



Caracterização por TPR de Catalisadores para
Oxidação Seletiva de CO – Desenvolvimento de
Software, Modelagem Cinética e Análise Estatística

Gabriel de Figueiredo da Costa

Projeto Final de Curso

Orientadores

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza – D. Sc.

Raquel Massad Cavalcante – M. Sc.

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro – D. Sc.

Dezembro de 2012

Caracterização por TPR de Catalisadores para Oxidação Seletiva de CO – Desenvolvimento de Software, Modelagem Cinética e Análise Estatística

Gabriel de Figueiredo da Costa

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Carlos André Vaz Junior – D. Sc.

Leonardo Travalloni – D. Sc.

Robinson Luciano Manfro – M. Sc.

Orientado por:

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza – D. Sc.

Raquel Massad Cavalcante – M. Sc.

Nielson Fernando da Paixão Ribeiro – D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2012

FIGUEIREDO-DA-COSTA, Gabriel de.

Caracterização por TPR de catalisadores para oxidação seletiva de CO – desenvolvimento de software, modelagem cinética e análise estatística / Gabriel de Figueiredo da Costa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

vii, 53 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, Raquel Massad Cavalcante e Nielson Fernando da Paixão Ribeiro.

1. Catálise; 2. TPR; 3. Modelagem cinética; 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ); 5. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, Raquel Massad Cavalcante e Nielson Fernando da Paixão Ribeiro; I. Caracterização por TPR de catalisadores para oxidação seletiva de CO – desenvolvimento de software, modelagem cinética e análise estatística.

“Não há nada eventual sobre a natureza das coisas,
elas são, pelo contrário, determinadas pela necessidade
da natureza divina de existir e operar de uma certa maneira”.

Baruch Spinoza (tradução livre)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores por toda a paciência e os conselhos sem os quais este trabalho não teria sido realizado, e sobretudo a Raquel Massad, pelas brilhantes ideias que surgem quando pensamos juntos;

ao amigo e namorado Lucas Carreira, por ajudar a testar o software e descobrir alguns *bugs*, e por todo o companheirismo neste atribulado último período;

à técnica Yasmin Lanatte e à aluna de IC Gabriella Doutel, pelas brincadeiras e pela grande ajuda nas análises;

a todos os alunos de IC, mestrado e doutorado do LabTech pela ajuda com os equipamentos e pelos momentos de descontração;

e à minha família, por todo o suporte.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

**CARACTERIZAÇÃO POR TPR DE CATALISADORES PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DE CO –
DESENVOLVIMENTO DE SOFTWARE, MODELAGEM CINÉTICA E ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Gabriel de Figueiredo da Costa

Dezembro de 2012

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc., Raquel Massad Cavalcante, M. Sc e Nielson Fernando da Paixão Ribeiro, D. Sc..

Catalisadores de cobre vêm sendo largamente usados na reação de oxidação seletiva (SELOX) de CO em correntes ricas em hidrogênio, visando a purificação dessas correntes para alimentação de células a combustível. Esses catalisadores são sintetizados como uma mistura de óxidos e necessitam de uma etapa de redução do óxido de cobre a Cu^0 . A etapa de redução pode ser estudada pela análise de redução a temperatura programada (TPR). Este trabalho tem como objetivos a descrição do preparo de catalisadores de cobre suportado em céria (CuCe) e em um composto tipo-hidrotalcita (CuHTCMg) para reação SELOX, o desenvolvimento de um software em ambiente MATLAB para o tratamento de resultados de TPR, a modelagem cinética dos resultados obtidos por modelos de enésima ordem ou de Avrami-Erofeyev com n dimensões, assim como a análise estatística dos ajustes realizados. O melhor modelo para descrever o catalisador CuHTCMg foi o de 3ª ordem, e para CuCe foram observados dois picos de redução, melhor descritos por modelos de 3ª e 2ª ordens, respectivamente. As regiões de confiança dos parâmetros, assim como as incertezas de previsão, indicaram que os modelos se ajustam bem aos pontos experimentais para a redução dos dois catalisadores. O critério de Lilliefors acusou polarização dos erros apenas para o ajuste do catalisador CuCe.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	5
2.1. Técnicas com Temperatura Programada	5
2.2. Modelos cinéticos de redução	7
2.3. Ajuste de parâmetros cinéticos	9
2.4. Métodos estatísticos para análise da qualidade dos modelos ajustados	10
Capítulo 3. Materiais e Métodos	14
3.1. Preparo dos catalisadores	14
3.2. Análises de redução a temperatura programada (TPR)	15
3.3. Desenvolvimento do programa de quantificação	16
3.4. Estimacão de parâmetros cinéticos	17
3.5. Análise estatística da qualidade dos modelos ajustados	18
Capítulo 4. Resultados e discussão	20
4.1. Resultados das análises de TPR	20
4.2. Funcionamento do programa de quantificação	23
4.3. Estimacão de parâmetros cinéticos	27
4.4. Análise estatística da qualidade dos modelos ajustados	29
Capítulo 5. Conclusão	42
Referências Bibliográficas	44
Apêndice A1 Rotina do MATLAB: ajuste de modelo para o catalisador CuHTCMg	47
Apêndice A2 Rotina do MATLAB: ajuste de modelo para o catalisador CuCe	49
Apêndice A3 Rotinas do MATLAB: funções auxiliares	52

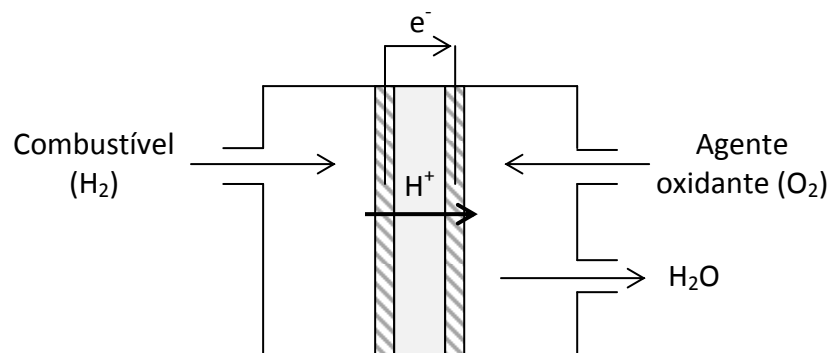
ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Esquema representando uma célula a combustível (adaptado de CAVALCANTE, 2012)	1
Figura 2.1.1 -	Esquema representando a redução de catalisadores com diferentes dispersões	6
Figura 2.1.2 -	Perfil de redução típico de catalisador CuO/CeO ₂ com diferentes temperaturas de calcinação (Scirèet <i>al.</i> , 2012)	7
Figura 2.4.1 -	Comparação entre modelo linear e modelo super-parametrizado para o ajuste de N = 8 pontos (adaptado de SCHWAAB e PINTO, 2007a)	12
Figura 3.2.1 -	Esquema da unidade de TPR	16
Figura 4.1.1 -	Perfil de TPR do catalisador CuHTCMg (3 análises)	20
Figura 4.1.2 -	Perfil de TPR do catalisador CuCe (3 análises)	22
Figura 4.2.1 -	Interface do programa para quantificação dos resultados de TPR	23
Figura 4.2.2 -	Gráfico dos dados brutos gerado pelo programa (catalisador CuCe)	24
Figura 4.2.3 -	Gráficos apresentando os resultados tratados (catalisador CuCe)	25
Figura 4.2.4 -	Gráfico apresentando a quantificação de dois picos (catalisador CuCe)	26
Figura 4.3.1 -	Dados experimentais e modelos de 2ª ordem ajustados (CuHTCMg)	28
Figura 4.3.2 -	Dados experimentais e modelos de 3ª ordem ajustados (CuHTCMg)	28
Figura 4.3.3 -	Dados experimentais e modelos de 2ª ordem ajustados (CuCe)	30
Figura 4.3.4 -	Dados experimentais e modelos de 3ª ordem ajustados (CuCe)	31
Figura 4.4.1 -	Regiões de confiança normalizadas, para ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuHTCMg)	32
Figura 4.4.2 -	Valores experimentais e previstos pelo modelo de 2ª ordem (CuHTCMg)	33
Figura 4.4.3 -	Resíduos da previsão pelo modelo de 2ª ordem (CuHTCMg)	33
Figura 4.4.4 -	Valores experimentais e previstos pelo modelo de 3ª ordem (CuHTCMg)	33
Figura 4.4.5 -	Resíduos da previsão pelo modelo de 3ª ordem (CuHTCMg)	33
Figura 4.4.6 -	Regiões de confiança normalizadas, para os parâmetros k1 e E1 dos ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuCe)	35
Figura 4.4.7 -	Regiões de confiança normalizadas, para os parâmetros k2 e E2 dos ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuCe)	35
Figura 4.4.8 -	Valores experimentais e previstos pelo modelo de 2ª ordem (CuCe)	36
Figura 4.4.9 -	Resíduos da previsão pelo modelo de 2ª ordem (CuCe)	36
Figura 4.4.10 -	Valores experimentais e previstos pelo modelo de 3ª ordem (CuCe)	36
Figura 4.4.11 -	Resíduos da previsão pelo modelo de 3ª ordem (CuCe)	36
Figura 4.4.12 -	Dados experimentais e modelos ajustados considerando 3ª ordem para o primeiro pico e 2ª ordem para o segundo (CuCe)	37
Figura 4.4.13 -	Regiões de confiança dos parâmetros k1, E1 normalizadas (catalisador CuCe)	38
Figura 4.4.14 -	Regiões de confiança dos parâmetros k2, E2 normalizadas (catalisador CuCe)	38
Figura 4.4.15 -	Valores experimentais e previstos pelo modelo de ordem mista (CuCe)	39
Figura 4.4.16 -	Resíduos da previsão pelo modelo de ordem mista (CuCe)	39

1. Introdução

Em um mundo cada vez mais preocupado com o meio ambiente e com a sustentabilidade, a geração de energia se tornou uma questão de grande importância, e inúmeras pesquisas vêm sendo desenvolvidas em busca de fontes que produzam menos gases poluentes e resíduos que a atual matriz energética - baseada no petróleo. Uma alternativa que vem ganhando espaço nas pesquisas ao redor do mundo são as células a combustível. Seu funcionamento foi primeiramente descrito por Sir William R. Grove, em 1839, que usou hidrogênio, oxigênio e eletrodos de platina para gerar energia elétrica (MERLE *et al.*, 2011).

As células a combustível mais usadas são compostas por dois eletrodos distintos – nas quais o combustível e o agente oxidante são admitidos – separados por uma membrana polimérica trocadora de prótons, como mostrado na Figura 1.1.



**Figura 1.1 – Esquema representando uma célula a combustível
(adaptado de CAVALCANTE, 2012)**

O funcionamento da célula, usando hidrogênio como combustível, se dá pela dissociação da molécula de hidrogênio em dois prótons e dois elétrons sobre o anodo. Os prótons permeiam pela membrana polimérica, enquanto os elétrons passam por um circuito externo, com uma diferença de potencial de aproximadamente 0,7 V. Os elétrons e os prótons se unem novamente no outro compartimento da célula, onde, sobre o catodo, reagem com oxigênio formando água. Associações em série de células deste tipo podem ser feitas para obter uma maior voltagem, e sua grande vantagem é a formação de água como único subproduto, constituindo assim uma fonte de energia renovável (por utilizar hidrogênio) e limpa.

O hidrogênio utilizado em tais células pode ser produzido a partir de diversas fontes, e geralmente a primeira etapa de sua produção é a reforma a vapor. Nesta reação, uma corrente contendo vapor de água e o composto ou a mistura a ser reformada (por exemplo, gás natural ou alcatrão) é admitida em um reator com um leito catalítico apropriado para formar o gás de síntese, uma mistura rica em hidrogênio e monóxido de carbono. Uma etapa posterior de deslocamento gás-água (reação de *shift*) pode ser realizada, para que parte do monóxido de carbono reaja com a água formando mais hidrogênio.

Após a reação de *shift*, a corrente gasosa ainda contém cerca de 1% de CO, quantidade que, embora pequena, pode envenenar os eletrodos de platina utilizados em células a hidrogênio. O ideal para que estas células tenham uma boa eficiência por um período prolongado é o uso de uma corrente de hidrogênio com até 10 ppm de CO (KIM e LIM, 2002). Por isso, antes da utilização em células a combustível, a corrente de hidrogênio deve ser submetida a uma etapa adicional de purificação.

A conversão do CO contido em uma corrente rica em hidrogênio pode ser realizada por uma reação de oxidação seletiva (SELOX). Esta etapa utiliza catalisadores específicos para reagir o CO com oxigênio sem a oxidação do hidrogênio – o que consumiria parte do gás de interesse - e é geralmente realizada em baixas temperaturas (< 250°C).

Os catalisadores clássicos usados na reação SELOX são de metais nobres suportados, possuindo uma atividade consideravelmente boa (RIBEIRO, 2008), mas um custo muito elevado que desencoraja seu uso em escala industrial. Catalisadores alternativos mais economicamente viáveis, principalmente os de cobre suportado em céria, vêm sendo estudados por diversos autores, como Moretti *et al.* (2007), Cheekatamarla *et al.* (2005), Cavalcante (2012), entre outros.

A síntese dos catalisadores pode ser feita por métodos tradicionais conhecidos na literatura, como os métodos da coprecipitação ou da impregnação. Após a preparação e a secagem da mistura de precursores, os catalisadores são calcinados a uma mistura de óxidos, e então reduzidos com uma corrente de hidrogênio para a formação da fase ativa – que, no caso dos catalisadores citados, é o cobre metálico superficial.

A etapa de redução é essencial neste e em outros casos nos quais a preparação do catalisador seguida de calcinação forma uma mistura de óxidos, e a fase ativa envolvida na reação é um metal. A redução geralmente ocorre a temperaturas altas, de 400 a 1000°C, que devem ser escolhidas de acordo com a espécie a ser reduzida.

Caso a temperatura de redução seja mais baixa que a ideal, o óxido do metal de interesse não será reduzido totalmente, ou seja, a quantidade de fase ativa disponível para a reação será baixa. Por outro lado, se esta temperatura for muito alta, pode ocorrer a sinterização do catalisador, resultando em uma baixa área superficial e conseqüentemente uma baixa atividade catalítica durante a reação.

A temperatura ótima de redução do catalisador pode ser escolhida baseando-se em análises de redução a temperatura programada (TPR). Nesta análise, a redução do catalisador é monitorada ao longo de uma rampa pré-programada de temperatura pela quantificação do hidrogênio consumido por aquele. A temperatura a ser usada na redução pode ser escolhida como aquela onde ocorreu o consumo máximo de hidrogênio durante a análise (acrescida de uma folga de projeto). Desta forma, a temperatura será alta o bastante para garantir a redução eficiente sem que ocorra sinterização excessiva (SCHMAL, 2011).

A partir das análises de TPR, podem também ser estimados os parâmetros cinéticos da reação de redução. Desta forma, esta reação pode ser simulada em diferentes condições, visando sua otimização e a redução de custos para sua realização em escala industrial.

