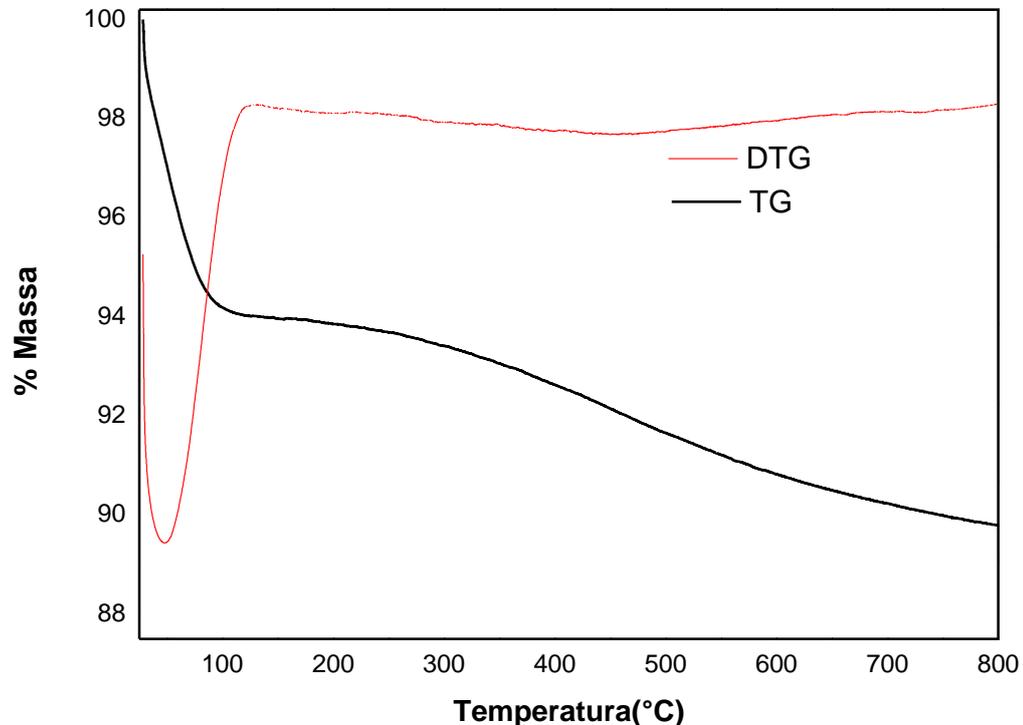
Foi verificado que o aumento da taxa resulta em um perfil de redução deslocado para temperaturas mais altas e picos mais largos. Isto ocorre porque a temperatura aumenta em um menor período de tempo, então a redução do material se dá em faixas de temperaturas maiores para taxas mais altas. Esse alargamento dos picos, principalmente utilizando 20°C/min, não é desejável na caracterização de catalisadores. A amostra com taxa de 5°C/min apresenta uma redução na faixa de 220°C-380°C, diferente da amostra com 20°C/min que apresenta uma faixa de redução de 300°C até os 700°C. Portanto, taxas menores apresentam perfis com uma faixa de redução mais precisa.

Antes da impregnação do cobre sobre a sílica foi realizado uma análise termogravimétrica (TG) para a realização dos cálculos de proporção catalisador/suporte que deve ser de 5% e 10% em massa.

Pode ser visto na figura 5 que a análise termogravimétrica da sílica gel 60 (Fluka) indicou uma perda de massa considerável até uma temperatura próxima dos

100 °C. A esta perda é atribuída a perda de água fisissorvida na superfície da sílica. Isso serviu para o cálculo da massa necessária de sílica a ser calcinada.

