



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PEDRO HENRIQUE MONTEIRO FARIAS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL DOPADOS
COM ANTIMÔNIO**

FORTALEZA

2022

PEDRO HENRIQUE MONTEIRO FARIAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL DOPADOS COM
ANTIMÔNIO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F238s Farias, Pedro Henrique Monteiro.
Síntese e caracterização de catalisadores de níquel dopados com antimônio / Pedro Henrique Monteiro Farias. – 2022.
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Catalisadores. 2. Antimônio. 3. Níquel. I. Título.

CDD 540

PEDRO HENRIQUE MONTEIRO FARIAS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL DOPADOS COM
ANTIMÔNIO

Monografia apresentada ao curso de Química-
Bacharelado do Departamento de Química
Analítica e Físico-Química da Universidade
Federal do Cear como requisito parcial para a
obtenção do Título de Bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ms. Eduardo Viana de Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A Deus e aos meus pais, Maria do Socorro e José Mardonio. Por absolutamente tudo.

Ao Prof. Dr. Antoninho Valentini pelos ensinamentos e orientação.

Aos meus amigos de graduação por terem estado comigo durante toda essa jornada.

*“Os circuitos de consagração social
serão tanto mais eficazes quanto maior a
distância do objeto consagrado”*

Pierre Bourdieu

RESUMO

A otimização da atividade catalítica tem sido objeto frequente de estudo na literatura. Observa-se, para os catalisadores metal suportado que, a adição de um segundo metal na composição catalítica (nomeadamente catalisador bimetálico), pode promover melhora da atividade catalítica em relação a alguns catalisadores monometálicos, o que seria benéfico para fins industriais. Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar os catalisadores de níquel suportado em alumina, adicionado de antimônio em diferentes teores. A caracterização foi feita por meio de Redução a Temperatura Programada (RTP), Dessorção a Temperatura Programada (DTP) e Adsorção de Hidrogênio. Além disso, testes catalíticos foram conduzidos em diferentes temperaturas utilizando reações de hidrogenação do benzeno e do tolueno, assim como reações de hidrogenação do tipo competitiva com a mistura reacional de benzeno/tolueno. Os resultados mostram que a 94 °C houve melhora na atividade catalítica para a reação de hidrogenação do tolueno e também a 92 °C para a reação de conversão do benzeno, mostrando que a adição de Sb afeta nas propriedades catalíticas do Ni. No geral, o número de dados levantados não possibilitou concluir ou apontar se são efeitos eletrônicos ou estruturais. Porém, as observações sugerem que a dopagem de Ni com Sb é um sistema interessante para estudos de ciência fundamental.

Palavras-chave: Antimônio; Catalisadores; Níquel.

ABSTRACT

The optimization of catalytic activity has been a frequent object of study in the literature. It is observed in the works that the addition of another metal to the catalyst can promote the improvement of the catalytic activity of some monometallic catalysts, which would be beneficial for industrial purposes. In this sense, the present work aims to synthesize and characterize the catalysts made of nickel and antimony in different contents. The characterization was done through Temperature Programmed Reduction (TPR), Temperature Programmed Desorption (TPD) and Hydrogen Adsorption. The catalytic test was carried out for the benzene and toluene hydrogenation reactions and the competitive benzene/toluene hydrogenation reaction under various temperatures. The results show that at 94 °C there was an improvement in the catalytic activity for the toluene hydrogenation reaction at 92 °C for the benzene conversion reaction, showing that the addition of Sb affects the catalytic properties of Ni. In general, the number of data collected did not make it possible to conclude or indicate whether they are electronic or structural effects. However, observations suggest that Ni doping with Sb is an interesting system for fundamental science studies.

Keywords: Antimony; Catalysts; Nickel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Modelo simplificado de um catalisador suportado	14
Figura 2	– Exemplos de Isotermas de adsorção	16
Figura 3	– Resumo do procedimento experimental de síntese dos catalisadores	21
Figura 4	– Redução a Temperatura Programada das amostras após tratamento com H ₂	24
Figura 5	– Dessorção a Temperatura Programada de Piridina relacionadas às amostras oxidadas	25
Figura 6	– Dessorção a Temperatura Programada de Piridina relacionadas às amostras reduzidas	26
Figura 7	– Perfis de conversão de Tolueno a 70 °C	28
Figura 8	– Perfis de conversão de Tolueno para diferentes amostras a 94 °C	28
Figura 9	– Perfis de conversão de Tolueno para diferentes amostras a 112 °C	29
Figura 10	– Perfis de conversão de Benzeno para diferentes amostras a 72 °C	30
Figura 11	– Perfis de conversão de Benzeno para diferentes amostras a 92 °C	30
Figura 12	– Perfis de conversão de Benzeno para diferentes amostras a 116 °C	31
Figura 13	– a) Resultado de Hidrogenação relativa de Benzeno na temperatura de 95 °C e b) Resultado de Hidrogenação relativa de Tolueno na temperatura de 95 °C...	32
Figura 14	– a) Resultado de Hidrogenação relativa de Benzeno na temperatura de 117 °C e b) Resultado de Hidrogenação relativa de Tolueno na temperatura de 117 °C..	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de dispersão para amostras de Ni/Al ₂ O ₃ , Ni _{0,5} Sb/Al ₂ O ₃ e Ni _{1,0} Sb/Al ₂ O ₃	27
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	Objetivo Geral	13
2.1	Objetivos Específicos	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	Catalisadores	13
3.1.1	<i>Síntese de catalisadores</i>	13
3.1.2	<i>Catalisadores de níquel</i>	14
3.1.3	<i>Catalisadores bimetálicos</i>	15
3.2	Adsorção	15
3.2.1	<i>Isotermas de Adsorção</i>	16
3.2.2	<i>Modelo de Langmuir</i>	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	Síntese da alumina	19
4.2	Impregnação dos metais no suporte catalítico	20
4.3	Caracterizações	21
4.3.1	<i>Redução a Temperatura Programada</i>	21
4.3.2	<i>Dessorção a Temperatura Programada</i>	22
4.3.3	<i>Adsorção de H₂</i>	22
4.4	Testes catalíticos	23
4.4.1	<i>Reações de Hidrogenação do Benzeno e do Tolueno</i>	23
4.4.2	<i>Reações de Hidrogenação Competitiva</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	Redução a Temperatura Programada (RTP)	24
5.2	Dessorção a Temperatura Programada (DTP)	25
5.3	Adsorção de H₂	27
5.4	Reação de Hidrogenação do Benzeno e do Tolueno	27
5.5	Reação de Hidrogenação Competitiva	31
6	CONCLUSÃO	34
7	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

O melhoramento do desempenho catalítico é um interessante objeto de pesquisa. Busca-se atingir esse objetivo utilizando componentes de baixo custo financeiro como o níquel (Ni), o que viabiliza a produção em larga escala (SHROTRI *et al.*, 2012). Dessa forma, o melhoramento da atividade catalítica de metais mais acessíveis como o níquel, por meio da adição de um segundo componente, no caso, o antimônio (Sb), seja em elevado teor ou dopagem, é normalmente realizada considerando que essa adição afeta de algum modo a adsorção dos reagentes, ou afete as propriedades eletrônicas do sítio ativo (LANH *et al.*, 1991). Nesse estudo foi sintetizado catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃) e posteriormente foram preparados os catalisadores bimetálicos de Ni dopado com 0,5 % de teor de Sb (Ni_{0,5}Sb/Al₂O₃) e Ni dopado com 1 % de teor de Sb (Ni_{1,0}Sb/Al₂O₃).