Este trabalho tem como objetivos:

- A descrição do preparo de dois catalisadores utilizados na oxidação seletiva de CO, sendo o primeiro deles de cobre suportado em céria, e o segundo um composto tipo-hidrotalcita com magnésio, alumínio e cobre em sua composição;
- A realização de análises de redução a temperatura programada (TPR) usando os catalisadores, e a quantificação dos picos para o cálculo do grau de redução de cada catalisador;
- O desenvolvimento de um software em ambiente MATLAB para facilitar a avaliação dos resultados de análises de TPR, assim como o cálculo do grau de redução;
- O ajuste de modelos cinéticos para os dois catalisadores, visando definir qual modelo é mais adequado para descrever a etapa de redução de cada catalisador; e

- A análise estatística da qualidade dos modelos de melhor ajuste.

Sendo assim, espera-se que o software desenvolvido seja de grande ajuda na quantificação de curvas obtidas em análises de TPR, e que o ajuste dos modelos permita uma melhor compreensão de como a etapa de redução ocorre – visando otimizar esta etapa para obter altos graus de redução com baixo grau de sinterização.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Técnicas com temperatura programada

Algumas técnicas com temperatura programada são utilizadas para caracterizar catalisadores quanto à velocidade e à energia de ativação relativas à redução da fase ativa, à reação de interesse, à adsorção dos reagentes e/ou à dessorção dos produtos. As técnicas mais conhecidas deste tipo são a redução, a dessorção e a reação Superficial a temperatura programada – respectivamente abreviadas como TPR, TPD e TPSR (SCHMAL, 2011).

Uma das vantagens destas análises em relação às técnicas a temperatura constante é que os termos termo-independente e termo-dependente que compõem a velocidade da reação podem ser ambos avaliados em uma só análise, enquanto com o uso de temperatura constante seriam necessários vários ensaios a temperaturas diferentes (KANERVO, 2003).

As análises de redução a temperatura programada (TPR) consistem em passar uma mistura gasosa redutora (geralmente hidrogênio e argônio) por uma amostra do catalisador em um reator tubular, usando um forno para aquecer o sistema com um aumento linear de temperatura a uma taxa conhecida (SCHMAL, 2011). O consumo de hidrogênio é monitorado ao longo do tempo pela quantificação da corrente de saída usando um detector do tipo TCD (Thermal Conductivity Detector) ou um espectrômetro de massas. O gráfico do consumo da espécie redutora em função da temperatura ou do tempo é geralmente chamado “perfil de redução” ou, mais genericamente, “termograma” (KANERVO, 2003).

Pela integração numérica do consumo instantâneo de hidrogênio, pode-se obter a quantidade de hidrogênio consumida pelo catalisador durante toda a análise. Sabendo-se os coeficientes estequiométricos da reação de redução - ou seja, quantos mols de H_2 são consumidos por mol de óxido reduzido -, e a quantidade inicial de óxidos redutíveis introduzida no reator, é possível calcular o grau de redução, definido como a fração do óxido inicial que foi reduzida.

O grau de redução é também uma medida da dispersão das partículas da fase ativa sobre o suporte, uma vez que somente o óxido localizado na superfície do catalisador será reduzido. Quanto mais dispersa estiver a fase ativa, maior será o grau

de redução, e maior sua disponibilidade ao reagente durante a reação, como pode ser observado esquematicamente na Figura 2.1.1.

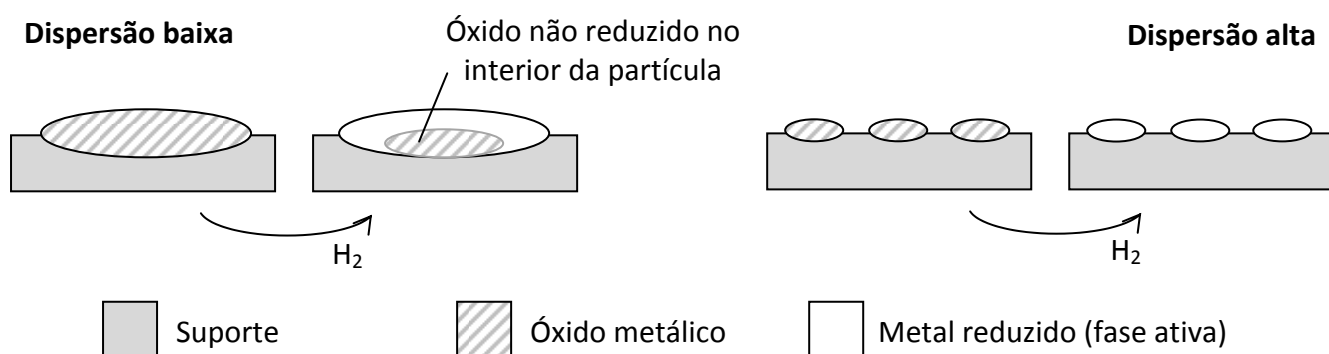


Figura 2.1.1 – Esquema representando a redução de catalisadores com diferentes dispersões

Além da dispersão, outro fator que aumenta o grau de redução de um catalisador é a temperatura usada nesta etapa. Por se tratar de uma reação ativada, a velocidade da reação de redução aumenta com o aumento da temperatura. Por outro lado, uma maior temperatura pode resultar na fusão superficial das partículas metálicas formadas, fazendo com que estas coalesçam formando partículas maiores – com menor área superficial. Este fenômeno é chamado sinterização, e representa uma limitação ao uso de temperaturas muito altas (SCHMAL, 2011). Por este motivo, a temperatura de redução deve ser escolhida como a maior temperatura onde ocorre um valor máximo de consumo de hidrogênio, acrescida de uma folga de projeto, para garantir que a redução seja efetiva.

Outra utilidade da análise de TPR é a observação da natureza das espécies presentes na amostra. Quando um mesmo óxido interage de diferentes formas com o suporte, o perfil de redução apresenta vários picos, como observado por Scirè *et al.* (2012) para catalisadores de cobre suportado em céria (Figura 2.1.2).

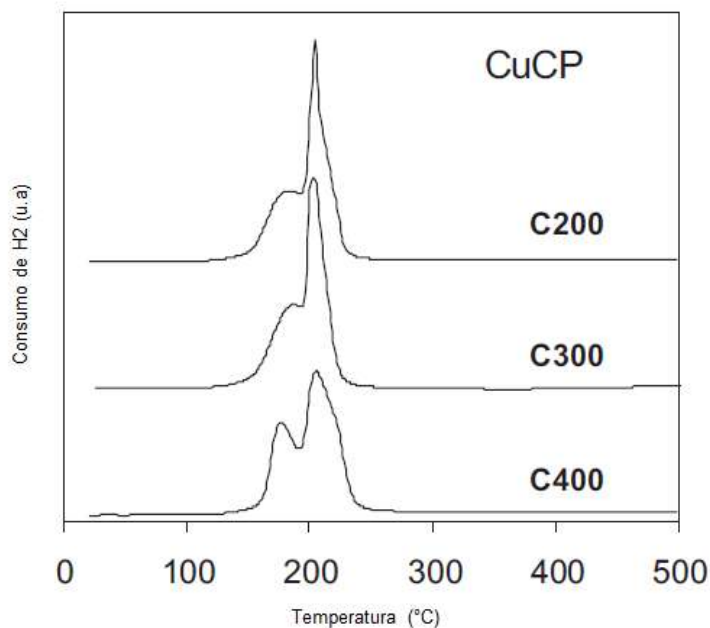


Figura 2.1.2 - Perfil de redução típico de catalisador CuO/CeO₂ com diferentes temperaturas de calcinação (Scirè *et al.*, 2012)

Neste caso, o resultado da análise de TPR é ainda mais importante, uma vez que diferentes interações de um mesmo composto com o suporte dificilmente serão distinguíveis por difração de raios X (DRX). Além disso, no caso de haver uma fase cristalina redutível com cristais muito pequenos, o DRX pode não detectá-la, porém o TPR indicará sua redução.

2.2. Modelos cinéticos de redução

A cinética de redução em sistemas heterogêneos foi estudada por diversos autores (WIMMERS *et. al.* e TARFAOUI, *apud* KANERVO, 2003), e sua maior aplicação se encontra no campo da catálise heterogênea. Porém, apenas uma pequena parte dos autores contemporâneos que utilizam resultados quantitativos de TPR para a análise de catalisadores avalia também os parâmetros cinéticos da redução, embora este tipo de análise permita caracterizar mais profundamente e definir os mecanismos mais prováveis desta etapa.

Os modelos cinéticos mais utilizados para descrever a etapa de redução são o modelo de nucleação randômica de enésima ordem, e o modelo de nucleação e

crescimento de núcleos de Avrami-Erofeyev, (também chamado, em alguns artigos, de modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov), desenvolvido em 1939.

O modelo de nucleação randômica – ou simplesmente modelo cinético de enésima ordem -, usado para descrever muitas reações homogêneas e heterogêneas, pode ser deduzido a partir da teoria das colisões, e considera em sua dedução a probabilidade da ocorrência de choques entre os reagentes.

Já o modelo de Avrami-Erofeyev considera em sua dedução que há a formação de núcleos reacionais sobre a superfície do sólido, e que as espécies não-reagidas ao redor destes núcleos sofrem reação preferencial, de forma que os núcleos aumentam ao longo da reação (KANERVO, 2003).

Sendo α (que varia de 0 a 1) o grau de redução adimensional, ou seja, a fração dos óxidos redutíveis que já foi convertida em espécies metálicas, e considerando que a constante da taxa de reação varia com a temperatura segundo a equação de Arrhenius, a variação de α com o tempo será descrita pela equação 2.2.1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) * C_{H_2}^m * f(\alpha) \quad (2.2.1)$$

Onde k é o fator pré-exponencial ou fator de frequência da reação, e E é a sua energia de ativação. A função $f(\alpha)$ depende do mecanismo que está sendo considerado: no modelo de nucleação randômica, $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, enquanto no modelo de Avrami-Erofeyev n-dimensional, $f(\alpha) = n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$ (KANERVO, 2003).

Sabendo que a temperatura varia com o tempo linearmente, ou seja, $T = T_0 + \beta \cdot t$, onde β é a taxa de aquecimento, e considerando ainda que a reação é de primeira ordem em relação ao hidrogênio (SCHMAL, 2011) podemos escrever:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{kC_{H_2}}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) * f(\alpha) \quad (2.2.2)$$

A equação 2.2.2 pode ser aplicada à redução do catalisador se for assumido que o sistema tem concentração de hidrogênio (C_{H_2}) constante. Geralmente, esta aproximação é válida quando o hidrogênio entra no reator a uma vazão bem maior do

que sua taxa de consumo na reação. Caso a C_{H_2} não possa ser considerada constante, deve ser deduzida uma fórmula onde C_{H_2} é uma função de α e/ou de $d\alpha/dT$.

Sabendo que o consumo de hidrogênio está relacionado linearmente com α - ou seja, que para cada mol reduzido de óxido é consumido um número constante de mols de hidrogênio - pode-se integrar o consumo de H_2 em relação à temperatura, e dividindo-se os valores do consumo em cada instante por esta integral serão obtidos valores de $d\alpha/dT$ (em K^{-1}) em função da temperatura (em K).

Os valores de $d\alpha/dT$ podem ser integrados de T_0 até cada temperatura T para obter valores cumulativos de α . Os valores de α e $d\alpha/dT$ para cada temperatura T , assim como a taxa de aquecimento β , a concentração de hidrogênio C_{H_2} e a constante dos gases R , podem então ser usados para ajustar os parâmetros k e E da equação 2.2.2 segundo uma cinética de enésima ordem ou de Avrami-Erofeyev n-dimensional.

2.3. Ajuste de parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos da etapa de redução podem ser ajustados seguindo dois procedimentos clássicos. O primeiro, baseado no trabalho de Kissinger, consiste na realização de várias análises usando diferentes taxas de aquecimento β . Este método utiliza apenas a temperatura e o grau redução onde ocorre o máximo do consumo de hidrogênio para a estimação de k e E . Porém, este procedimento necessita de muitas análises e é impreciso quando há picos parcialmente sobrepostos, uma vez que a temperatura máxima de cada um dos picos varia nesta situação (SCHMAL, 2011).

O segundo método amplamente utilizado para a estimação dos parâmetros cinéticos é o da linearização dos dados. Voltando à equação 2.2.2 e aplicando o logaritmo natural em ambos os lados, temos, após rearranjo:

$$\left\{ \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) - \ln [f(\alpha)] \right\} = \ln \left(\frac{k C_{H_2}}{\beta} \right) - \frac{E}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.3.1)$$

A partir de α e $d\alpha/dT$ obtidos do perfil de redução, podem ser calculados os valores do primeiro termo da equação 2.3.1. Por meio de um ajuste linear destes

valores em função de $1/T$, obtêm-se os coeficientes linear e angular da reta, e k e E podem ser calculados (FIGUEIREDO-DA-COSTA *et al.*, 2012).

Devido aos fatores já comentados, este método é mais eficiente e requer menos análises que o de Kissinger. Porém, as análises estão sujeitas a ruídos, desvios da curva ideal, e erros devido à integração, que é feita numericamente. Estes desvios são amplificados pela computação das divisões e dos logaritmos necessários para o ajuste linear. Por isto, os parâmetros ajustados por linearização podem gerar curvas muito distantes dos resultados experimentais.

Um aprimoramento deste método, que vem sendo usado cada vez mais na atualidade, consiste na otimização dos parâmetros por um algoritmo de busca que procura minimizar uma certa função objetivo. A função *fminsearch*, do ambiente de programação MATLAB, usa um algoritmo deste tipo chamado Método Nelder-Mead, que parte de um ponto inicial e percorre as vizinhanças deste ponto em busca de valores menores da função erro (LAGARIAS *et al.*, 1998).

Neste caso, o espaço de busca é definido pelos parâmetros k e E dos picos, e a função objetivo a ser minimizada pode ser definida como a soma dos erros quadráticos entre a curva obtida pelo modelo e o perfil de redução obtido experimentalmente. As estimativas iniciais da busca podem ser os parâmetros k e E obtidos pelo método da linearização.

Usando este método de otimização, o modelo obtido pode representar os resultados experimentais de forma mais exata do que aquele obtido por linearização.

Entre os autores que realizaram a estimação de parâmetros a partir de perfis de TPR de catalisadores, estão Kanervo (2003), que estudou a redução do óxido de vanádio, e Kim (2003), que analisou a redução do óxido de cobre.

2.4 – Métodos estatísticos para análise da qualidade dos modelos ajustados

A região de confiança dos parâmetros é uma região no espaço bidimensional k x E que contém pares de parâmetros que levam a valores aceitáveis da função objetivo dentro de um nível de significância α . Pode ser demonstrado que, para um modelo com um vetor de parâmetros \mathbf{y} , a região de confiança é uma elipse definida pela seguinte desigualdade (SCHWAAB e PINTO, 2007a):

$$(\gamma - \hat{\gamma})^T V_{\gamma}^{-1} (\gamma - \hat{\gamma}) \leq F_{\text{obj}}(\hat{\gamma}) \frac{NP}{N-NP} F_{NP, N-NP}^{0,05} \quad (2.4.1)$$

onde $\hat{\gamma}$ é o vetor com os parâmetros estimados, $F_{\text{obj}}(\hat{\gamma})$ é o valor da função objetivo usando os parâmetros do vetor $\hat{\gamma}$, NP é o número de parâmetros, N é o número de pontos experimentais, $F_{NP, N-NP}^{0,05}$ é o valor da função F de Fisher com α igual a 0,05 (95% de confiança) e graus de liberdade do numerador e do denominador respectivamente iguais a NP e N-NP.