Figura 5 - Análise termogravimétrica da Sílica Gel 60

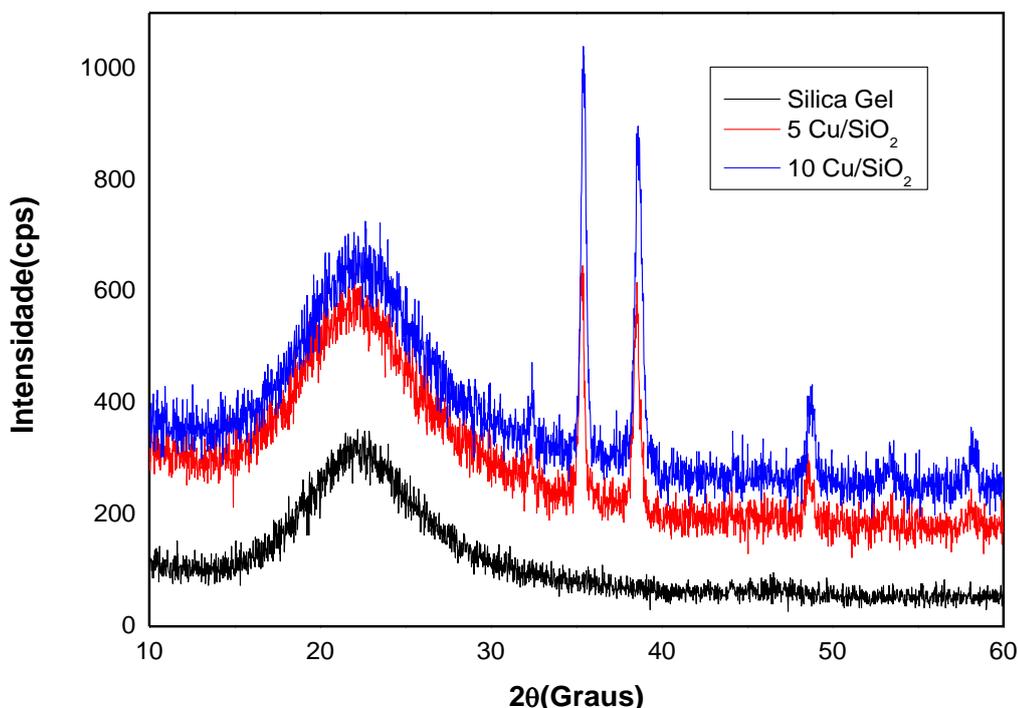


Fonte: Autor, 2020.

Foram realizadas análises de difração de raios-X da sílica gel 60 (Fluka) antes e após a impregnação, para se certificar que houve a impregnação do material no suporte. Os resultados obtidos para cada amostra podem ser vistos na figura 6.

A sílica é amorfa e o aparecimento dos picos na amostra após a impregnação evidencia que o material metálico foi fixado na estrutura. Assim como estudado por Zhang et. al. (2013) os picos localizados próximos aos 35°, 40° e 50° são picos característicos do CuO, o aparecimento desses picos nas amostras indicam que o Cu está presente no suporte em sua forma oxidada.

Figura 6 - Difratomogramas de raios-x das amostras feitas antes e após a impregnação com nitrato de cobre



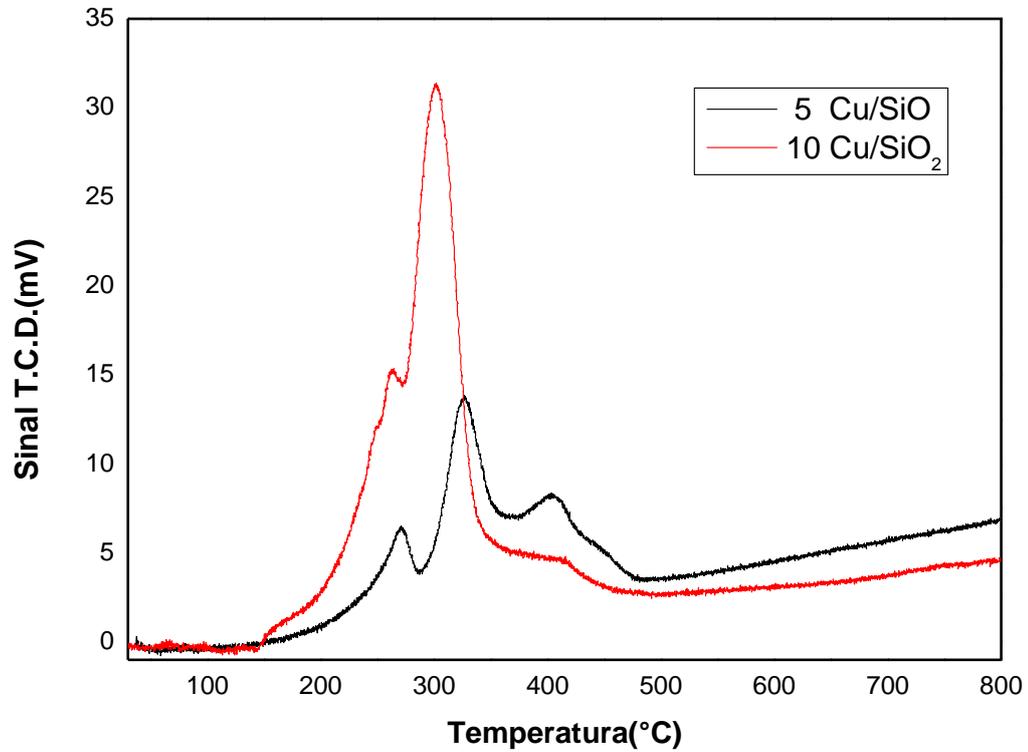
Fonte: Autor, 2020.