Após a preparação do material foi realizada a análise de Redução a Temperatura Programada (RTP) a fim de verificar efeito da adição de antimônio com relação a essa propriedade. Outra técnica utilizada para caracterizar o material foi a técnica de Dessorção a Temperatura Programada (DTP) utilizando a Piridina como reagente com finalidade de observar o efeito da acidez nos materiais sintetizados. Além das técnicas supramencionadas, ensaios dinâmicos de adsorção de H₂ foram executados para determinação de dispersão metálica (fração de níquel exposto) nas amostras sintetizadas.

Outra forma de verificar o desempenho catalítico é a utilização de reações modelo sendo a hidrogenação de aromáticos como benzeno ou tolueno uma das principais utilizadas (VALENTINI; PROBST, 2001). Neste trabalho, inicialmente foram utilizadas as reações de hidrogenação para benzeno e para tolueno, utilizando todas as amostras, e realizou-se testes catalíticos em diferentes temperaturas. Após a realização das reações individuais, foram feitos testes de hidrogenação competitiva, pois este tipo de reação é um ótimo método para determinar possíveis mudanças nas propriedades catalíticas do metal devido a utilização de diferentes suportes ou aditivos (VALENTINI; PROBST, 2001).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar os efeitos da presença de Sb sobre a atividade catalítica do níquel.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni_{0,5}Sb/Al₂O₃ e Ni_{1,0}Sb/Al₂O₃;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados;
- Realizar testes catalíticos utilizando reações de hidrogenação com Benzeno e Tolueno em diferentes condições;
- Realizar teste catalíticos de reações de hidrogenação do tipo competitiva com a mistura reacional Benzeno/Tolueno.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Catalisadores

Catalisadores são substâncias que mudam a velocidade de uma reação química ao reduzir a energia de ativação, sem afetar o equilíbrio, além de serem regenerados ao final (FOGLER, 1999). Os catalisadores podem ser do tipo mássico, aqueles totalmente compostos pela fase ativa, ou do tipo suportado, aqueles que possuem apenas uma parte de sua massa total sendo ativa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Existem mais de um tipo de catálise, sendo as principais do tipo homogênea e do tipo heterogênea. A catálise heterogênea envolve mais de uma fase e, geralmente, os reagentes estão em fase líquida ou gasosa e o catalisador está em fase sólida (FOGLER, 1999).

Um catalisador em estado sólido é composto de suporte, agente catalítico ou fase ativa e promotor. Os suportes são materiais porosos que fornecem alta área superficial o que promove maior dispersão da fase ativa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). O agente catalítico consiste em um óxido metálico ou metal que está disperso no suporte (DE; ROCHA; SILVA, 2021). Já o promotor pode melhorar a performance do catalisador, seja estabilidade, seletividade ou atividade. A sua influência pode ser elucidada pela sua capacidade de modificar estruturalmente o catalisador (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003; JEONG *et al.*, 2006).

3.1.1 Síntese de catalisadores

A preparação de catalisadores não é uma simples tentativa de realizar uma série de experimentos, e sim exige um conhecimento básico de química, físico-química e de processos de engenharia (SCHMAL, 2016). As propriedades intrínsecas a um catalisador como seletividade, atividade, estabilidade estão diretamente ligadas ao método de preparação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Os catalisadores suportados são largamente utilizados no setor industrial. O suporte confere porosidade, dispersão e resistência mecânica ao catalisador, e pode ser inativo, sendo assim monofuncional, ou ser ativo e ser bifuncional. As etapas para preparação de um catalisador suportado são: 1) preparação do suporte, 2) impregnação das espécies ativas, 3) secagem, 4) calcinação e ativação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Existem diversos métodos de inserção da fase ativa, dentre eles destaca-se o método da impregnação úmida, processo comumente utilizado na síntese sendo um processo de inserção dos metais ou fase ativa ao suporte, que posteriormente é seco a fim de remover o solvente embebido (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003). Na figura 1 encontra-se um modelo simples de um catalisador suportado.

Figura 1 – Modelo simplificado de um catalisador suportado



Fonte: elaborado pelo autor.

3.1.2 Catalisadores de níquel

Uma das justificativas para a utilização de catalisadores de níquel é a boa relação custo-benefício, já que catalisadores constituídos de metais nobres como Pt, Pd e Rh possuem baixa disponibilidade e têm alto valor financeiro (SHROTRI *et al.*, 2012).

Após sintetizar os catalisadores, é necessário realizar a ativação dos mesmos com finalidade de aumentar a sua reatividade e estabilidade (MONTERO *et al.*, 2009). A realização do procedimento de calcinação previamente a sua ativação é essencial para controle das dimensões dos cristalitos de Ni⁰ (CHEN; ZHANG, 1992; SHAIKHUTDINOV *et al.*, 1995), pois durante o processo ocorre total decomposição dos sais existentes e reações entre os óxidos formados e o suporte (DA SILVA *et al.*, 2021).

A realização de um pré-tratamento, conhecida como ativação, tem papel fundamental na formação das fases ativas, condição que afeta no desempenho do catalisador (ASENCIOS; ASSAF, 2013). A formação do níquel metálico (Ni⁰), por exemplo, pela redução do óxido de níquel utilizando gás hidrogênio está mostrado na reação 1:



3.1.3 Catalisadores bimetálicos

Os catalisadores bimetálicos que em grande parte das vezes possuem propriedades químicas e eletrônicas distintas daquelas oriundas de seus metais, podem apresentar desempenho superior (DE *et al.*, 2016). Os estudos sobre esse tipo de catalisadores se iniciaram por volta da década de 1960 na Exxon Research and Engineering Company e, principalmente nas últimas duas décadas, ocorreu um grande aumento de trabalhos na literatura a respeito desse tipo de catalisador (DE *et al.*, 2016). Outro ponto importante a ser citado é que os mesmos começaram a ser notados comercialmente para uso em reforma de hidrocarbonetos por apresentarem atividade diferente daquela advinda de sistemas monometálicos (YU; POROSOFF; CHEN, 2012) pois ao adicionar um segundo metal a estrutura do catalisador, pode ocorrer melhora no desempenho catalítico por meio da modificação de fatores eletrônicos e/ou estruturais (TAO, 2012) sendo essa melhora diretamente relacionada a atividade, seletividade e estabilidade (YU; POROSOFF; CHEN, 2012). Outra questão é que um catalisador bimetálico é largamente definido como um cristalito que é composto por dois metais, e os mesmos podem formar uma estrutura de liga, intermetálica ou nanocomposta (TAO, 2012).