A matriz V_{γ} é a matriz de covariância dos parâmetros. Esta matriz pode ser calculada como $V_{\gamma} = 2H_{\gamma}^{-1}$, onde H_{γ} é a matriz hessiana no ponto definido pelo vetor $\hat{\gamma}$. A matriz hessiana, por sua vez, contém as derivadas segundas da função objetivo por cada par de parâmetros. Sendo assim, cada elemento de H_{γ} é definido como:

$$H_{\gamma}(i, j) = \frac{\partial^2 F_{\text{obj}}}{\partial \gamma_i \partial \gamma_j} \quad (2.4.2)$$

Como a função objetivo usada para estimar modelos não-lineares muitas vezes não possui derivadas analíticas, sua derivada pode ser aproximada quadraticamente na região de interesse, variando-se cada par de parâmetros i, j em, por exemplo, $\pm 0,1\%$ e computando-se a “diferença das diferenças” do valor de F_{obj} (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

A região de confiança permite observar as incertezas dos parâmetros, assim como a correlação entre eles. Uma alta correlação pode indicar que o modelo não é adequado, ou que está super-parametrizado – ou seja, o modelo possui mais parâmetros do que o necessário, desta forma um ou mais parâmetros variam sempre que um parâmetro desnecessário tem seu valor modificado.

Outro critério que pode ser usado na verificação da adequação do modelo é o teste de normalidade dos erros. Existem alguns testes estatísticos desenvolvidos para este fim, e um deles é o de Lilliefors, que baseia-se na hipótese nula de que os dados seguem uma distribuição normal.

O teste consiste em ordenar os valores dos erros de forma crescente, dividi-los em intervalos de valores, contar as ocorrências em cada intervalo e comparar esta distribuição com a que seria esperada para uma população normal de valores. Caso as distribuições sejam diferentes a um nível de significância de 5%, a hipótese nula é descartada (referência: documentação do MATLAB).

O modelo ajustado deve representar os dados experimentais da melhor forma possível. Porém, quando os próprios dados experimentais apresentam erros de medição – por exemplo, os erros observados ao serem realizadas várias análises - não é aconselhável que o erro da previsão pelo modelo seja muito menor que o erro experimental. Quando o modelo é muito melhor que os dados usados para o ajuste, ele pode estar super-parametrizado, ajustando o erro experimental (SCHWAAB e PINTO, 2007a). Isto é ilustrado na Figura 2.4.1.

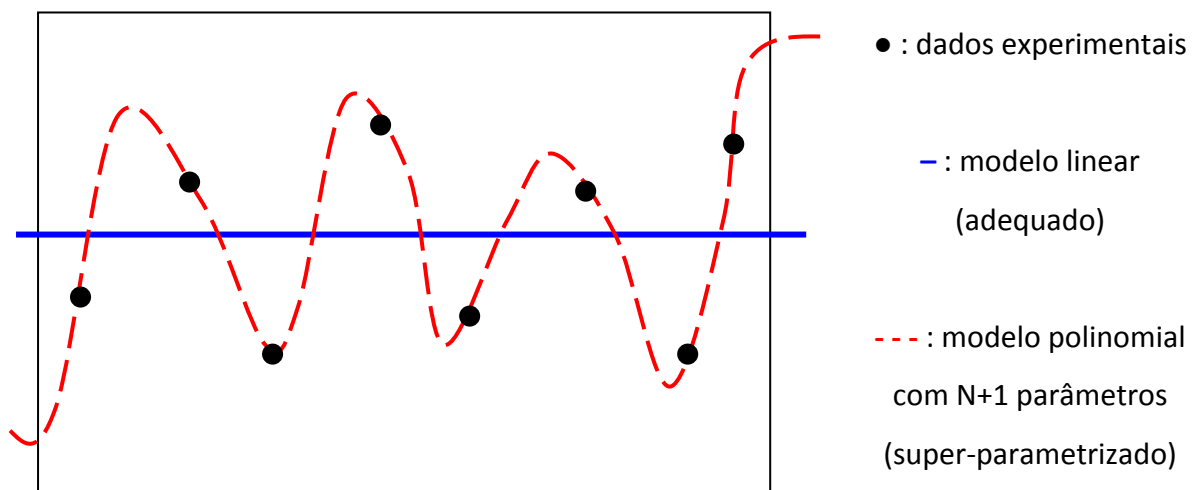


Figura 2.4.1. – Comparação entre modelo linear e modelo super-parametrizado para o ajuste de N = 8 pontos (adaptado de SCHWAAB e PINTO, 2007a)

Portanto, um outro critério que pode ajudar a elucidar a verdadeira qualidade dos ajustes é a comparação entre a variância média de previsão $\hat{\sigma}_{\gamma}^2$ (onde γ são os parâmetros estimados) e a variância média experimental σ_{exp}^2 , que devem possuir a mesma ordem de grandeza ($O[\hat{\sigma}_{\gamma}^2] = O[\sigma_{exp}^2]$), e podem ser calculadas por:

$$\hat{\sigma}_{\gamma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N} \quad (2.4.3)$$

$$\sigma^2_{exp} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{N} \quad (2.4.4)$$

onde N é o número de pontos experimentais medidos, \hat{y}_i é a previsão para o valor de y_i pelo modelo ajustado, e \bar{y}_i é o valor médio dos y_i obtidos nas várias análises realizadas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparo dos catalisadores

Foram preparados dois catalisadores: um de cobre tendo como suporte óxido de cério (nomeado como CuCe), e um catalisador do tipo-hidrotalcita contendo cobre, alumínio e magnésio em sua composição (CuHTCMg).

As hidrotalcitas são argilas aniônicas, compostas por estruturas lamelares com água e ânions em seus interstícios. As lâminas são geradas pela substituição de alguns cátions de magnésio por alumínio na estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Pelo fato de o alumínio ser trivalente, e não bivalente como o magnésio, as lâminas adquirem carga positiva e há a entrada de íons CO_3^{2-} para compensar esta carga (REICHLE, 1986).

Apesar das primeiras hidrotalcitas relatadas consistirem de lâminas de magnésio e alumínio com ânions carbonato nos interstícios, estruturas similares podem ser obtidas usando outros cátions e ânions (CAVANI *et al.*, 1991). Os compostos obtidos desta forma são chamados compostos tipo-hidrotalcita (hydrotalcite-like compounds, HTLCs). Estes compostos têm sido usados como suportes para catalisadores em reações de hidrogenação (COQ *et al.*, 2000), reforma a vapor de metanol (CONSTANTINO *et al.*, 2005) e também na reação SELOX, como descrito por Cavalcante (2012).

O catalisador CuCe foi preparado por co-precipitação, adaptando-se o procedimento descrito por Patel e Pant (2007). A composição desejada para a mistura de óxidos após a calcinação era de 6% de CuO e 94% de CeO_2 , em quantidade igual a 10 gramas.

Em um béquer, foram misturados 1,82 g de nitrato de cobre II (VETEC – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 23,71 g de nitrato de cério III (VETEC – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e aproximadamente 200 mL de água deionizada. O pH final da solução salina, medido com papel de pH, foi 7.

O agente precipitante, uma solução de carbonato de sódio 2M, foi colocado em uma bureta e adicionado gota-a-gota à solução de nitratos até que a solução atingisse pH 9. Após 2 horas de envelhecimento da mistura final, o precipitado foi filtrado com papel de filtro, lavado com cerca de 1,25L de água deionizada e seco em estufa por uma noite.

O catalisador foi calcinado por 2 horas a 500°C com uma vazão de ar comprimido de 30 mL/min, macerado e peneirado com peneira 120 mesh.

O catalisador CuHTCMg também foi preparado por co-precipitação, baseando-se no trabalho de Corma *et al.* (1994). Os cálculos foram feitos baseando-se em uma mistura final de óxidos com composição 6% em CuO, partindo de uma solução de nitratos com 1,5 M de cátions, e razão molar $Al/(Al+Cu+Mg) = 0,25$.

Foi preparada uma solução de 3,14 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (VETEC), 54,36 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (VETEC) e 28,13 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (VETEC) em 200 mL de água. Esta solução foi adicionada por gotejamento a um reator de Teflon contendo 200 mL de solução de Na_2CO_3 e NaOH, a uma taxa de aproximadamente 1 mL/min, sob agitação, por um período de 4 horas.

O gel formado envelheceu por 18h a 60°C, e em seguida foi filtrado e lavado a vácuo com água destilada e deionizada a 80-90°C até pH neutro. O composto tipo-hidrotalcita foi seco em estufa a 100°C por uma noite, e calcinado sob fluxo de 120 mL/min de ar comprimido, por 180 minutos a 500°C. Após a calcinação, o sólido foi macerado e peneirado em peneira 120 mesh.

3.2. Análises de redução a temperatura programada (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em uma unidade como a esquematizada na Figura 3.2.1, usando uma corrente de H_2/Ar com fração molar de H_2 igual a 1,8% e quantificação por espectrometria de massas. A massa de catalisador utilizada em cada teste foi da ordem de 50 mg de amostra, sendo que cada amostra foi seca com fluxo de argônio por 30 minutos a 150°C antes da análise.

As vazões usadas da corrente de H_2/Ar foram da ordem de 30 mL/min, e a taxa de aquecimento usada foi de 10 °C/min (com a temperatura variando de 25°C até 1000°C).

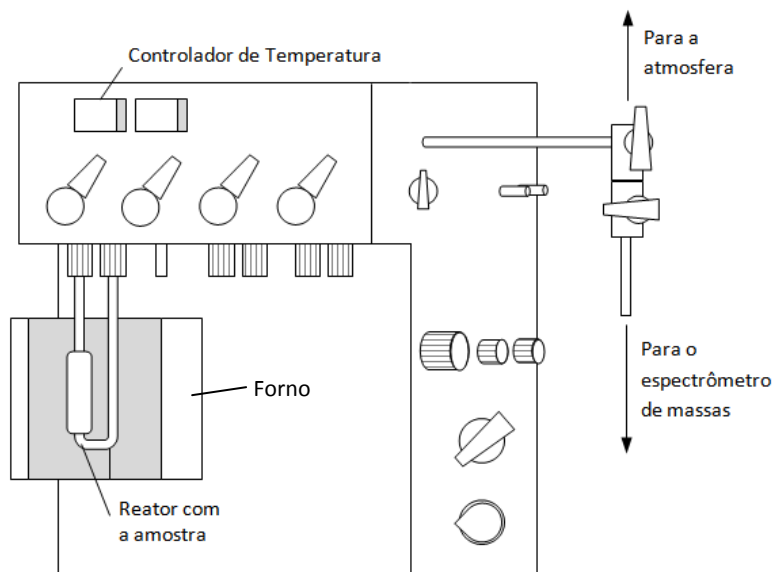


Figura 3.2.1 – Esquema da unidade de TPR

A corrente de gás obtida após a passagem pelo reator foi quantificada usando um espectrômetro de massas Pfeiffer Prisma Plus. Foram acompanhados os sinais relativos às razões massa/carga 2 (hidrogênio), 14 (nitrogênio), 18 (água), 28 (nitrogênio e monóxido de carbono), 40 (argônio) e 44 (gás carbônico).

Foram realizadas 3 análises para cada catalisador, e os perfis de redução obtidos foram quantificados com auxílio do programa desenvolvido neste trabalho. Além disso, foram realizadas duas análises usando massas diferentes do catalisador CuCe mantendo o mesmo valor de WHSV para referendar o regime cinético.

3.3. Desenvolvimento do programa de quantificação

O programa de quantificação, desenvolvido em ambiente MATLAB com uso da interface gráfica GUI, teve como objetivos: a quantificação do hidrogênio consumido; a conversão dos valores de sinal detectado (em miliampères, mA) obtidos pelo espectrômetro de massas em valores de vazão molar de hidrogênio consumida por grama de catalisador ($\text{mmol}_{\text{H}_2} \text{min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$); e a conversão destes valores em dados de α e $d\alpha/dT$ em função da temperatura para o posterior ajuste dos modelos cinéticos.

Além disso, o programa foi desenvolvido para permitir também a análise dos dados obtidos por um detector tipo TCD usado no laboratório LabTech, sem

necessidade de modificar o arquivo de dados original (que possui extensão .dat e apresenta duas colunas, relativas ao sinal em milivolts, mV, e à temperatura em °C).

Outra funcionalidade interessante foi a de calcular o grau de redução (G.R.) dos catalisadores, ou seja, a fração dos óxidos de interesse que realmente sofreu redução, e portanto estava localizada na superfície do catalisador, acessível ao hidrogênio.

O programa desenvolvido permite ainda o salvamento dos dados de duas formas: em termos da vazão consumida de H₂ por grama de catalisador (mmol_{H₂} min⁻¹ g_{cat}⁻¹) e do consumo cumulativo (mmol_{H₂} g_{cat}⁻¹), ambos em função da temperatura (°C); ou em termos de $d\alpha/dT$ (K⁻¹) e α (adimensional) em função da temperatura (K), que foram usados no ajuste dos modelos.

3.4. Estimação de parâmetros cinéticos

Foram estimados os parâmetros cinéticos k e E da equação 2.2.2 considerando funções $f(\alpha)$ relativas ao modelo de nucleação randômica de enésima ordem ($f(\alpha) = (1-\alpha)^n$) e ao modelo de Avrami-Erofeyev com n dimensões ($f(\alpha) = n(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{(n-1)/n}$).

Para este ajuste, os dados das três análises foram condensados em uma única matriz de dados para cada catalisador.

Também foi feita uma estimação dos parâmetros k e E com o modelo de enésima ordem considerando que a concentração de C_{H₂} variava durante o experimento. Neste caso, esta concentração foi calculada como uma média entre a concentração de entrada (ou seja, relativa à corrente com 1,8 % de hidrogênio) e a concentração de saída (ou seja, 1,8 % menos a quantidade consumida naquela temperatura). Caso os parâmetros k e E encontrados fossem iguais aos obtidos usando C_{H₂} constante, ter-se-ia um indício de que a aproximação do sistema por um meio com C_{H₂} constante é válida.

Os parâmetros foram otimizados usando a rotina *fminsearch* do MATLAB, partindo de estimativas iniciais obtidas pelo método da linearização (equação 2.3.1). O modelo obtido apenas por linearização foi comparado com aquele obtido após otimização com o *fminsearch*. Foram testadas também várias ordens e dimensões n para cada um dos modelos.

Como o parâmetro k tem uma ordem de grandeza muito elevada, em torno de 10^{20} , a otimização foi feita tendo como variável $\ln(k)$, o que diminuiu bastante o tempo de convergência. Ou seja, o modelo foi reparametrizado da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{C_{H_2}}{\beta} \exp\left(A - \frac{E}{RT}\right) * f(\alpha) \quad (3.4.1)$$

onde A , que é igual a $\ln(k)$, e E foram os parâmetros efetivamente usados pela rotina *fminsearch* para a otimização.