Para as duas amostras impregnadas com 5% e 10% foram feitas análises de redução utilizando a mistura de 2,5% molar de H₂/Ar com vazão de 30mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min e 50 mg de amostra. Para essas amostras foi utilizada a mistura de 2,5% de H₂ em argônio.

Como pode ser visto na Figura 7 as análises das amostras dos dois catalisadores resultaram em três picos de redução. As diferentes faixas de temperatura de redução para o mesmo metal suportado é consequência de uma distribuição não uniforme das partículas do óxido metálico na superfície do suporte e também de diferentes interações do óxido de cobre com o suporte. Nota-se que os picos da amostra com 5% de cobre apresenta picos mais definidos e que a amostra com 10% o segundo pico de redução quase que ficou sobreposto ao primeiro, isso pode ser resolvido com a utilização de uma menor taxa de aquecimento, que como já visto neste trabalho, melhora a resolução dos picos de redução. Portanto, para

maiores quantidades de metais é recomendado a utilização de parâmetros de análise que contribuam para uma melhor resolução do perfil de redução.

Figura 7 - Perfis de redução das amostras com 5 e 10% de cobre.



Fonte: Autor, 2020.

6 CONCLUSÕES

O avanço dos conhecimentos na área de caracterização de materiais catalíticos tem melhorado o desenvolvimento e a aplicação desses materiais. O objetivo fundamental da interpretação dos resultados obtidos é identificar a natureza intrínseca do catalisador, afim de se conhecer as melhores condições para se obter altos rendimentos e conversões.

Com o estudo dos parâmetros de análise foi possível constatar que os perfis da técnica de redução a temperatura programada sofrem influência considerável com a mudança dos parâmetros de análise. A partir dos experimentos é possível regular as variáveis operacionais de modo a minimizar problemas de resolução e até mesmo calcular o consumo de H₂ durante a reação.

O aumento da massa de amostra utilizada nos experimentos gera um alargamento dos picos no perfil de redução, assim como a taxa de aquecimento. Já o aumento da vazão de gás de redução favorece a redução do óxido metálico suportado, gerando picos com melhor resolução, a diminuição da vazão do gás de reação gera picos com uma menor resolução e uma menor precisão na faixa de temperatura de redução do catalisador.

As metodologias de calibração realizadas foram satisfatórias, já que foram utilizados dois métodos diferentes e a comparação dos resultados apresentou uma compatibilidade significativa. Mas é importante que para a utilização dos fatores de calibração encontrados sejam mantidos os parâmetros de análise, pois é sabido que qualquer variação nesses parâmetros acarreta em uma mudança no perfil de redução.

A impregnação de cobre pelo método da umidade incipiente se mostrou eficiente para suportar cobre em sílica. E para amostras com diferentes quantidades de metal é necessário manipular os parâmetros de análise para que se obtenha um perfil de redução mais preciso para o material analisado.