3.2 Adsorção

Por definição, adsorção é um fenômeno caracterizado pela capacidade de determinados sólidos em concentrar em sua superfície certas substâncias existentes em fluidos na forma líquida ou gasosa, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos de modo que, quanto maior a superfície externa, mais favorável será o processo de adsorção, o que justifica a utilização de sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). As espécies que se unem a superfície do material são chamadas de adsorvato e a superfície sólida no qual o adsorvato se concentra é chamada de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Existem dois modos de adsorção, o primeiro é denominado de fisissorção ou adsorção física que é a forma que consiste em uma interação fraca devido às forças de Van der Waals entre adsorvente e adsorvato. O segundo modo é denominado de quimissorção e que consiste em troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, o que resulta em uma ligação química, situação que torna essa interação mais intensa que no caso da fisissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Alguns fatores podem influenciar no processo de adsorção como a área superficial do material, propriedades do

adsorvente, propriedades do adsorvato, temperatura e pH (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.2.1 Isotermas de adsorção

A quantidade de gás adsorvido é diretamente proporcional a massa do sólido e que depende da pressão, temperatura e superfície de um sólido ou de um gás (SCHMAL, 2016).

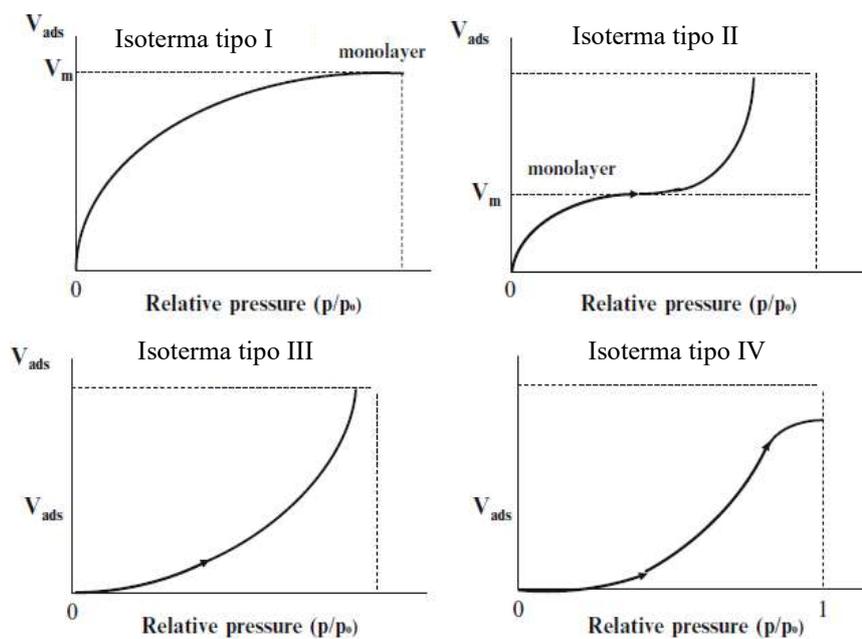
$$N = f(P, T, \text{gás}, \text{sólido}) \quad (2)$$

Em que N = quantidade de gás adsorvido, T = temperatura e P = pressão do gás. Para T constante:

$$N = f(P)_T \quad (3)$$

Que representa a isoterma de adsorção e dá a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio de pressão e temperatura constante (SCHMAL, 2016). Na figura 2 encontram-se exemplos de isotermas.

Figura 2 – Exemplos de isotermas de adsorção



Fonte: adaptada de SCHMAL, 2016.

Onde, V_m = Volume da monocamada e V_{ads} = Volume adsorvido. As isotermas experimentais mostradas na Figura 2 podem ser classificadas da seguinte forma (SCHMAL, 2016):

1 - A isoterma do Tipo I está relacionada com a quimissorção e atinge a saturação a baixas pressões relativas, com a formação de uma monocamada completa. Essa isoterma caracteriza os sólidos microporosos.

2 - A isoterma do Tipo II representa a monocamada incompleta seguida pela condensação capilar e ocorre principalmente em materiais porosos quando o volume tende ao infinito.

3 - A isoterma do Tipo III tende a infinito quando a pressão relativa tende ao valor unitário, que corresponde a fissorção em multicamadas superpostas que ocorrem em superfícies não porosas ou materiais macroporosos.

4 - A isoterma do Tipo IV é semelhante a isoterma do Tipo 3, no entanto, atinge a saturação com o aumento de pressão, e corresponde a uma condensação capilar completa.

3.2.2 Modelo de Langmuir

O modelo inicial de adsorção de gases foi proposto por Irving Langmuir em 1916 (SCHMAL, 2016). Langmuir sugeriu as seguintes hipóteses:

- 1- A superfície sólida necessita de um número definido de sítios para adsorção;
- 2- Cada sítio pode adsorver apenas uma única molécula;
- 3- Todos os sítios são equivalentes em energia, possuindo mesma energia de adsorção;
- 4- A adsorção independe da espécie vizinha adsorvida;
- 5- No equilíbrio a taxa de adsorção é igual a de dessorção;
- 6- No equilíbrio e com temperatura e pressão constantes, existem n_A mols de moléculas adsorvidas na superfícies;
- 7- A taxa de adsorção de uma molécula A depende da pressão parcial P_A e do número de sítios livres, a uma temperatura constante, e a taxa de dessorção do número de locais ocupados.

Equação de Langmuir para adsorção de uma molécula A:

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A P_A}}{1 + \sqrt{K_A P_A}} \quad (4)$$

No qual θ_A = fração de sítios ocupados, K_A = afinidade do gás com a superfície e P_A = Pressão parcial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos desde a síntese até a caracterização dos materiais foram todos realizadas no Laboratório de Adsorção e Catálise (Langmuir), localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química (DQAFQ) na Universidade Federal do Ceará (UFC).

4.1 Síntese da Alumina

A alumina é um composto químico formado por alumínio e oxigênio, sua fórmula molecular é Al_2O_3 . No contexto da catálise, a alumina é largamente utilizada a fim de melhorar a estabilidade térmica e promover maior dispersão das fases ativas (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

Para tornar possível a realização da síntese da alumina foram utilizados os reagentes: Nitrato de Alumínio nonohidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Hidróxido de amônio - NH_4OH e Quitosana - $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$.

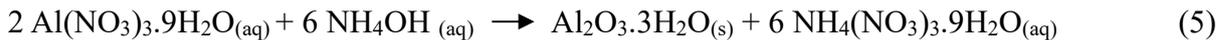
A fim de obter a alumina (Al_2O_3), primeiramente foi calculada a quantidade de mols de Al^{3+} presentes em 10 g (massa desejada) de Al_2O_3 . Dessa forma, admitindo uma massa de 10 g de alumina, obteve-se 0,098 mol de alumina, e a partir disso foi determinado uma quantidade de 0,196 mol de Al^{3+} que foi obtida a partir do Nitrato de Alumínio nonohidratado, resultando em aproximadamente 74 g desse sal.