A função objetivo usada como critério de minimização foi a soma dos quadrados dos erros entre os valores de $d\alpha/dT$ obtidos pelo modelo e a partir dos dados experimentais. Ou seja,

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.4.2)$$

onde y_i e \hat{y}_i são, respectivamente, os valores de $d\alpha/dT$ em cada temperatura obtidos a partir dos dados experimentais, e a partir do modelo ajustado. O uso de uma função objetivo deste tipo, ou seja, do tipo χ^2 (chi-quadrado), permite que as regiões de confiança sejam calculadas mediante a equação 2.4.1. Esta função também amplifica os erros maiores, por elevá-los ao quadrado, e tanto os erros negativos quanto os positivos participam positivamente do somatório (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

3.5. Análise estatística da qualidade dos modelos ajustados

A qualidade do melhor modelo ajustado para cada catalisador foi avaliada por três critérios: a região de confiança dos parâmetros estimados, o teste de Lilliefors para avaliar a normalidade dos erros de previsão, e a comparação entre o erro das previsões feitas pelo modelo e o erro experimental.

O cálculo da matriz Hessiana usada na equação 2.4.2 foi feito numericamente, por aproximação quadrática, usando variações de $\pm 0,1\%$ nos parâmetros para o cálculo das derivadas. Para a geração do gráfico da elipse mostrando a região de

confiança dos parâmetros, foi usada uma rotina adaptada da função *Ellipse_plot* (MOSHTAGH, 2009), disponibilizada pela autora no site www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/.

O teste de Lilliefors foi feito por meio da rotina *lillietest* do MATLAB.

Foram usados níveis de significância de 5% para o teste de Lilliefors e para o cálculo da região de confiança.

As variâncias de previsão e experimental, descritas pelas equações 2.4.3 e 2.4.4, foram usadas para verificar a adequação dos ajustes aos dados, e a possível super-parametrização dos modelos.

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados das análises de TPR

O perfil de TPR do catalisador CuCe apresentou 2 picos, e o do catalisador CuHTCMg apresentou apenas um pico. Os catalisadores serão discutidos por ordem de complexidade de seus perfis de TPR, ou seja, na ordem CuHTCMg - CuCe, uma vez que a estimação dos parâmetros se torna mais complexa com um maior número de picos a serem ajustados.

A conversão do sinal detectado pelo espectrômetro de massas em valores de consumo de hidrogênio foi feita usando o programa desenvolvido neste trabalho.

A bomba de vácuo acoplada ao espectrômetro de massas teve uma ligeira variação de potência; isto gerou um atraso de 5 a 10°C em algumas análises. Este atraso foi corrigido deslocando-se o eixo X de forma correspondente, para manter a qualidade da posterior estimação de parâmetros.

O perfil de TPR do catalisador CuHTCMg apresentou apenas um pico com consumo máximo por volta de 430°C, como pode ser observado na Figura 4.1.1.

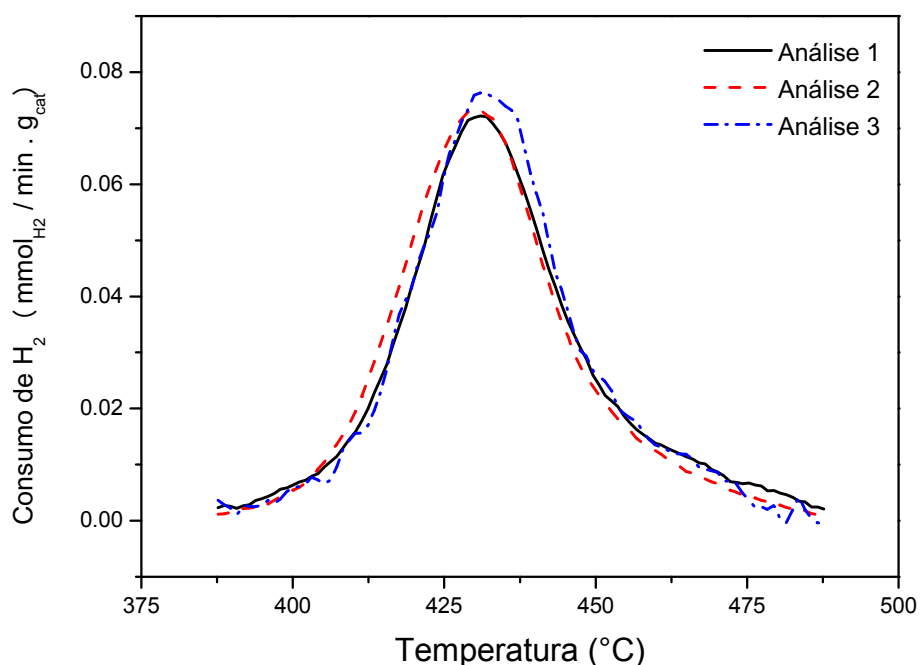


Figura 4.1.1 – Perfil de TPR do catalisador CuHTCMg (3 análises)

A temperatura na qual ocorreu a redução do cobre no catalisador CuHTCMg foi superior às descritas por Valente *et al.* (2010) e Chmielarz *et al.* (2003), entre 200 e 300°C.

Chmielarz *et al.* (2003) descreveram ainda um pico de consumo de H₂ acima de 600°C, relativo à redução da fase espinélio CuAl₂O₄; este segundo pico não foi observado nas análises, devido ao uso de uma temperatura de 500°C na calcinação, na qual não há formação do espinélio. Tal segundo pico também não foi observado por Valente *et al.* (2010) com o uso de uma temperatura semelhante na calcinação.

O consumo total de hidrogênio foi igual a $0,2482 \pm 0,0009$ mmol_{H₂}/g_{cat}, o que corresponde a um grau de redução igual a $32,8 \pm 0,4$ % do cobre (teor teórico) contido no catalisador.

Para explicar o baixo grau de redução do cobre neste caso, são necessárias análises de caracterização mais profundas, a fim de verificar o teor real no catalisador e a dispersão do cobre no suporte do tipo hidrotalcita. Uma explicação plausível é a de que parte do cobre esteja localizada nas lamelas do composto tipo-hidrotalcita, não sofrendo redução nesta faixa de temperatura por formar uma rede cristalina compacta após a calcinação (BEHRENS *et al.*, 2010).

O perfil de TPR do catalisador CuCe apresentou dois picos, com temperaturas de consumo máximo por volta de 240 e 275°C, como mostrado na Figura 4.1.2.

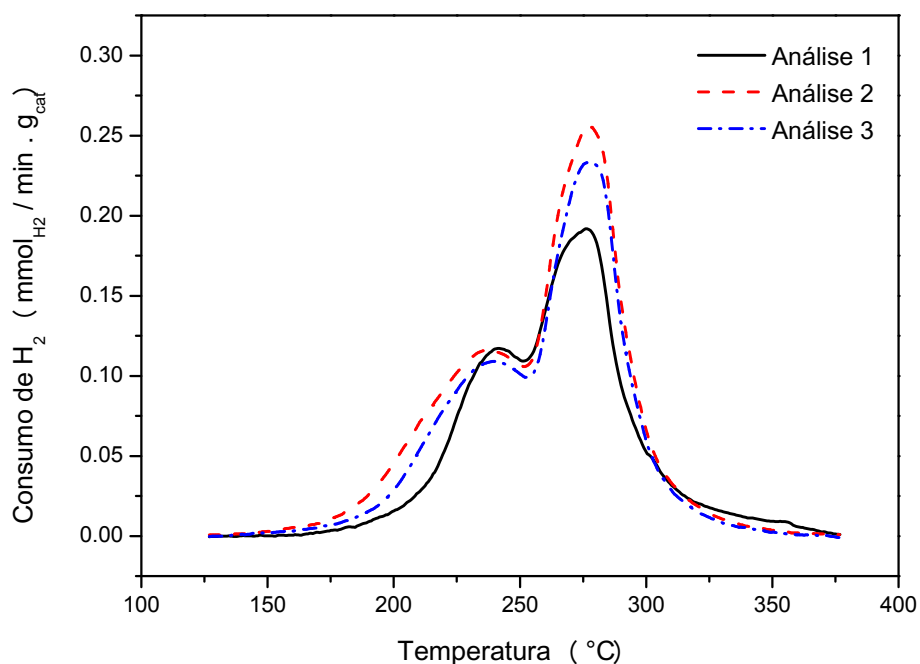


Figura 4.1.2 – Perfil de TPR do catalisador CuCe (3 análises)

A redução do cobre contido no catalisador ocorreu na mesma faixa de temperaturas descrita por Scirè *et al.* (2012). O consumo total de hidrogênio foi igual a $1,3391 \pm 0,2008 \text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cat}}$, o que corresponde a um grau de redução igual a aproximadamente 100 % do cobre (teor teórico) contido no catalisador.

A existência de dois picos de redução pode estar relacionada a regiões do catalisador onde o cobre interage de formas distintas com o suporte – como sugerido por Avgouropoulos e Ioannides (2003) -, ou representar a redução do CuO em duas etapas (Cu^{2+} a Cu^+ e então a Cu^0), estando de acordo com a interpretação feita por Patel e Plant (2007).

As análises usando WHSV constante da ordem de 67 h^{-1} e massas de catalisador de 30 e 50 mg apresentaram diferença de 12% no consumo de hidrogênio por grama de catalisador. Este erro é menor que o erro experimental de 15% obtido nas quantificações das triplicatas da análise apresentadas na Figura 4.1.2.

4.2. Funcionamento do programa de Quantificação

A primeira etapa do desenvolvimento do programa foi a configuração da janela de interface. A janela inicial foi construída como mostrado na Figura 4.2.1.

The image shows the main interface of the 'TPR Quantificacao' software. It is divided into several sections for data input and processing. On the left, there are two empty coordinate systems with axes labeled 'T (°C)' and 'Y' (ranging from 0 to 1). The main panel is titled 'TPR Quantificacao' and includes a 'Metodo:' dropdown menu currently set to 'Outros'. Below this is an 'Arquivo:' field with a 'Procurar...' button. The 'Tratamento dos dados' section contains radio buttons for 't (s)', 't (min)', 'T (°C)', and 'T (K)', with 't (s)' selected. It also has input fields for 'X inicial: 1050', 'X final: 2520', 'Selecionar', 'Sinal inerte: 4.033e-12', 'TO (°C): 100', 'Beta (°C/min): 10', 'Calcular...', 'Sinal H2/inerte: 9.632e-11', 'Tratar os dados', 'Vazao H2/inerte (mL/min): 30', '% H2: 1.52', and 'm cat (g): 0.05'. The 'Quantificacao' section has radio buttons for '1 pico', '2 picos', and '3 picos', with '2 picos' selected. It displays 'Tmax 1: 380.3', 'Tmax 2: 420.5', 'Tmax 3: 0', 'Pico 1: -', 'Pico 2: -', 'Pico 3: -', and 'Total: - (mmol/gcat)'. The 'Grau de reducao' section has '% massica: 6', 'MM (g/mol): 79.545', and 'mols H2/mol reduzido: 1', with a 'Calcular' button. At the bottom, there are checkboxes for saving data and a 'Salvar' button. A status bar at the bottom reads '- Escolha o metodo de quantificacao e selecione um arquivo -'.

Figura 4.2.1 – Interface do programa para quantificação dos resultados de TPR

O programa foi projetado para receber dados diretamente do computador acoplado ao TCD do laboratório, ou gerados a partir de outro método de quantificação.

Para o uso de um método diferente do TCD, o arquivo deve conter pelo menos duas colunas de dados, sendo a primeira relativa ao eixo X (em unidade de tempo ou de temperatura) e a segunda ao eixo Y (sinal detectado, geralmente em mA ou mV). Após a escolha do arquivo, o programa apresenta um gráfico mostrando os dados brutos da análise, como na Figura 4.2.2.

A importação dos dados é realizada usando a função *importdata*, que funciona para arquivos com extensão .txt ou .dat, entre outros.

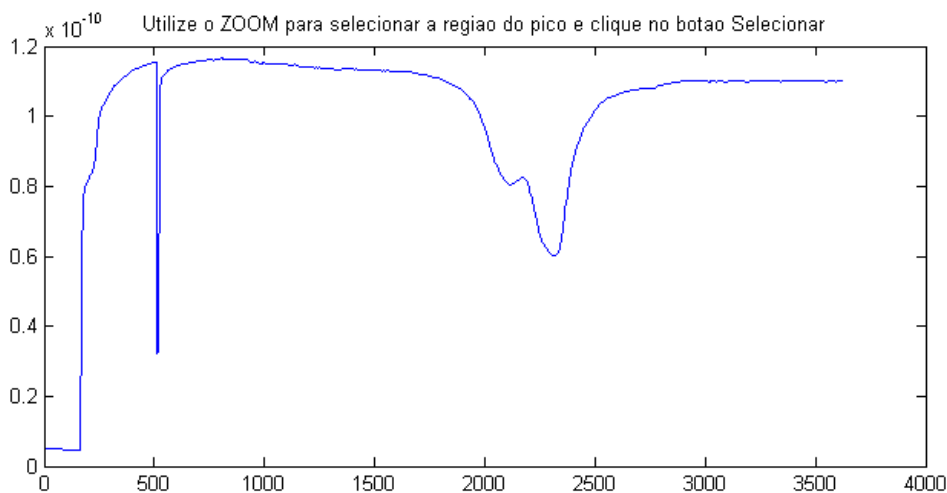


Figura 4.2.2 – Gráfico dos dados brutos gerado pelo programa (catalisador CuCe)

Em seguida, o usuário deve selecionar a região a ser analisada usando a ferramenta ZOOM no gráfico e clicando em “Selecionar” no programa, e informar a rampa de temperaturas usada (T_0 e β , sendo $T = T_0 + \beta t$) ou clicar em “Calcular...” e informar até 4 pares $[t(\text{s ou min}), T(^{\circ}\text{C})]$ para que o programa calcule a rampa. No caso de o método escolhido ser o TCD, ao clicar em “Calcular...” o programa calcula T_0 e β automaticamente.

O próximo passo consiste em preencher as condições da análise e os sinais de referência – ou seja, os sinais detectados para o gás inerte e para a mistura H_2/inerte . Estes sinais podem ser verificados nos dados da própria análise, bastando realizar degraus mudando o gás de entrada de “inerte” para “ H_2/inerte ” ao início da detecção. Na Figura 4.2.2, o degrau pode ser observado entre $X = 0$ e $X = 500$ (s).

Ao clicar em “Tratar os dados”, o programa converte o sinal detectado em dados de vazão consumida de H_2 ($\text{mmol}_{\text{H}_2} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), de $d\alpha/dT$ (em K^{-1}) e de α , em função da temperatura ($^{\circ}\text{C}$). São gerados gráficos como os da Figura 4.2.3, com a linha de base devidamente subtraída. Na janela do programa, são gerados gráficos de $d\alpha/dT$, e α , já normalizado para valores entre 0 e 1.