REFERÊNCIAS

- ARNOLDY, P.; DE JONGE, J. C. M.; MOULIJN, J. A. *Temperature-programmed reduction of MoO₃ and MoO₂*. Journal of Physical Chemistry, v. 89, n. 21, p. 4517–4526, 1985.
- BARRICHELLO, N. J., FARO, A. da C. Jr. *Caracterização de catalisadores*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1995. p. 111.
- BASAGIANNIS, A. C.; VARYKIOS, X. E. *Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 15, p. 3343-3355, 2007
- BOSH, H.; KIP, B. J.; VANOMMEN, J. G.; GELLINGS, P. J.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1984, 80, 2479.
- BRUNNER, E.; *Characterization of solid acids by spectroscopy*. Catalysis Today, 38, 1997.
- CALLEJA, G; LUCAS, A. ; VAN GRIEKEN, R., *Cobalt/HZSM-5 zeolite catalyst for the conversion of syngas to hydrocarbons*, Appl. Catal. A, v. 68, p.11-29, 1991.
- CIOLA, R.; *Fundamentos da Catálise*. 1.ed. São Paulo: Moderna, 1981.
- CHOPEY, Nicholas P. *Chemical Engineering Magazine*, New York: McGrawHill, 1999.
- DELANNAY, F. *Characterization of heterogeneous catalysts*. New York:Marcel Dekker, 1984. p. 404.
- DUPONT, J. A. *Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso*. Química Nova, v.25, p.12-13, 2002.

FADONI, M.; LUCARELLI, L.; *Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorptions for the characterization of heterogeneous catalysts- theoretical aspects, instrumentation and applications*. 1999.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C.; *Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts*. Journal of Power Sources, 145, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. 2a. ed. Lisboa: Gulbenkian, F.C.;1989.

FORNI, L.; VATTI, F. P.; ORTOLEVA, E.; *Temperature-programmed desorption-diffusion of ammonia in molecular sieves V. ZSM-5 zeolite*. Microporous Materials, Vol. 3, 1995.

GENTRY, S. J.; HURST, N. W.; JONES A.; J. Chem. Soc., Faraday Trans.1 1979, 75, 1688.

GERAVAND, E.; SHARIATINIA, Z.; YARIPOUR, F.; SAHEBDELFAR, S.; *Synthesis of copper–silica nanosized catalysts for 2-butanol dehydrogenation and optimization of preparation parameters by response surface method*. Chemical Engineering Research and Design 2015, 96, 63-77. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.02.003.

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

HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J., *The effect of catalyst preparation on catalytic activity 1. The catalytic activity of Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by wet impregnation*, App. Catal., v. 30, p. 239-253, 1987a.

HURST, N.W.; GENTRY, S. J.; A. JONES, MCNICOL, B.D.; *Catal. Rev. – Sci. Eng.* (1982) 233.

MANUAL DE CATÁLISE. Rio de Janeiro, IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo / Comissão de Catálise, 1984

MATAR, S.; MIRBACH, M. J.; TAYIM, H. A. *Catalysis in Petrochemical Process*. In: 1. ed. [s.l.] Springer Netherlands, 1989. p. 20.

MONTI, D. A. M.; BAIKER, A., *Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters*; J. Catal, 83 (1983) 323.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K.; *Desafios da acidez na catálise em estado sólido*. Química Nova, Vol. 32, n. 2, 2009.

MOTA, C. J. A. *Química e Tecnologia para o Desenvolvimento. Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina*. In: Química Nova. v. 18, n. 2, p.202–209, 1995.

OLIVEIRA, N. A.; *Síntese e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Sílica Mesoporosa Altamente Ordenada para Hidrogenação de Óleos Vegetais*. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2008.

PONCELET, G., GRANGE, P., JACOB, P.A. *Preparation of Catalysts III –Scientific Bases for the preparation of heterogeneous Catalysts*. New York:Elsevier Science Publishers, 1983. p. 523.

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

RODELLA, C.B. *Preparação e caracterização de catalisadores de V₂O₅ suportado em TiO₂*. Tese de Doutorado: Universidade de São Paulo - Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2001. 134 p.

ROSENO, K. T. C.; *Estudo dos catalisadores paládio/zircônia sulfatada e paládio/alumina sulfatada na redução do NOx com metano e etanol*. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RUSSEL, J. B. *Química Geral*. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994. 1268 p.