Depois da obtenção da massa de sal de alumínio, foi determinada proporção de 1:3 entre o Al^{3+} e o monômero da quitosana. Após os devidos cálculos, foi obtida uma massa de aproximadamente 10,5 g de quitosana.

Após realizada a mistura dos reagentes acima, foi realizada secagem na capela com exaustão durante um período de 72 h. Posteriormente, foi realizada a calcinação em um forno mufla a uma temperatura de 550 °C a fim de obter a γ -Alumina, que é a fase metaestável mais utilizada em catálise, devido a sua área superficial e maior estabilidade térmica quando comparada com outras fases de alumina oriundas de temperatura menor (HART, 1990; CASTRO, 2005; DO ROSÁRIO, 2012). A reação de síntese da alumina pode ser vista na reação

(2).

Reação envolvida:



4.2 Impregnação dos metais no suporte catalítico

A inserção de metais no suporte catalítico pode ser realizada de diversas formas, sendo as principais, a coprecipitação, a deposição-precipitação e a impregnação úmida, que foi a utilizada para a inserção de metais no suporte, e que consiste em preparar soluções dos metais desejados a se inserir no suporte, e realizar a mistura de preferência com auxílio de aquecimento.

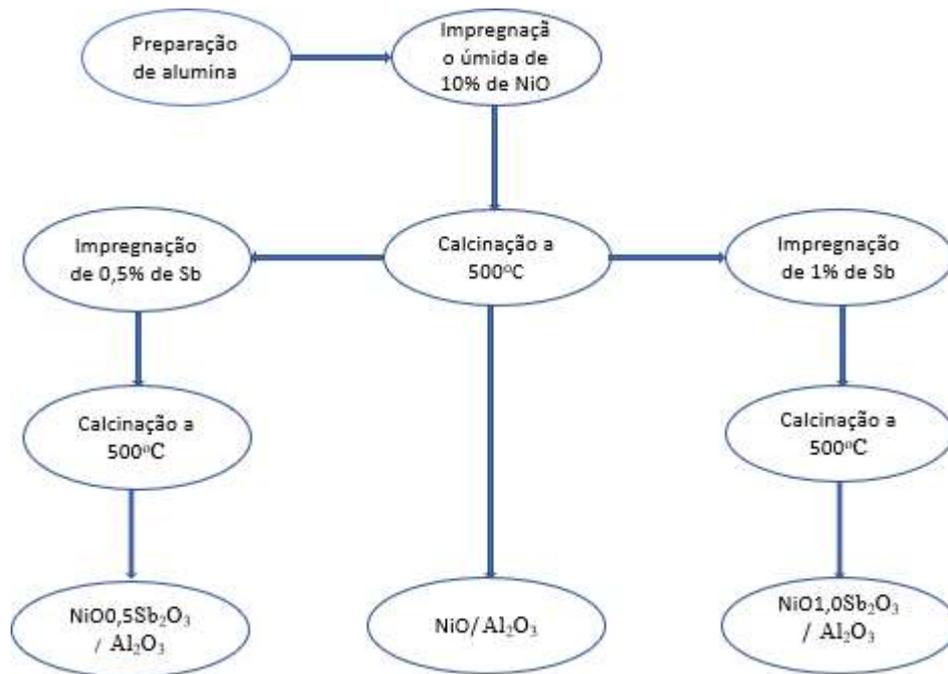
Com o objetivo de impregnar 10 % em massa de óxido de níquel na superfície do material foi pesada uma massa de 4,95 g de Nitrato de níquel hexaidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ e em seguida esse sal foi dissolvido em água destilada com auxílio de um béquer. Posteriormente, essa solução foi misturada ao suporte de alumina e aquecida a fim de realizar a impregnação no material.

Após a inserção do metal, foi realizada calcinação a 500 °C com finalidade de obter a fase não-ativa do catalisador, sendo essa o óxido de níquel em alumina ($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) com massa resultante de 10,9114 g.

Com finalidade de preparar três materiais diferentes, sendo eles: $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO}_{0,5}\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiO}_{1,0}\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi separada a massa de 10,9114 g para as três amostras, resultando em aproximadamente 3,637 g para cada. Foram reservadas duas das três amostras para realização de impregnação úmida de uma solução de Tricloreto de Antimônio – SbCl_3 , onde foram preparadas duas soluções a partir de 0,5 % e 1% em massa de SbCl_3 , correspondendo a 0,01822 g para 0,5 % e 0,03629 g para 1 %. Em seguida, foram preparadas duas soluções com as respectivas massas anteriormente mencionadas a partir da dissolução em acetona e após esse procedimento foi realizada a impregnação úmida sob agitação, mas sem aquecimento, pois a acetona apresenta baixo ponto de ebulição se comparada com a água. Por

último, foi realizada calcinação a 500 °C a fim de obter os materiais desejados. O resumo total da síntese pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 – Resumo do procedimento experimental de síntese dos catalisadores



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Redução a Temperatura programada

Um dos métodos mais utilizados para caracterização de catalisadores é a Redução a Temperatura Programada (RTP). Esse método consiste em passar uma mistura redutora, geralmente com a utilização de gás hidrogênio (H_2) diluído em gás nitrogênio (N_2), com o aumento da temperatura programada, e dessa forma verificar o consumo de hidrogênio na redução de um óxido para um metal (SCHMAL, 2016).

Nos testes de redução em temperatura programada com gás hidrogênio, as amostras anteriormente calcinadas foram inseridas em um reator de quartzo e submetidas a uma atmosfera gasosa composta pela mistura redutora a uma vazão de 20 mL/min. Foi utilizada uma

taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente até 995 °C. No decorrer da análise, foi registrado o consumo de hidrogênio, utilizando um equipamento confeccionado no próprio laboratório.

4.3.2 Dessorção a Temperatura Programada

Outro método bastante utilizado para caracterização é a Dessorção a Temperatura Programada (DTP). Esse método funciona para determinar características da superfície do catalisador e determinar de maneira qualitativa e quantitativa as moléculas adsorvidas na superfície de um sólido poroso ou não-poroso. Também oferece a capacidade de observar a influência desses parâmetros na adsorção de moléculas e sobre a cinética do processo (SCHMAL, 2016).

Os ensaios de dessorção foram realizados de duas maneiras, sendo o primeiro realizado com óxidos e o segundo com metais. Na primeira forma, as amostras foram colocadas em um reator e foram submetidas a uma temperatura de 600 °C com a utilização de gás hélio, em seguida foi realizado resfriamento até a temperatura ambiente. Depois aqueceu-se até 50 °C a uma taxa de 2,5 °C/min. Manteve-se a temperatura de 50 °C com fluxo de gás hélio a uma taxa de 20 mL/min e, dessa forma, foi realizada adsorção através de injeções de piridina. Foram realizadas de 4 a 6 injeções de 0,2 µL de piridina e, após esse procedimento, foi feito resfriamento até a temperatura ambiente. Em seguida, iniciou-se a dessorção com máximo de temperatura em 550 °C.