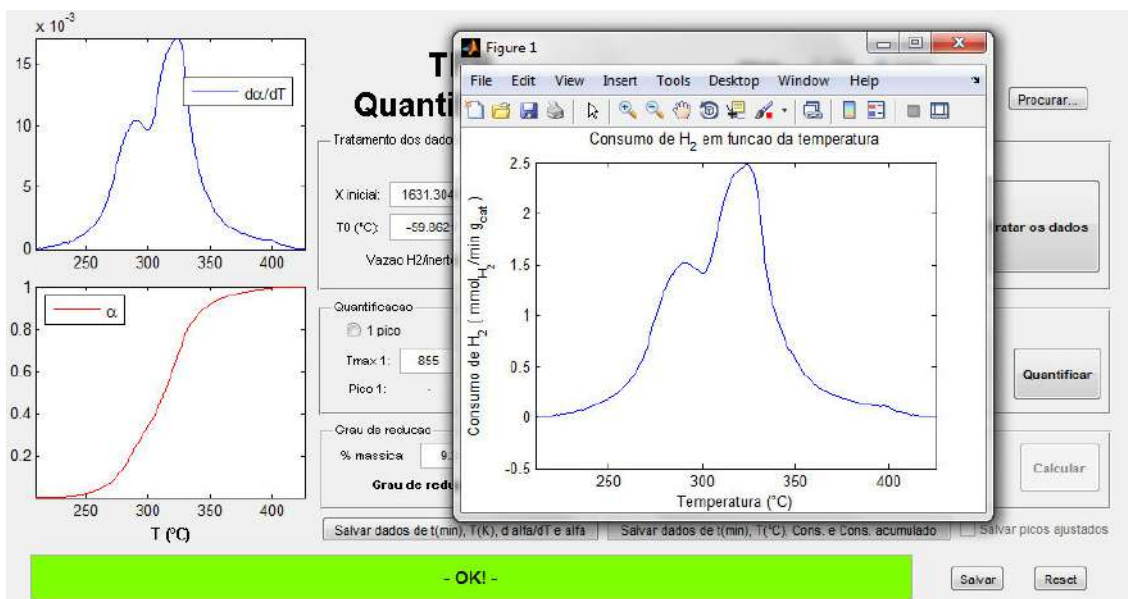


Figura 4.2.3 – Gráficos apresentando os resultados tratados (catalisador CuCe)

A quantificação do consumo pode ser feita considerando apenas um pico, neste caso quando o usuário clicar em “Quantificar” o programa irá apenas integrar os dados; ou pode-se considerar a sobreposição parcial de 2 ou 3 picos, neste caso basta que o usuário informe as temperaturas dos máximos dos picos e clique em “Quantificar” para que o programa calcule a contribuição aproximada de cada pico separando-os por deconvolução gaussiana.

Os dados serão integrados numericamente pelo método dos trapézios, o consumo de hidrogênio será apresentado na janela do programa, e no caso de haver mais de um pico, será gerado um gráfico como o da Figura 4.2.4. No gráfico, as áreas totais sob o gráfico do consumo e sob a soma das gaussianas são normalizadas para 1 unidade arbitrária (u.a.).

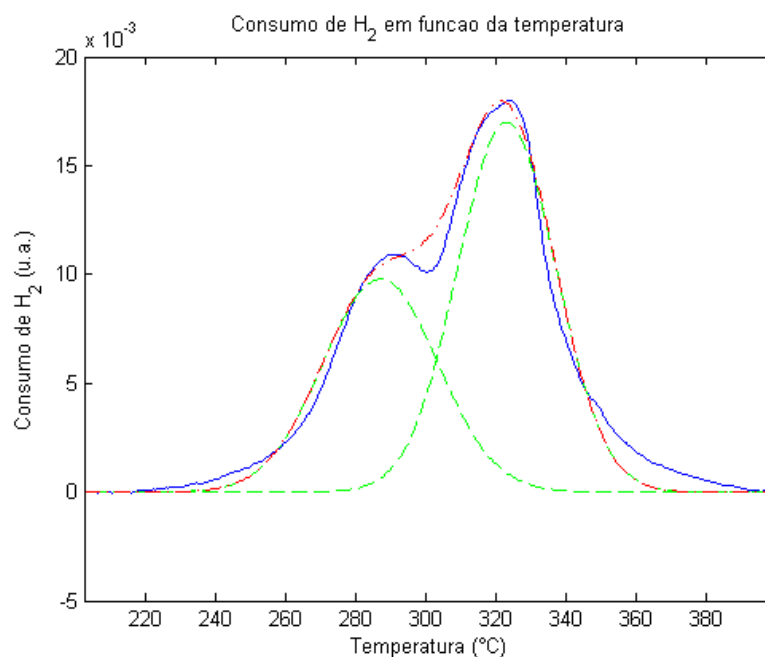


Figura 4.2.4 – Gráfico apresentando a quantificação de dois picos (catalisador CuCe)

(— : dados; - - - : gaussianas ajustadas; - · - · : soma das gaussianas)

Pode-se observar na Figura 4.2.4 que a soma dos picos, em vermelho, não representa fielmente os dados experimentais, em azul. Isto ocorre porque a cinética da reação gera curvas inclinadas para um dos lados, e não simétricas como as gaussianas. Porém, as áreas dos picos podem ser usadas como estimativas para a contribuição de cada pico no consumo total de H_2 . O consumo estimado em cada pico é apresentado na janela do programa já na unidade real ($mmol_{H_2}/g_{cat}$).

Após a quantificação do(s) pico(s), o grau de redução do catalisador pode ser calculado informando-se o teor de espécie redutível no catalisador (em % mássica), a massa molar desta espécie (em g/mol) e o número de mols de H_2 consumidos para a redução de cada mol da espécie. Ao clicar-se em “Calcular”, o grau de redução será apresentado em seu valor total e como os valores das contribuições dos picos ajustados anteriormente.

Os dados podem ser salvos em termos da vazão consumida de H_2 por grama de catalisador ($mmol_{H_2} \text{ min}^{-1} g_{cat}^{-1}$) e do consumo cumulativo ($mmol_{H_2} g_{cat}^{-1}$) ambos em função da temperatura ($^{\circ}C$), ou em termos de $d\alpha/dT$ (K^{-1}) e α (adimensional) em função da temperatura (K), que serão usados no ajuste dos modelos. Os picos gerados pela deconvolução gaussiana também podem ser salvos.

As condições informadas pelo usuário podem, ainda, ser salvas (clcando em “Salvar”, na parte inferior da janela) para evitar que tenham que ser digitadas novamente caso o usuário tenha que quantificar outra análise realizada nas mesmas condições.

4.3. Estimação de parâmetros cinéticos

Os resultados obtidos para a estimação de parâmetros cinéticos do catalisador CuHTCMg são apresentados na Tabela 4.3.1. Os termos k_0 e E_0 mostrados na tabela são os parâmetros obtidos apenas por linearização, enquanto k e E são os parâmetros otimizados a partir de k_0 e E_0 .

Tabela 4.3.1 – Resultados da estimação de parâmetros para o catalisador CuHTCMg

	k_0	E_0	F_{obj}	k	E	F_{obj}
1ª ordem	7,1278e20	2,3585e5	0,0523	3,0639e25	3,0497e5	0,0022
2ª ordem	7,0324e20	2,3571e5	0,0311	2,6577e38	4,7558e5	0,00044
3ª ordem	6,9383e20	2,3557e5	0,0284	1,3215e49	6,1694e5	0,00041
Avrami 2-D	1,2787e22	2,4173e5	0,2836	4,3182e10	1,0812e5	0,0017
Avrami 3-D	2,8115e22	2,4369e5	0,4892	2,6708e5	3,9684e4	0,0013
3ª ordem com consumo de H₂	6,9383e20	2,3557e5	0,0284	1,3215e49	6,1694e5	0,00041

(k_0 e k em $L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$; E_0 e E em $J \cdot mol^{-1}$)

Como pode ser observado na Tabela 4.3.1, os ajustes com menor erro (ou seja, com menor valor da função objetivo) foram os de 2ª e 3ª ordens otimizados com a função *fminsearch*. Os valores das funções objetivo destes dois modelos foram praticamente iguais, porém o modelo de 3ª ordem resultou em um valor da função objetivo ligeiramente menor.

Quando se considerou o consumo de hidrogênio, os valores obtidos para os parâmetros e para a função objetivo foram muito próximos, logo a aproximação por C_{H_2} constante é válida.

O perfil de TPR obtido experimentalmente, assim como os perfis obtidos pelos modelos de 2ª e 3ª ordem com parâmetros k_0 e E_0 (estimados pelo método da

linearização) ou k e E (otimizados por minimização do erro), são mostrados nas Figuras 4.3.1 e 4.3.2.

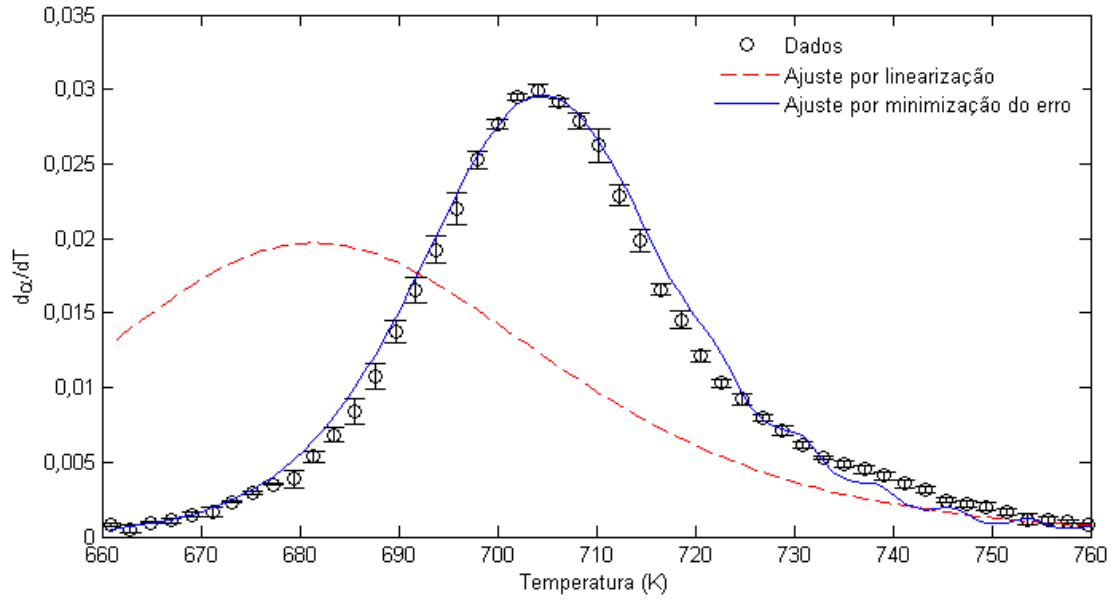


Figura 4.3.1 – Dados experimentais e modelos de 2ª ordem ajustados (CuHTCMg)

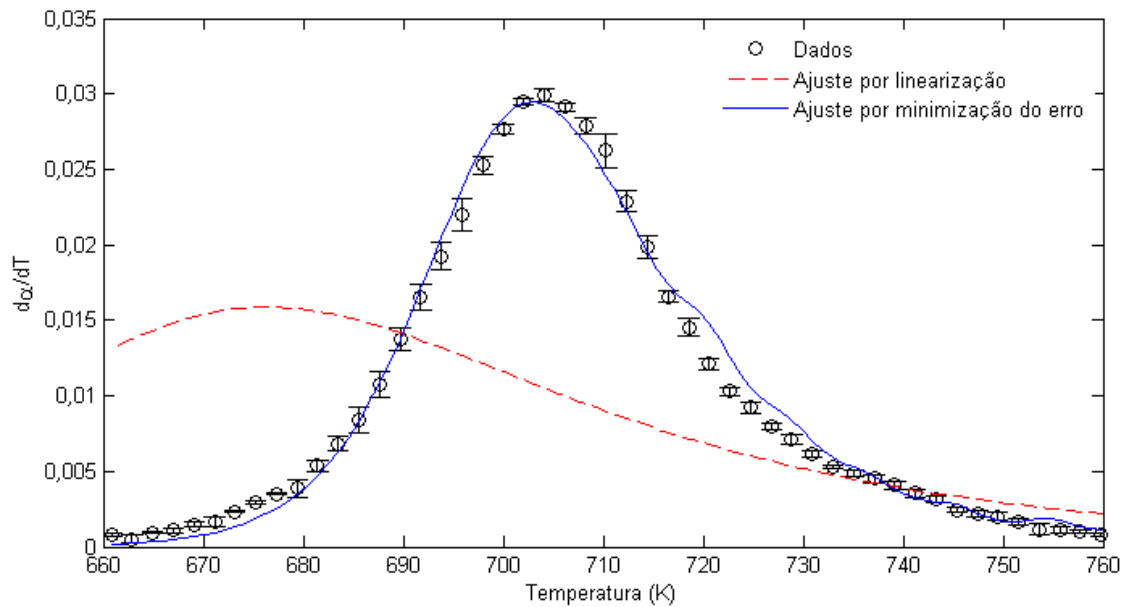


Figura 4.3.2 – Dados experimentais e modelos de 3ª ordem ajustados (CuHTCMg)

Como pode ser observado, o modelo que usa k_0 e E_0 como parâmetros resulta em uma curva muito diferente da obtida experimentalmente. As oscilações na parte final da curva construída com o modelo devem-se a imprecisões resultantes do módulo de integração numérica do MATLAB (função *ode45*).

Na Tabela 4.3.2 são apresentados os resultados da estimação de parâmetros para o catalisador CuCe. Considerou-se que cada um dos picos (parcialmente sobrepostos) se deve à redução do cobre interagindo fraca ou fortemente com o suporte CeO_2 , portanto com um conjunto de parâmetros k e E independente (sendo chamados k_1 , E_1 , e k_2 , E_2).

As estimativas iniciais k_{10} , k_{20} , E_{10} e E_{20} foram obtidas pelo método da linearização a partir das gaussianas ajustadas para cada um dos picos, uma vez que este método não pode ser realizado quando duas curvas estão sobrepostas. A contribuição de cada pico (C_1 , C_2) para a integral total do consumo foi fixada como o valor obtido pela deconvolução gaussiana, sendo $C_1 = 59\%$ e $C_2 = 41\%$. A função objetivo foi calculada como a diferença entre a soma dos dois modelos ajustados e os dados experimentais.

Tabela 4.3.2 - Resultados da estimação de parâmetros para o catalisador CuCe

	k10	E10	k20	E20	F_{obj}
1ª ordem	6,2631e13	1,0681e5	9,4554e35	3,5450e5	0,0237
2ª ordem	6,2821e13	1,0680e5	9,6138e35	3,5456e5	0,0132
3ª ordem	6,3012e13	1,0680e5	9,7748e35	3,5461e5	0,0136
Avrami 2-D	1,5008e15	1,0550e5	1,1406e21	1,7587e5	0,0109
Avrami 3-D	2,1496e15	1,0359e5	1,6437e21	1,7400e5	0,0203
2ª ordem com consumo de H₂	6,2821e13	1,0680e5	9,6138e35	3,5456e5	0,0132
	k1	E1	k2	E2	F_{obj}
1ª ordem	6,7960e13	1,0970e5	9,3775e32	3,1653e5	0,0035
2ª ordem	1,7333e14	1,1276e5	8,3843e35	3,4459e5	0,00050
3ª ordem	2,1838e18	1,5122e5	4,4826e43	4,2354e5	0,00052
Avrami 2-D	8,9709e4	2,6568e4	7,5763e9	7,6846e4	0,0014
Avrami 3-D	9,3100e4	2,6063e4	3,7470e9	7,3961e4	0,0020
2ª ordem com consumo de H₂	1,7333e14	1,1276e5	8,3843e35	3,4459e5	0,00050

(k_{10} , k_{20} , k_1 e k_2 em $L.mol^{-1}.min^{-1}$; E_{10} , E_{20} , E_1 e E_2 em $J.mol^{-1}$)

Assim como para o catalisador CuHTCMg, os modelos que mais bem representaram os dados experimentais foram os de 2ª e 3ª ordens, e neste caso o modelo de 2ª ordem apresentou um valor da função objetivo ligeiramente menor.