S. BHATIA, J. BELTRAMINI, D.D. DO, *Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems*. Catal. Today, 7 (1990) 309.

SILVA, D. L. B. DA. *Preparação de catalisadores de Ni/SiO₂ – estudo simultâneo das etapas de precipitação e redução*. [s.l.]Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 1999.

SILVA, J. B.; NONO, M. C. A.; RODRIGUES, J. A. J.; *Caracterização de materiais catalíticos*. São José dos Campos, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.
TRIMM, D. L., *Design of Industrial Catalysts*, New York: Elsevier, 1980.

WANG, Z., LIU, Q., YU, J., WU, T., Wang, G. *Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods*. Appl. Catal. A: Gen. 239, (2003) 87-94.

W. YU, M. D. POROSOFF, J. G. CHEN, *Review of Pt-Based Bimetallic Catalysis: From Model Surfaces to Supported Catalysts Chem. Rev.*, 112 (2012) 5780.

ZHANG, Y., Zheng, N., WHANG, K., ZHANG, S., WU, J. *Effect of copper nanoparticles dispersion on catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol*. Journal of Nanomaterials, v. 2013, n. March, 2013.

**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIDADE DE DISSERTAÇÃO,
TESE, TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO, ESPECIALIZAÇÃO OU
MEMORIAL ACADÊMICO NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS (RIUFAL)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor da publicação, autorizo ao Repositório Institucional da Universidade Federal de Alagoas (RIUFAL) a disponibilizar, através do site <http://www.repositorio.ufal.br>, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei n. 9610/98, o texto integral da obra abaixo citada, conforme permissões assinaladas, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção de científica brasileira, a partir desta data.

1 Identificação do material bibliográfico

	Dissertação + Produto Educacional
	Dissertação
	Tese
X	Trabalho de Conclusão de Curso
	Especializações
	Memorial Acadêmico

2 Identificação da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico

Autor:	PEDRO FERNANDES DE MELO SOARES		
Lattes	http://lattes.cnpq.br/8413288677893071		
Lattes Atualizado:	<input checked="" type="checkbox"/>	Sim	<input type="checkbox"/> Não
Orientador(a):	Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva		
Coorientador(a):			

Membros da Banca:

1º Membro	MARITZA MONTOYA URBINA
2º Membro	SORAYA LIRA ALENCAR
3º Membro	
4º Membro	
5º Membro	

Data da Defesa:	02.10.2020
Titulação: Doutor / Mestre em:	

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico no idioma original:

Avaliação dos parâmetros da técnica de redução a temperatura programada (RPT) para catalisadores do tipo metal suportado

Palavras-chave no idioma original:

Catálise heterogênea, redução a temperatura programada, RPT

Título da Dissertação, Tese, TCC, Especialização ou Memorial Acadêmico em outro idioma (especifique):

Evaluation of the programmed temperature reduction (TPR) technique parameters for supported metal type catalysts

Palavras-chave em outro idioma (especifique):

Heterogeneous Catalysis, Temperature Programmed Reduction, TPR

Programa de Defesa:

--

Área de conhecimento - CNPq:

Engenharia Química

3 Agência de Fomento:

Catálise Heterogênea

4 Informação de acesso ao documento

Liberação para publicação	X	Total		Parcial
---------------------------	---	-------	--	---------

Em caso de liberação parcial, especifique os arquivos restritos:

--

A restrição (parcial ou total) poderá ser mantida por até um ano a partir da data de autorização da publicação. A extensão deste prazo requer justificativa junto ao RIUFAL. O resumo e os metadados (elementos referenciais) ficarão sempre disponibilizados.

5 Endereço do Autor para contato:

Logradouro:	Rua Overlac da Rocha – Conjunto Eustáquio Gomes	
Nº: 126	Compl.:	CEP: 57072-690
Cidade:Maceió		Estado: Alagoas
Tel.(s):82 9 8819 5015		
E-mail:p.fernandessoares@gmail.com		
Data:14.10.2020		

Pedro Fernandes de Melo Soares

Assinatura do Autor