No segundo tipo de ensaio, inicialmente fez-se redução a temperatura programada com máximo em 600 °C, temperatura que mostrou maior consumo de hidrogênio de acordo com os dados obtidos via RTP. Após realizada a redução, repetiu-se o mesmo procedimento para a primeira forma.

4.3.3 Adsorção de H₂

O experimento de adsorção de hidrogênio foi conduzido utilizando uma amostra

calcificada de massa 200 mg e foi submetida a ativação sob fluxo de gás hidrogênio a 600 °C durante 30 min. Em 600 °C foi realizada substituição de H₂ por N₂ para eliminar o H₂ do sistema. Ao atingir a temperatura ambiente (25 °C), sob fluxo de nitrogênio, foram feitas injeções de 50 uL da mistura gasosa (8 % de H₂ em N₂). Essas injeções foram feitas até a visualização de sinal constante do detector de condutividade térmica (DCT).

4.4 Testes catalíticos

4.4.1 Reações de Hidrogenação do Benzeno e do Tolueno

Os testes catalíticos utilizando reações de hidrogenação do benzeno e do tolueno inicialmente foram conduzidos para o tolueno. Utilizou-se um saturador a uma temperatura de 20 °C resultando em uma pressão de vapor de 20 mmHg. O fluxo de gás na linha reacional foi ajustado para 20 mL/min. Já para o benzeno os testes foram conduzidos utilizando temperatura de 5 °C no saturador o que resultou numa pressão de vapor de 28 mmHg. O fluxo para essa reação foi mantido em 20 mL/min.

4.4.2 Reações de Hidrogenação Competitiva

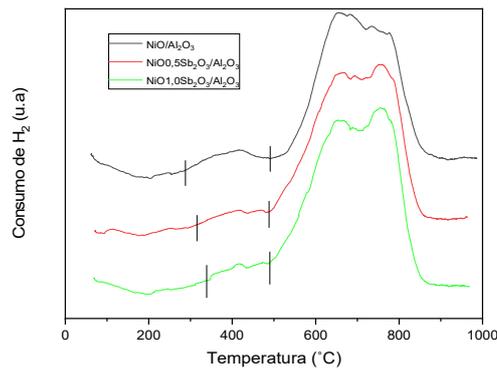
Nos testes de hidrogenação competitiva foram utilizados dois saturadores, um para o benzeno e outro para tolueno. Manteve-se as mesmas condições reacionais relacionadas a temperatura e pressão de vapor das reações individuais. O fluxo total utilizado foi 20 mL/min sendo 8,4 mL/min para o benzeno e 11,6 mL/min para o tolueno.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Após a realização de RTP com máximo em 995 °C foram obtidos os seguintes perfis de consumo de hidrogênio para NiO/Al₂O₃, NiO0,5Sb₂O₃/Al₂O₃ e NiO1,0Sb₂O₃/Al₂O₃ podendo ser observados na figura 4:

Figura 4 – Redução a Temperatura Programada das amostras sintetizadas.



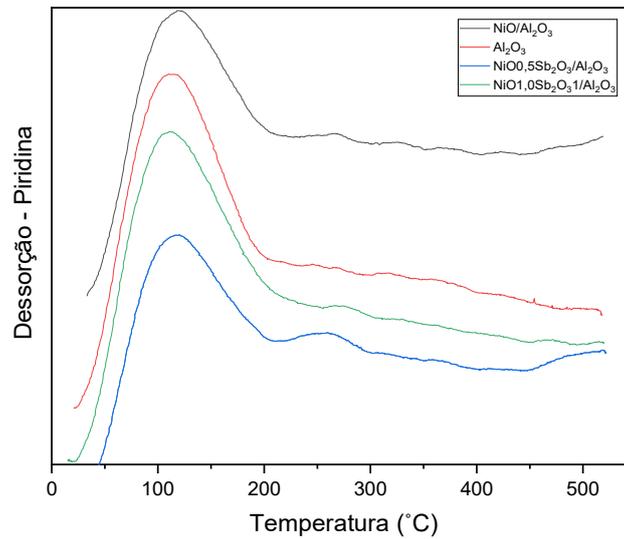
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao observar-se os perfis apresentados na figura 4 e comparando-os, nota-se que as amostras de NiO0,5Sb₂O₃/Al₂O₃ e NiO1,0Sb₂O₃/Al₂O₃ apresentaram pico de consumo de H₂ menor intensidade na região de 300 °C a 500 °C se comparado com a mesma faixa de temperatura com a amostra de NiO/Al₂O₃. Observando os traços feitos nas figuras, nota-se que o pico maior de consumo de hidrogênio para as amostras que contém antimônio inicia-se em uma temperatura de valor de 30 °C abaixo se comparado ao início do mesmo pico para a amostra livre de antimônio. Sugere-se que esse comportamento seja devido a presença do antimônio (Sb) que causa um efeito geométrico, efeito esse que proporciona maior dispersão dos óxidos de níquel, o que gera um maior consumo de hidrogênio em uma temperatura inferior, ou seja, a presença de óxidos de antimônio pode catalisar a redução dos óxidos de níquel, esse comportamento pode ser observado em (LAHN *et al.*, 1991).

5.2 Dessorção a Temperatura Programada (DTP)

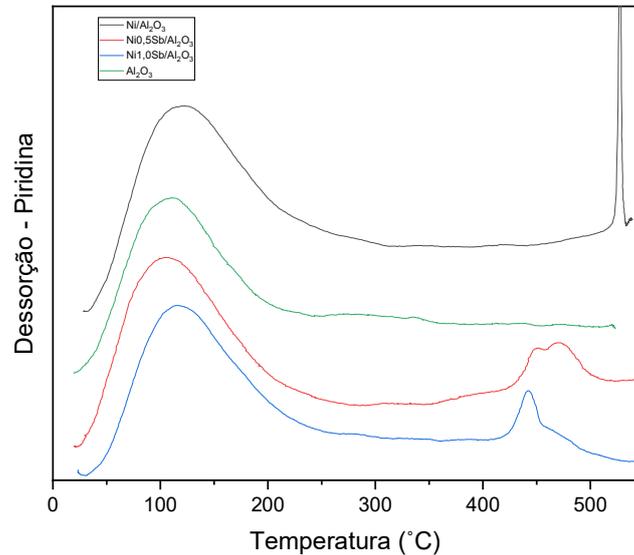
Após a realização de TPD com a forma oxidada e reduzida das amostras, foram obtidos perfis para todas essas amostras, incluindo a alumina. Podendo ser observados nas figuras 5 e 6.