Novamente observa-se que o modelo considerando o consumo de H₂ levou aos mesmos parâmetros e ao mesmo valor da função objetivo que o modelo considerando concentração de hidrogênio constante. Os dados experimentais e as curvas ajustadas para os modelos de 2ª e 3ª ordens são apresentados nas Figuras 4.3.3 e 4.3.4.

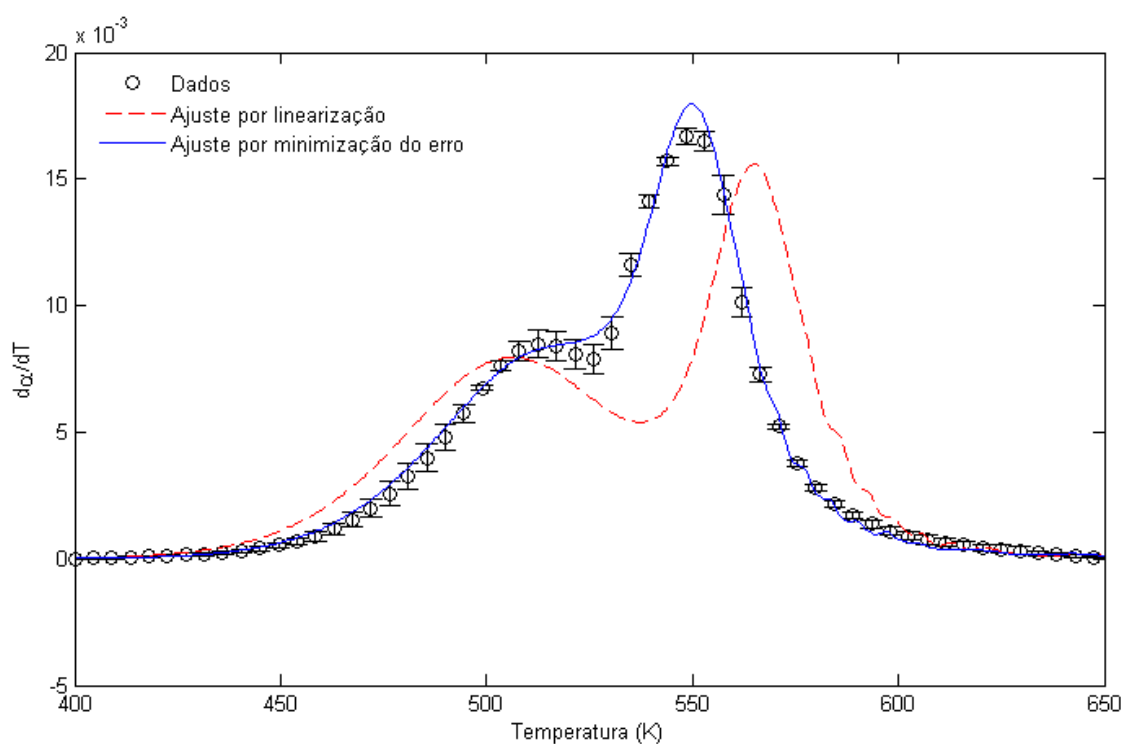


Figura 4.3.3 - Dados experimentais e modelos de 2ª ordem ajustados (CuCe)

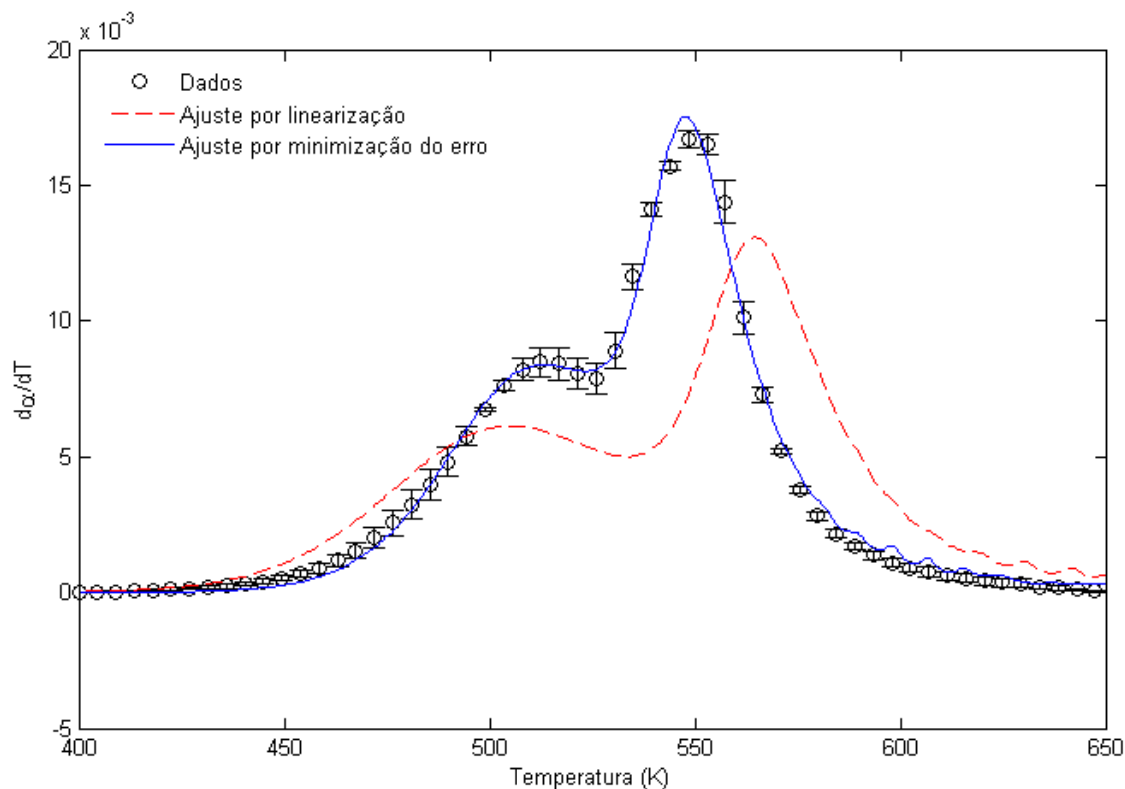


Figura 4.3.4 - Dados experimentais e modelos de 3ª ordem ajustados (CuCe)

As energias de ativação obtidas para a redução do CuO nos dois suportes foram cerca de 3 a 6 vezes superiores às obtidas para o óxido de cobre puro (CuO a Cu⁰, $E_A \approx 100$ kJ/mol ; KIM *et al.*, 2003). Não foram encontrados dados referentes à redução do óxido de cobre suportado em compostos tipo-hidrotalcita ou em céria.

Alguns autores calcularam a energia de ativação envolvida na redução de outros óxidos, como o de ferro (Fe³⁺ a Fe⁰, $E_A \approx 100$ kJ/mol; MUNTEANU *et al.*, 1997) e o de cromo (Cr⁶⁺ a Cr³⁺, $E_A \approx 90$ kJ/mol; KANERVO, 2003), e também obtiveram valores menores que os de 300-600 kJ/mol obtidos pelas estimativas realizadas.

Porém, observando os valores de E obtidos neste trabalho para o catalisador CuCe pelo método da linearização, é possível perceber que os resultados estão na mesma ordem de grandeza do reportado por Kim *et al.* (2003) para o CuO puro ($E \approx 100$ kJ/mol), calculado também pelo método da linearização. Segundo Schwaab e Pinto (2003a), os valores dos parâmetros k e E encontrados por este método são altamente correlacionados e apresentam grande incerteza, enquanto o método da otimização

apresenta maior confiabilidade. Nenhum dos autores citados realizou análise estatística dos resultados.

4.4. Análise estatística da qualidade dos modelos ajustados

Os melhores modelos ajustados para o catalisador CuHTCMg foram os de 2ª e 3ª ordens. As regiões de confiança dos parâmetros são apresentadas na Figura 4.4.1, normalizadas em relação aos mesmos para fins de comparação.

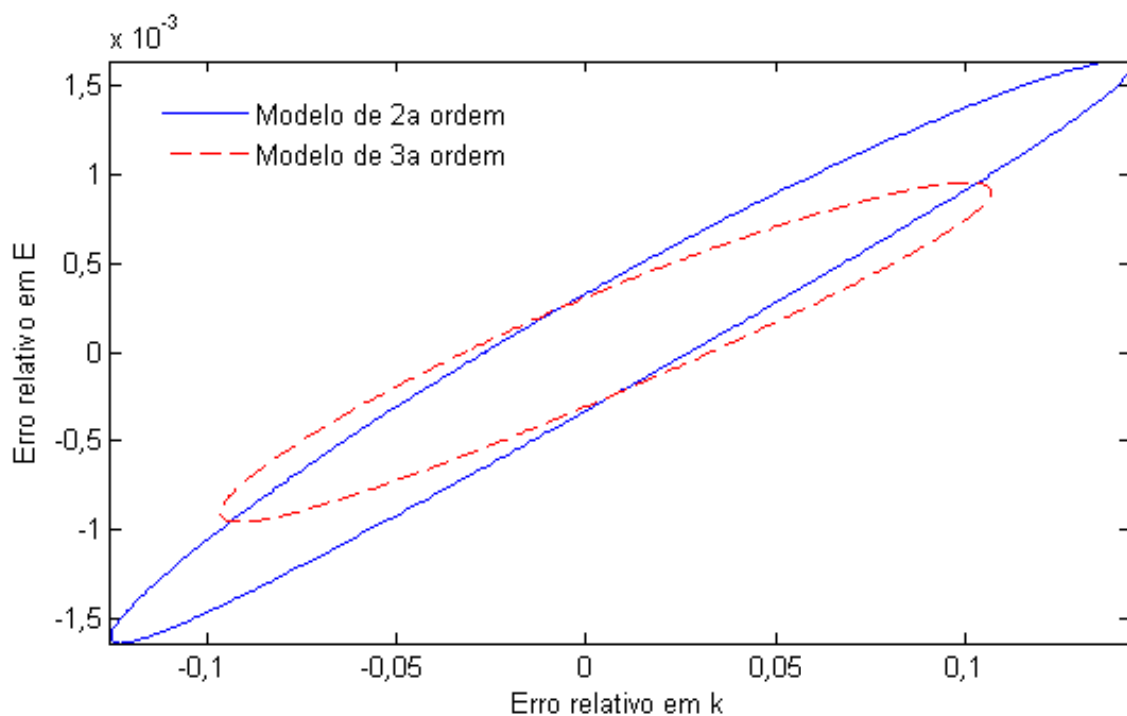


Figura 4.4.1 – Regiões de confiança normalizadas, para ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuHTCMg)

Pode-se observar que os parâmetros definem uma elipse com eixo diagonal em relação ao plano xy. Isto denota uma certa dependência entre os parâmetros, ou seja, dependendo do valor de k, o intervalo de valores de E para que o modelo continue sendo aceitável é diferente, e vice-versa.

Porém, a elipse obtida não é tão estreita como ocorre em modelos superparametrizados (SCHWAAB e PINTO, 2007a), o que significa que o modelo pode ser considerado bom para descrever o fenômeno físico. Uma re-parametrização do

modelo poderia ser suficiente para aprimorar ainda mais esta região (SCHWAAB e PINTO, 2007b).

Os parâmetros do modelo de segunda ordem possuem incerteza máxima relativa maior que os do modelo de terceira ordem.

O gráfico dos valores obtidos pelo modelo em função dos valores médios experimentais, assim como os resíduos calculados para cada valor médio experimental, são mostrados nas Figuras 4.4.2 a 4.4.5.

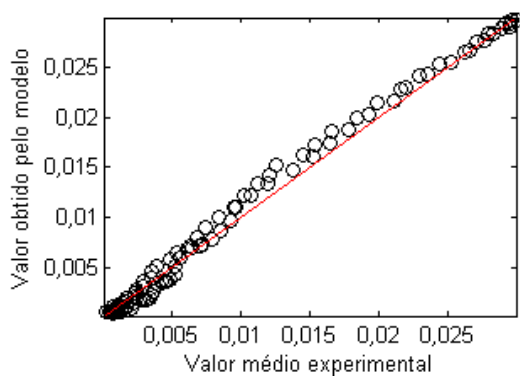


Figura 4.4.2 – Valores experimentais e previstos pelo modelo de 2ª ordem (CuHTCMg)

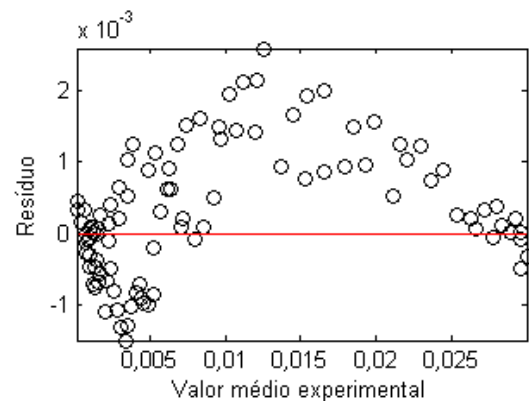


Figura 4.4.3 – Resíduos da previsão pelo modelo de 2ª ordem (CuHTCMg)

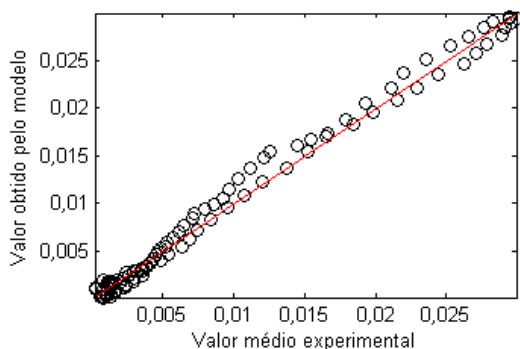


Figura 4.4.4 – Valores experimentais e previstos pelo modelo de 3ª ordem (CuHTCMg)

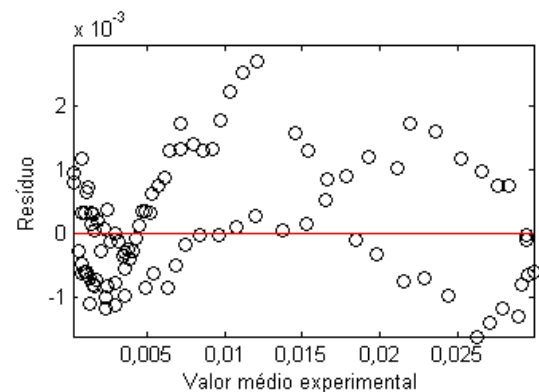


Figura 4.4.5 – Resíduos da previsão pelo modelo de 3ª ordem (CuHTCMg)

É possível observar que os valores obtidos pelo modelo são ora maiores, ora menores que os valores experimentais. O erro máximo para o modelo de 2ª ordem é

de cerca de $0,0025 \text{ K}^{-1}$, o que corresponde a cerca de 10 % do valor máximo de $d\alpha/dT$, enquanto para o modelo de 3ª ordem o erro máximo foi praticamente o mesmo. Em ambos os casos, o teste de Lilliefors não apresentou indícios de que a distribuição dos erros não seja normal.

As variâncias médias de previsão e experimental para o modelo de segunda ordem foram iguais a: $\hat{\sigma}_{\gamma}^2 = 4,62 \times 10^{-6}$ e $\sigma_{exp}^2 = 2,00 \times 10^{-6}$; e para o de terceira ordem: $\hat{\sigma}_{\gamma}^2 = 4,83 \times 10^{-6}$ e $\sigma_{exp}^2 = 2,00 \times 10^{-6}$. A variância da previsão é maior que a variância entre os experimentos, e a ordem de grandeza de ambas é a mesma; isto indica que o modelo está de acordo com os dados usados para o ajuste, e não superparametrizado (SCHWAAB e PINTO, 2007a).

As informações relativas aos dois ajustes (2ª e 3ª ordens) para o catalisador CuHTCMg são sumarizadas na Tabela 4.4.1 a seguir.

Tabela 4.4.1 – Análise estatística dos modelos de 2ª e 3ª ordens (CuHTCMg)

	2ª ordem	3ª ordem
k (L.mol⁻¹.min⁻¹)	$2,6577 \times 10^{38} \pm 15\%$	$1,3215 \times 10^{49} \pm 10\%$
E (J.mol⁻¹)	$4,7558 \times 10^5 \pm 0,15\%$	$6,1694 \times 10^5 \pm 0,1\%$
F_{obj}	0,00044	0,00041
Resíduo máximo da previsão	$0,0025 \text{ K}^{-1}$	$0,003 \text{ K}^{-1}$
Erros com distribuição normal?	Sim	Sim
O [$\hat{\sigma}_{\gamma}^2$] = O [σ_{exp}^2] ?¹	Sim	Sim

¹ O [] = Ordem de grandeza

Para o catalisador CuCe, os melhores modelos também foram os de 2ª e 3ª ordens. A contribuição do primeiro pico foi fixada em $C1 = 0,59$; e a do segundo pico em $C2 = 0,41$. A diferença entre as contribuições dos picos indica que não se trata de uma redução em duas etapas, e sim da redução de cobre com duas afinidades com o suporte.

Nas Figuras 4.4.6 e 4.4.7 são apresentadas as regiões de confiança dos parâmetros k_1 , E_1 e k_2 , E_2 , já normalizadas com relação aos mesmos.

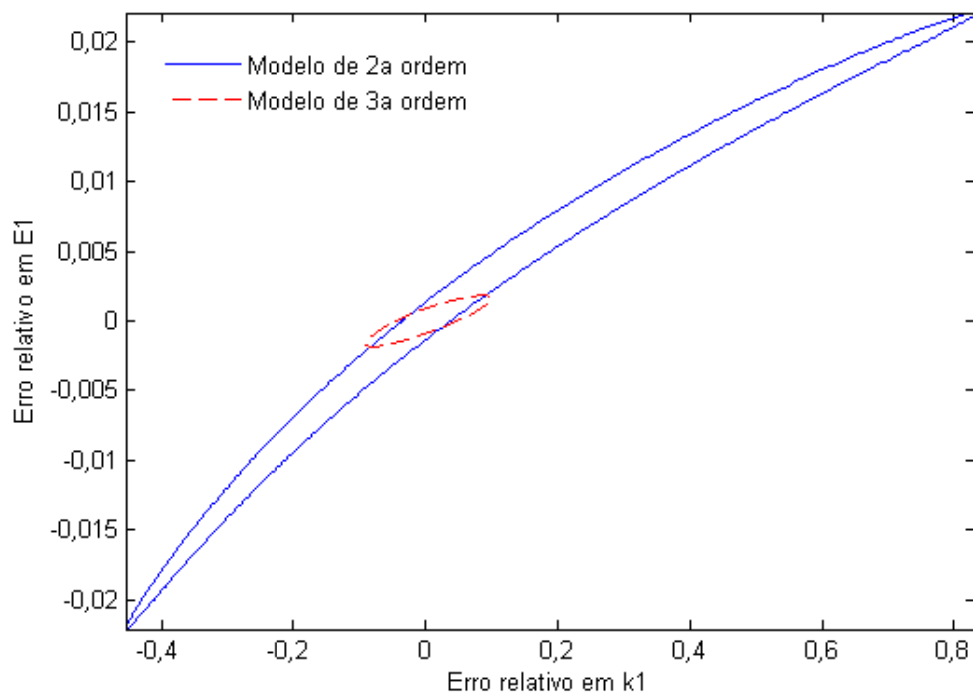


Figura 4.4.6 – Regiões de confiança normalizadas, para os parâmetros k_1 e E_1 dos ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuCe)

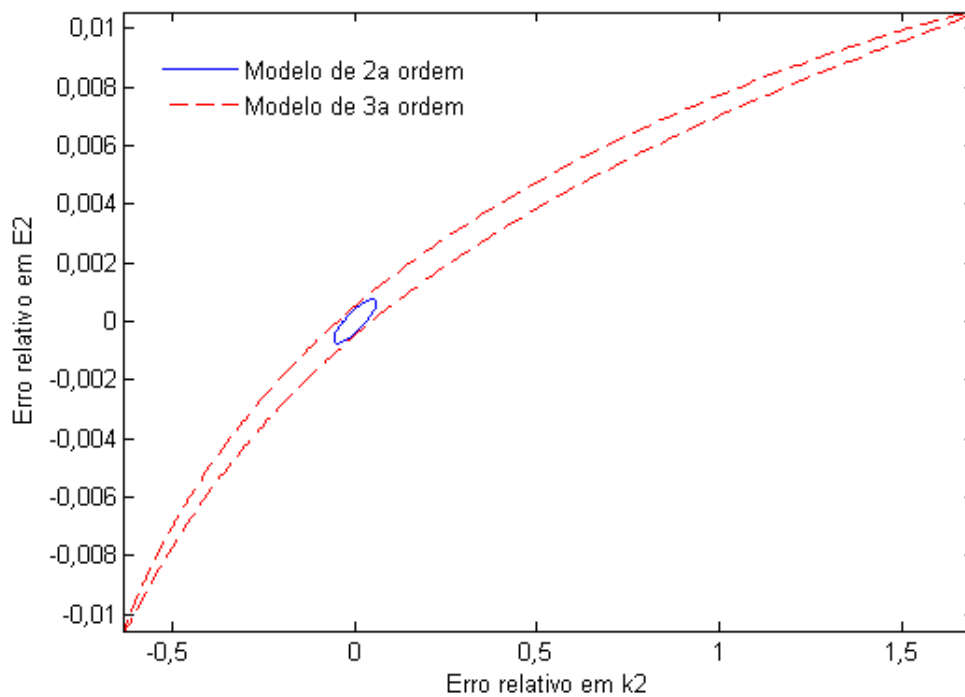


Figura 4.4.7 – Regiões de confiança normalizadas, para os parâmetros k_2 e E_2 dos ajustes de 2ª e 3ª ordens (catalisador CuCe)

Para o modelo de 2ª ordem, a região de confiança dos parâmetros k_1 , E_1 é longa, estreita e curvada, enquanto a dos parâmetros k_2 , E_2 é uma elipse com eixo diagonal em relação ao plano xy e menor tamanho relativo. Já para o modelo de 3ª ordem, o inverso ocorre: a região de confiança de k_1 e E_1 é menor e tem forma mais elíptica que a dos parâmetros k_2 , E_2 . Os erros relativos para k_1 no modelo de 2ª ordem e para k_2 no modelo de 3ª ordem atingem cerca de 100%.

Nas Figuras 4.4.8 a 4.4.11, os dados obtidos pelo modelo, assim como os resíduos da previsão, são apresentados em função dos dados experimentais.

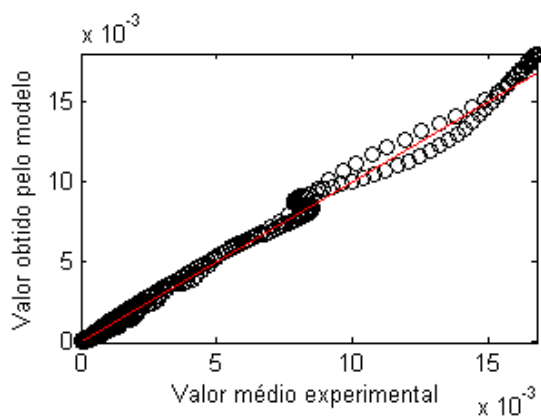


Figura 4.4.8 – Valores experimentais e previstos pelo modelo de 2ª ordem (CuCe)

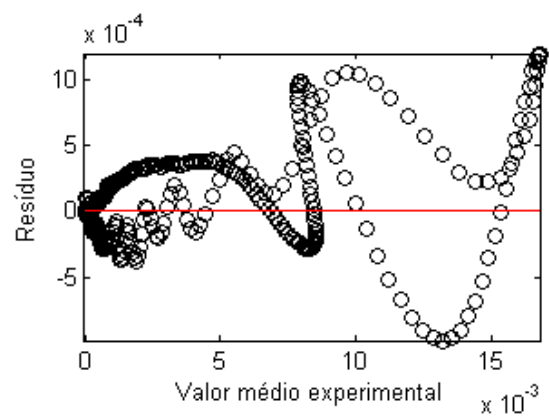


Figura 4.4.9 – Resíduos da previsão pelo modelo de 2ª ordem (CuCe)

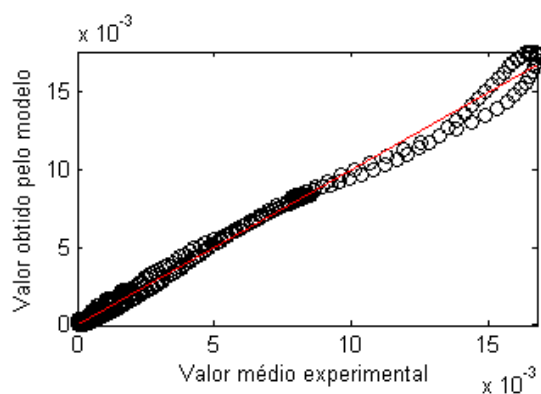


Figura 4.4.10 – Valores experimentais e previstos pelo modelo de 3ª ordem (CuCe)

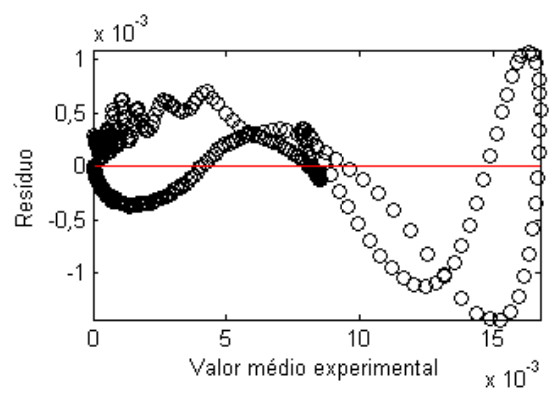


Figura 4.4.11 – Resíduos da previsão pelo modelo de 3ª ordem (CuCe)

Observa-se que o resíduo máximo obtido para os dois modelos foi cerca de 0,001, o que corresponde a menos de 10% do valor experimental máximo. Para ambos os modelos, o teste de Lilliefors a 5% de significância aconselha a rejeição da hipótese nula, ou seja, os resíduos de previsão não seguem uma distribuição normal. Isto pode ser verificado pela existência de mais resíduos positivos do que negativos (Figuras 4.4.9 e 4.4.11), ou seja, os erros são polarizados positivamente.

As variâncias médias de previsão e experimental para o modelo de segunda ordem foram iguais a: $\hat{\sigma}_\gamma^2 = 1,29 \times 10^{-6}$ e $\sigma_{exp}^2 = 8,24 \times 10^{-7}$; e para o de terceira ordem: $\hat{\sigma}_\gamma^2 = 1,34 \times 10^{-6}$ e $\sigma_{exp}^2 = 8,74 \times 10^{-7}$. Ambos os modelos apresentaram adequação à variância dos dados.

As regiões de confiança resultantes sugerem que o primeiro pico pode ser melhor representado por um modelo de 3ª ordem, e o segundo, por um modelo de 2ª ordem. Um modelo misto deste tipo foi ajustado, e o resultado é apresentado na Figura 4.4.12.

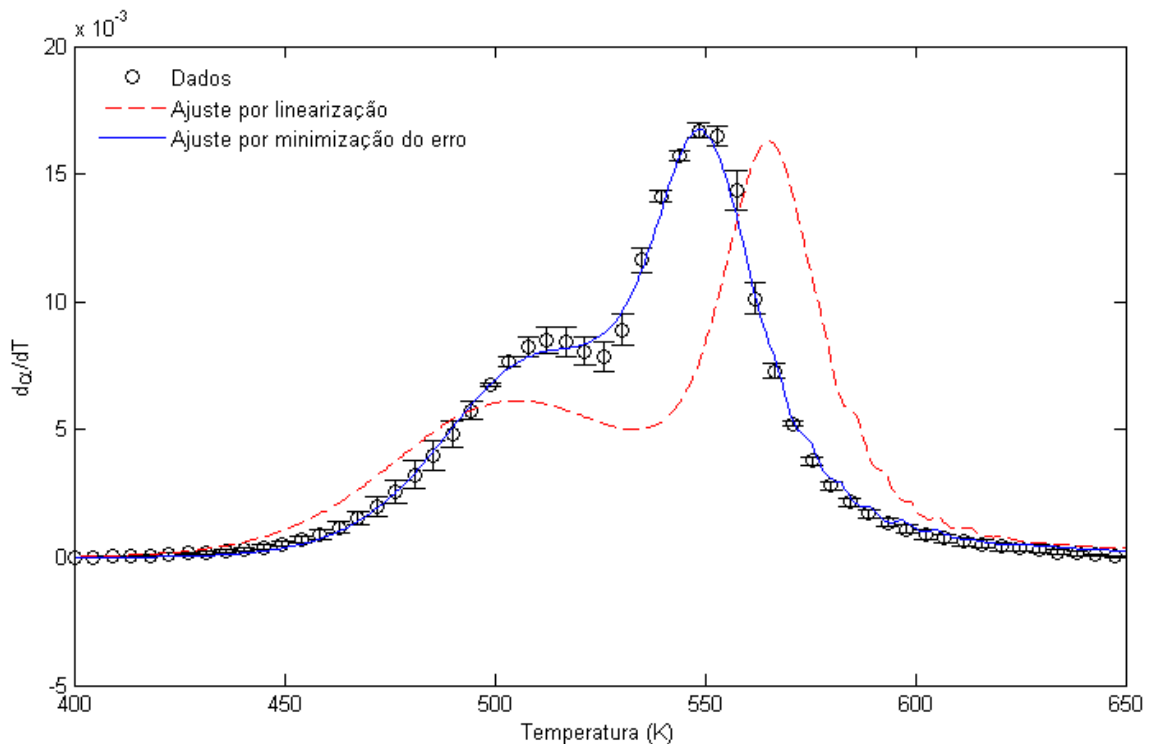


Figura 4.4.12 - Dados experimentais e modelos ajustados considerando 3ª ordem para o primeiro pico e 2ª ordem para o segundo (CuCe)

As regiões de confiança para os parâmetros k_1 , E_1 e k_2 , E_2 , normalizadas em relação aos parâmetros, são mostradas nas Figuras 4.4.13 e 4.4.14.