Figura 5 – Dessorção a Temperatura Programada de Piridina relacionadas às amostras oxidadas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 6 – Dessorção a Temperatura Programada de Piridina relacionadas às amostras reduzidas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao visualizar os quatro perfis, nota-se a presença de uma banda intensa e larga com máximo em 100 °C que é correspondente a interação ácido-base da molécula de piridina com a alumina, sugerindo interações fracas, já que a desorção ocorre em temperatura baixa. Comparando as duas figuras 5 e 6, observa-se que o perfil Ni/Al₂O₃ apresentou pico intenso acima de 500 °C, o qual é correspondente a decomposição da piridina. Já as amostras de Ni_{0,5}Sb/Al₂O₃ e Ni_{1,0}Sb/Al₂O₃ apresentaram em temperatura um pouco abaixo de 500 °C; sendo esse um forte indicativo do efeito do Sb sobre as propriedades das partículas de Ni. A interação do Sb com Ni pode afetar na intensidade da interação entre piridina e Ni, facilitando a desorção de piridina, situação mostrada por picos de menor intensidade e localizados em temperatura inferior. No entanto, devido ao não monitoramento da substância correspondente ao pico, não se pode descartar que a inserção de Sb diminui a temperatura de decomposição da piridina adsorvida. Merece destaque nas figuras 5 e 6, que a adição de Sb não afeta de modo perceptível na energia de interação da piridina com a alumina, cuja banda de desorção ocorre abaixo de 200 °C.

5.3 Adsorção de H₂

Ao realizar os testes de adsorção de hidrogênio foram obtidos os seguintes dados que estão dispostos na tabela 1.

Tabela 1 – Dados de dispersão para amostras de Ni/Al₂O₃, Ni_{0,5}Sb/Al₂O₃ e Ni_{1,0}Sb/Al₂O₃.

Amostras	Dispersão (%Ni)
Ni/Al ₂ O ₃	0,092
Ni _{0,5} Sb/Al ₂ O ₃	0,041
Ni _{1,0} Sb/Al ₂ O ₃	0,073

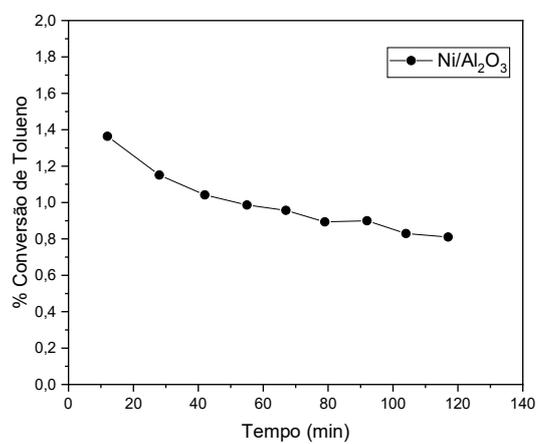
Fonte: elaborado pelo autor

Ao analisar os dados da Tabela 1 pode-se afirmar que o aumento do teor de Sb no geral, reduziu a dispersão de átomos de Ni. Comportamento esse que pode ser explicado pelas interações Ni-Sb nas amostras com teores de 0,5 % e 1 % de Sb.

5.4 Reações de Hidrogenação do Benzeno e do Tolueno

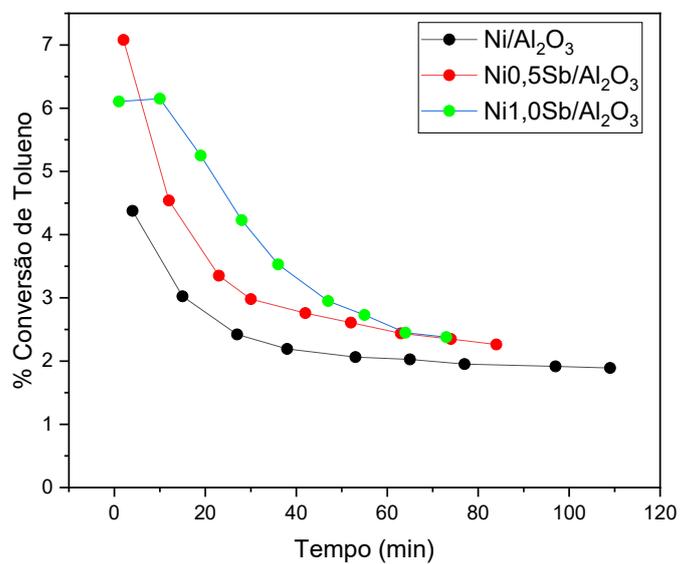
Foram realizados testes catalíticos utilizando a reação de hidrogenação do benzeno e do tolueno. Nos testes utilizando o tolueno, foram utilizadas as temperaturas de 70 °C, 94 °C e 112 °C para todas as amostras sintetizadas. Para os testes com benzeno, foram utilizadas as temperaturas de 72 °C, 92 °C e 116 °C. Os resultados dos testes utilizando o tolueno se encontram nas figuras 7, 8 e 9. Para o benzeno se encontram nas figuras 10, 11 e 12.

Figura 7 – Perfil de conversão de tolueno a 70 °C.



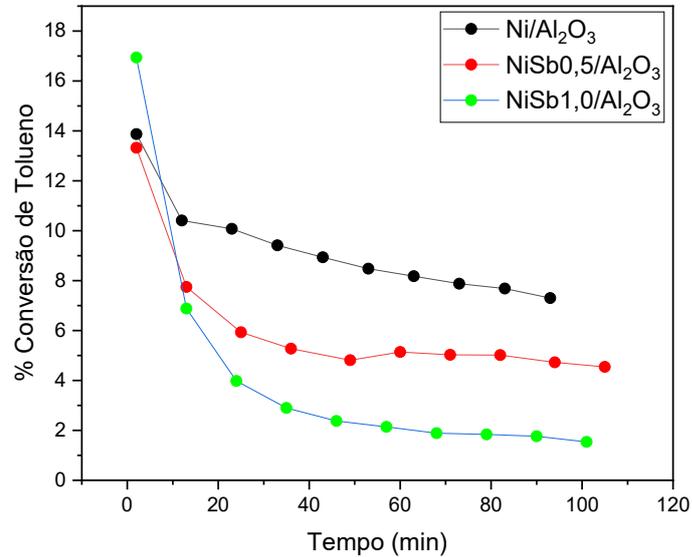
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8 – Perfis de conversão de tolueno para diferentes amostras a 94 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

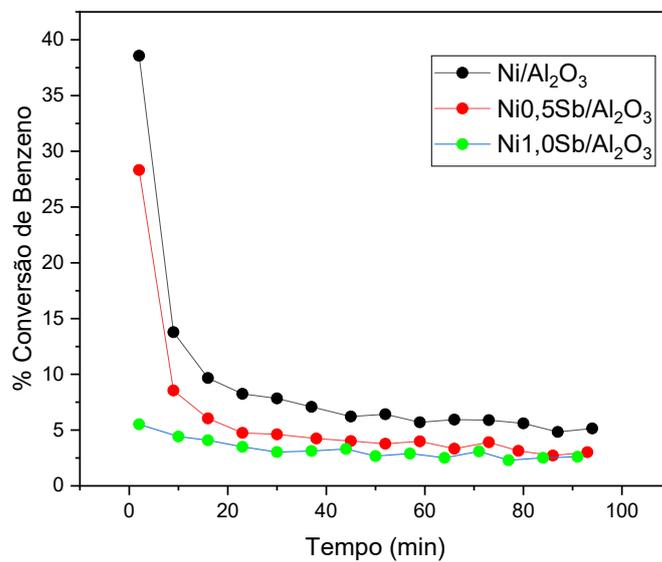
Figura 9 – Perfis de conversão de tolueno para diferentes amostras a 112 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

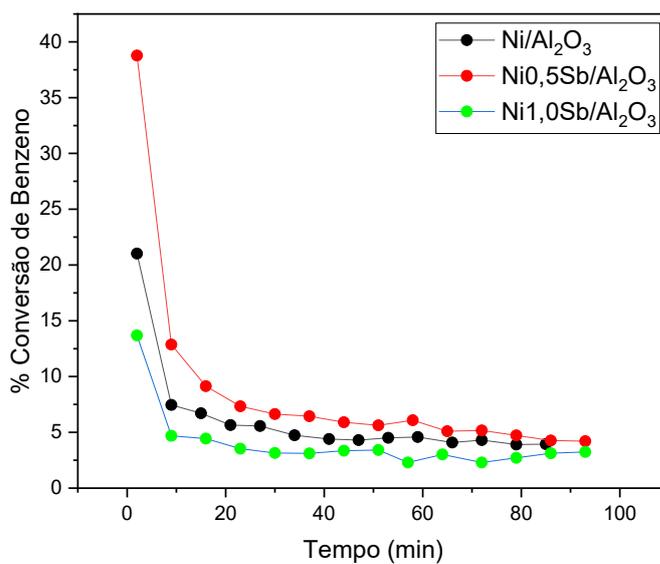
Analisando o perfil da figura 7, pode-se observar uma baixa conversão de tolueno em temperatura de 70 °C para Ni/Al₂O₃. Porém, a adição de Sb, em qualquer uma das proporções utilizadas, resultou em material não ativo para essa reação na temperatura de 70 °C. Uma possível explicação seria de que o Sb está afetando a atividade catalítica do níquel e a temperatura é baixa para a ocorrência das reações de hidrogenação desejadas. Ao observar os perfis da figura 8, nota-se que as amostras que contém Sb apresentaram maior conversão de tolueno na temperatura de 94 °C. Possivelmente a presença de Sb com esses teores empregados e nessa temperatura específica promoveu efeitos geométricos e/ou eletrônicos, aumentando a quantidade de sítios disponíveis e atividade catalítica pelos átomos de Ni. Por último, analisando a figura 9 nota-se que as amostras que contém Sb apresentaram menor poder de conversão na temperatura de 112 °C. Nessa situação, sugere-se pode haver interação do Sb com o Ni, dificultando a ocorrência de hidrogenação em alguns sítios do catalisador. Outra possível explicação seria de que em temperaturas superiores a 100 °C pode ocorrer competição entre a reação de hidrogenação e desidrogenação, o que faz com que a reação de desidrogenação seja termodinamicamente favorecida. Portanto, pode-se dizer que de alguma forma o Sb afetou na conversão quando houve mudança de temperatura de 94 °C para 112 °C.

Figura 10 – Perfis de conversão de benzeno para diferentes amostras a 72 °C.



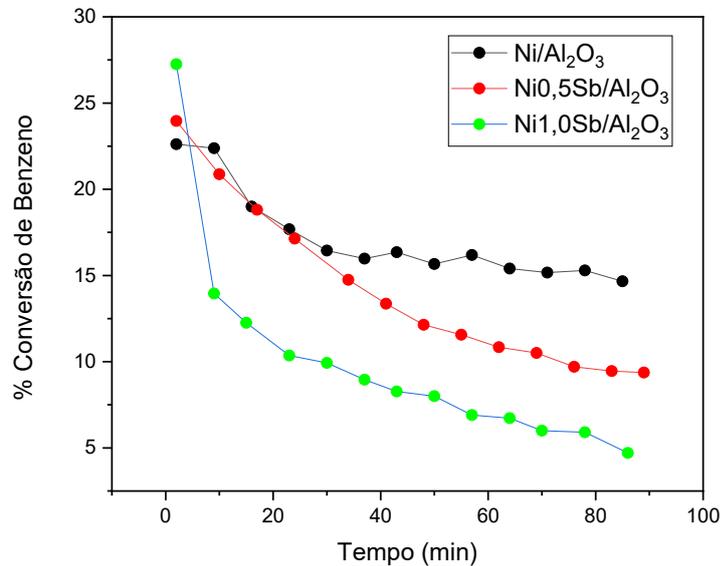
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11 – Perfis de conversão de benzeno para diferentes amostras a 92 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 12 – Perfis de conversão de benzeno para diferentes amostras a 116 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

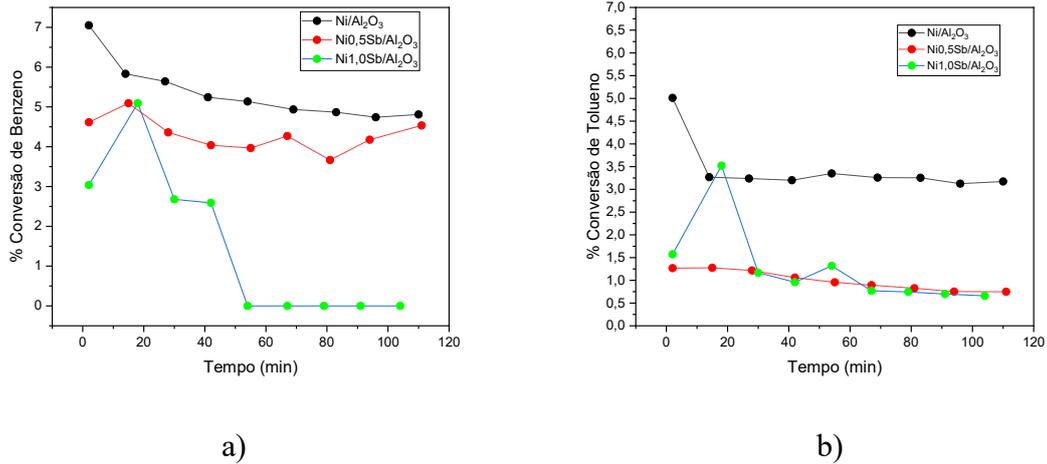
Ao analisar a figura 10, nota-se que as amostras que possuem Sb em sua composição apresentaram menor conversão de benzeno na temperatura de 72 °C. Sugere-se que há impedimento por parte do Sb, o que reduz a conversão. Na figura 11, a amostra com 0,5 % de Sb apresentou maior conversão de benzeno em relação a amostra de Ni/Al₂O₃. Pode-se sugerir que nessas condições reacionais, especificamente, o teor de 0,5 % foi benéfico, ou seja, promoveu uma melhora na atividade catalítica nessa temperatura de 92 °C. Na figura 12, observa-se comportamento similar a figura 10, onde o efeito da adição do Sb foi prejudicial a atividade catalítica, ocorrendo perda de conversão de reagente.

5.5 Reações de Hidrogenação competitiva

A fim de verificar a influência do antimônio sobre a atividade catalítica do níquel, foram realizadas reações de hidrogenação também do tipo competitiva. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 95 °C e 117 °C utilizando a mistura reacional Benzeno/Tolueno.

Os testes competitivos foram realizados para todas as amostras sintetizadas. Nas figuras 13 a) e b) se encontram os resultados dos testes.

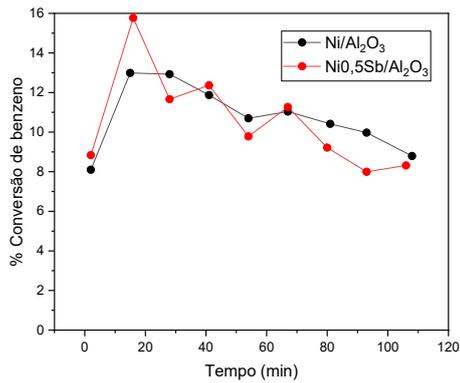
Figura 13 – a) Resultado de hidrogenação relativa de Benzeno na temperatura de 95 °C, b) Resultado de hidrogenação relativa de Tolueno na temperatura de 95 °C.



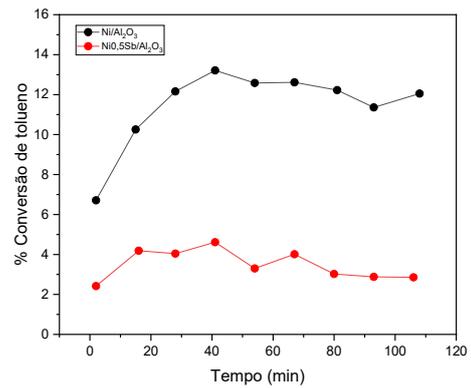
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao observar os perfis das figuras 13 a) e b), observa-se maior conversão de benzeno se comparado ao tolueno para a amostra de Ni/Al₂O₃ a 95 °C. O contrário era o esperado como resultado desse experimento, devido a maior reatividade do tolueno, sugere que fatores operacionais justifiquem o resultado observado. Na amostra com 0,5 % de teor de Sb, mostrou maior conversão de benzeno do que de tolueno. Já com 1 % de teor de Sb, observou-se maior conversão de tolueno do que de benzeno. O que indica que o Sb pode estar afetando eletronicamente essa hidrogenação, favorecendo o benzeno ou o tolueno, dependendo do teor aplicado nessa temperatura. Observa-se também que dados de conversão relacionados a hidrogenação competitiva a 95 °C não seguem os dados da figura 8 e 11.

Figura 14 – a) Resultado de hidrogenação relativa de Benzeno na temperatura de 117 °C, b) Resultado de hidrogenação relativa do Tolueno na temperatura de 117 °C.



a)



b)

Fonte: elaborado pelo autor.

Ao analisar as figuras 14 a) e b), a amostra de Ni/Al₂O₃ proporcionou maior conversão de tolueno do que de benzeno. A maior reatividade do tolueno pode explicar esse resultado. A amostra com teor de 0,5 % de Sb mostrou maior conversão relativa de benzeno. Sugerindo que o Sb esteja afetando essa reação. Já a amostra com 1 % de teor de Sb não apresentou conversão.

6 CONCLUSÃO

Considerando os resultados do trabalho, observa-se que de fato a adição de Sb afeta as propriedades das partículas de NiO e/ou Ni. Foram observadas pequenas mudanças na temperatura de redução dos NiO nos perfis de RTP. Os perfis de DTP forneceram informações sobre a acidez do material e conclui-se que a adição de um dopante não afetou o pico de dessorção a 100 °C, já que o mesmo é atribuído a interação piridina-alumina.

Entretanto, a adição de Sb afeta a interação entre Ni e Piridina, evidência observada pelo decréscimo da temperatura de decomposição da Piridina. O resultado do experimento de adsorção de hidrogênio mostrou decréscimo da dispersão do Ni, podendo ser devido também a interação Ni-Sb.

Já os testes catalíticos mostraram que a adição de Sb afeta a atividade catalítica do Ni. No entanto, se faz necessário melhor compreensão do efeito da variação de temperatura sobre os processos de hidrogenação/desidrogenação em amostras contendo Sb.

Portanto, conclui-se que são necessários a realização de mais testes de adsorção com maior massa de catalisador e testes catalíticos com diferentes teores de dopante em temperaturas, além da realização de estudos teórico-computacionais para se obter melhores e mais informações relacionadas a interação do reagente (benzeno, tolueno e H₂) como sítio catalítico (Ni).

7 REFERÊNCIAS

ARAMOUNI, N. A. K. *et al.* Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 3, p. 2570-2585, 2018.

ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 247-252, 2013.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamental in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 299-314, 2003.

CASTRO, R. H. R. Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

CHEN, Y.; ZHANG, L. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides. **Catalysis letters**, v. 12, p. 51-62, 1992.

DA SILVA, F. DE A. R. *et al.* Role of tin on the electronic properties of Ni/Al₂O₃ catalyst and its effect over the methane dry reforming reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 618, 25 maio 2021.

DE, S. *et al.* Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. **Energy and Environmental Science Royal Society of Chemistry**, 1 nov. 2016.

DO ROSÁRIO, D. C. C. Estudo da influência dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na Transição de Fase Amorfo Gama da Alumina. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

FIGUEIREDO, J. .; RIBEIRO, F. . **Catálise Heterogênea**. 1 ed. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3 ed. ed. New Jersey: PrenticeHall PTR, 1999.

HART, L. D. Alumina chemicals: Sci. Technol. and tec. hand. Westerville, OH, 617 p. 1990
JEONG, H. *et al.* Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n.1-2, p. 43-48, 2006.

LANH, H. D. *et al.* Conversion of cyclohexane on Ni[(Sb, Pb, Cu)/Al₂O₃] bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 129, n. 1, p. 58–66, 1 maio 1991.

MONTERO, J. M. *et al.* Structure-sensitive biodiesel synthesis over MgO nanocrystals. **Green Chemistry**, v. 11, n. 2, p. 265-268, 2009.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teórico e aplicações ambientais. Fortaleza: **Imprensa Universitária**, 2014. 256p.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: **John Wiley & Sons**, 1984.

SCHMAL, M. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**. Springer International Publishing. Switzerland, 2016.

SHAIKHUTDINOV, S. K. *et al.* Coprecipitated NiAl and NiCuAl catalysts for methane decomposition and carbon deposition I. Genesis of Calcined and reduced catalysts.

Applied Catalysis A, General, v. 126, n. 1, p. 125-139, 1995.

SHROTRI, A. *et al.* Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts.

Catalysis Science & Technology, v. 2, n. 9, p. 1852, 2012.

TAO, F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts.

Chemical Society Reviews, v. 41, n. 24, p. 7977–7979, 19 nov. 2012.

VALENTINI, A.; FERNANDO, L.; PROBST, D. **Estudo da influência de diferentes suportes em catalisadores de níquel através de reação competitiva.** v. 50, n. 1, p. 1–7, 2001.

YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. **Review of Pt-based bimetallic catalysis:**

From model surfaces to supported catalysts **Chemical Reviews**, 14 nov. 2012.