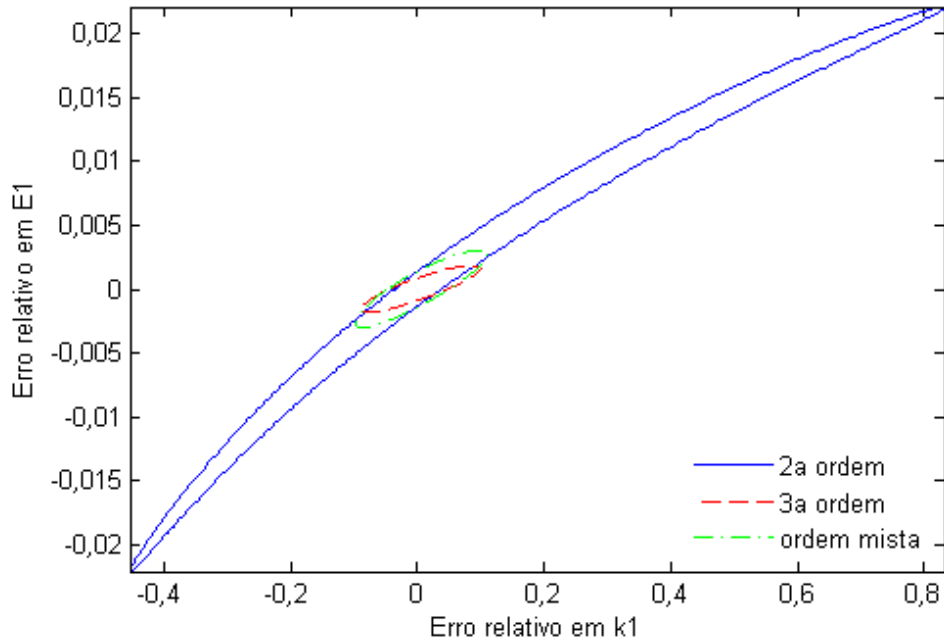


Figura 4.4.13 - Regiões de confiança dos parâmetros k_1 , E_1 normalizadas (catalisador CuCe)

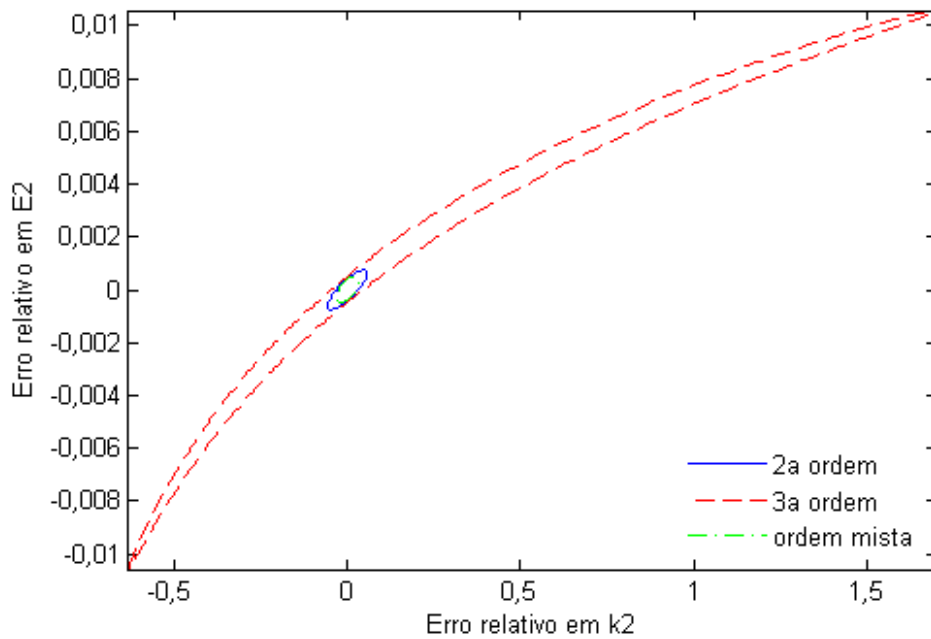


Figura 4.4.14 - Regiões de confiança dos parâmetros k_2 , E_2 normalizadas (catalisador CuCe)

Considerando ordens iguais a 3 para o primeiro pico e 2 para o segundo, ambas as regiões de confiança possuem formas elípticas, como era de se esperar pela análise dos resultados dos ajustes de 2ª e 3ª ordens. As incertezas paramétricas são de cerca de 10% para k_1 , 3% para k_2 , 0,3% para E_1 e 0,04% para E_2 .

As comparações entre os dados experimentais e os previstos, assim como os resíduos, são apresentados nas Figuras 4.4.15 e 4.4.16.

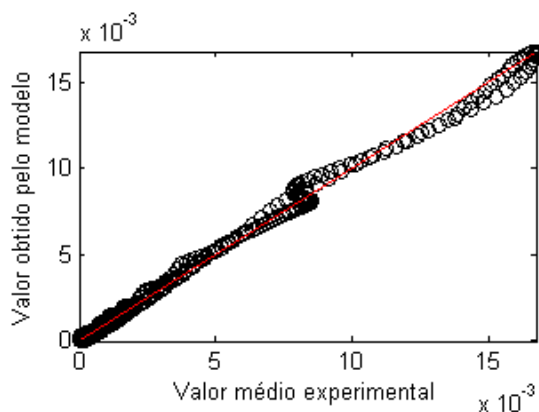


Figura 4.4.15 - Valores experimentais e previstos pelo modelo de ordem mista (CuCe)

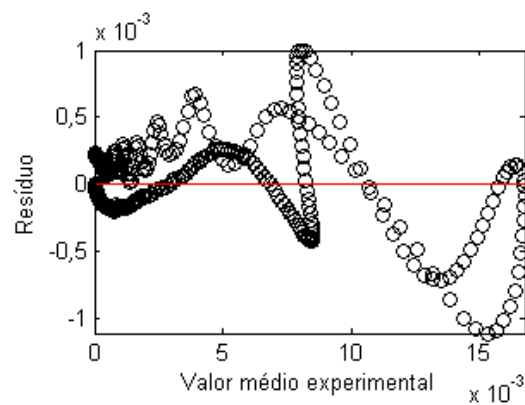


Figura 4.4.16 - Resíduos da previsão pelo modelo de ordem mista (CuCe)

O erro máximo é de cerca de 10% do valor experimental máximo, e o teste de Lilliefors indica que os desvios não são normais - estão polarizados (positivamente). As variâncias obtidas foram $\hat{\sigma}_{\gamma}^2 = 1,17 \times 10^{-6}$ e $\sigma_{exp}^2 = 8,74 \times 10^{-7}$ - de mesma ordem de grandeza.

Os resultados da análise estatística para o catalisador CuCe são apresentados resumidamente na Tabela 4.4.2.

Tabela 4.4.2 – Análise estatística dos modelos de ordens 2, 3, e ordem mista (CuCe)

	2ª ordem	3ª ordem	Ordem mista
k1 (L.mol⁻¹.min⁻¹)	1,73 x 10 ¹⁴ ± 80%	2,18 x 10 ¹⁸ ± 10%	1,60 x 10 ¹⁷ ± 10%
E1 (J.mol⁻¹)	1,13 x 10 ⁵ ± 2%	1,51 x 10 ⁵ ± 0,2%	1,40 x 10 ⁵ ± 0,3%
k2 (L.mol⁻¹.min⁻¹)	8,38 x 10 ³⁵ ± 10%	4,48 x 10 ⁴³ ± 170%	3,86 x 10 ³² ± 3%
E2 (J.mol⁻¹)	3,45 x 10 ⁵ ± 0,1%	4,23 x 10 ⁵ ± 1%	3,09 x 10 ⁵ ± 0,04%
F_{obj}	0,00050	0,00052	0,00044
Resíduo máximo da previsão	0,001 K ⁻¹	0,0015 K ⁻¹	0,001 K ⁻¹
Erros com distribuição normal?	Não	Não	Não
O [σ²_γ] = O [σ²_{exp}] ?¹	Sim	Sim	Sim

¹ O [] = Ordem de grandeza

As regiões de confiança obtidas para os dois catalisadores apresentaram forma elipsoide, com eixo diagonal em relação ao plano cartesiano. Isto indica que há correlação entre os parâmetros, e quando isto ocorre, as incertezas exatas de cada parâmetro não podem ser observadas independentemente. Uma alternativa que pode ser usada em trabalhos futuros é uma nova reparametrização do modelo, como a proposta por Schwaab e Pinto (2007b). Como demonstrado pelos autores, o uso de uma temperatura de referência para o ajuste pode eliminar completamente a correlação, resultando em regiões de confiança elípticas com eixos paralelos a x e y.

A análise da normalidade dos erros leva a crer que os erros do modelo obtido para o catalisador CuHTCMg seguem distribuição normal, enquanto os erros para o catalisador CuCe não o fazem. A não-normalidade dos últimos pode ser explicada pela pior convergência do ajuste quando há dois ou mais picos, já que o número de variáveis aumenta, e a chance de haver mínimos locais em F_{obj} é maior.

Em todos os casos testados, os parâmetros obtidos pelo método da linearização resultaram em curvas muito distantes das obtidas experimentalmente. Isto já era esperado, uma vez que os erros experimentais, por menores que sejam, são amplificados de forma absurda quando aplica-se o logaritmo nos dados experimentais.

Como apontado por Schwaab e Pinto (2007a), a estimação de parâmetros só possui significado estatístico se os dados forem usados para o ajuste da forma que foram medidos ou, no máximo, transformados por soma ou multiplicação de constantes.

5. Conclusão

O software de quantificação desenvolvido realiza com sucesso a quantificação de perfis de TPR. Seu uso é relativamente fácil e intuitivo para uma pessoa versada na técnica da redução a temperatura programada, e isto se deve principalmente ao uso da interface gráfica.

A deconvolução de picos sobrepostos feita pelo programa estima as áreas relativas dos picos de forma bem aproximada, com rápida convergência. Por exemplo, para o catalisador CuCe, o ajuste de modelos foi paralelamente testado variando-se a contribuição de cada pico, e o melhor ajuste foi obtido com o uso dos coeficientes determinados pelo software ($C1 = 0,59$; $C2 = 0,41$).

O único fator inconveniente relacionado ao software é a necessidade da plataforma MATLAB, sem a qual o uso do programa não seria possível. Porém, existe uma ferramenta chamada Compilador que permite o salvamento de programas do MATLAB em um programa executável (extensão .exe). Neste caso, o programa não necessita do MATLAB para rodar. A Compilação do programa fica como proposta para trabalhos futuros.

O melhor modelo para descrever a redução do cobre no catalisador CuHTCMg foi o de nucleação randômica de 3ª ordem. A análise estatística também leva a crer que este é o melhor modelo, já que a incerteza paramétrica é menor que a do modelo de 2ª ordem, e a variância de previsão está de acordo com os erros experimentais.

Já para o catalisador CuCe, o melhor modelo testado foi, aparentemente, o de 2ª ordem. Porém, a análise estatística mostrou que o primeiro pico era melhor descrito pelo modelo de 3ª ordem, e foi feito um novo ajuste, resultando em um menor valor da função objetivo, e erros muito menores em $k1$ (cuja incerteza passou de 80 % para 10 %) e $E1$ (incerteza de 2 % para 0,3 %).

Os melhores modelos obtidos para cada catalisador conseguem reproduzir os dados com erro máximo de 10%.

Uma última conclusão a que se pode chegar pela análise dos resultados é a de que a estimação de parâmetros não é completa sem uma análise estatística apropriada. Nem sempre o modelo com menor valor da Função objetivo representa os

dados da melhor forma; a incerteza nos parâmetros também é importante para definir o melhor modelo.

Referências Bibliográficas

AVGOUROPOULOS, G.; IOANNIDES, T. **Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method.** *Applied Catalysis A: General*, 244, 155–167, 2003.

BEHRENS, M.; KASATKIN, I.; KÜHL, S.; e WEINBERG, G.; **Phase-Pure Cu,Zn,Al Hydrotalcite-like Materials as Precursors for Copper rich Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts.** *Chemistry of Materials* 22 (2), 386-397, 2010.

CAVALCANTE, R. M. **Oxidação seletiva de CO em correntes ricas em H₂: desenvolvimento de catalisadores e modelagem cinética.** Exame de Qualificação de Doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2012.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application.** *Catalysis Today*, 11, 173-301, 1991.

CHEEKATAMARLA, P. K.; EPLING, W. S.; e LANE, A. M. **Selective low-temperature removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels over Cu-Ce-Al catalysts.** *Journal of Power Sources*, 147, 178-183, 2005.

CHMIELARZ, L.; KUŚTROWSKI, P.; RAFALSKA-LASOCHA, A.; DZIEMBAJ, R. **Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behavior of hydrotalcite and reducibility of the derived mixed oxide systems.** *Thermochimica Acta*, 3945, 225-236, 2003.

COQ, B.; TICHIT, D.; RIBET, S. **Co/Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides as Precursors of Catalysts for the Hydrogenation of Nitriles: Hydrogenation of Acetonitrile.** *Journal of Catalysis*, 189, 177-128, 2000.

CORMA, A.; FORNES, F.; e REY.; **Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of the Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol,** *Journal of Catalysis*, 148, 205-212, 1994.

COSTANTINO, U.; MARMOTTINI, F.; SISANI, M.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; TURCO, M.; BAGNASCO, G. **Cu-Zn-Al hydrotalcites as precursors of catalysts for the production of hydrogen from methanol.** *Solid State Ionics*, 176, 2917-2922, 2005.

Documentação do MATLAB – disponível em < www.mathworks.com/help/index>. Acesso em novembro de 2012.

FIGUEIREDO-DA-COSTA, Gabriel de; CARREIRA, Lucas C.; MARTINELLI, Débora; e PEREIRA, Cíntia. **Catálise Heterogênea – Tópicos relevantes e estudos de caso. Trabalho apresentado à disciplina de Catálise, ministrada pelo professor Donato Aranda.** Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

KANERVO, Jaana. **Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reactions**. Helsinque, Finlândia: Industrial Chemistry Publication Series, 2003.

KIM, D. H.; LIM, M. S.; **Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts**. *Applied Catalysis A: General*, 224, 27-38, 2002.

KIM, J. Y.; RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; e LEE, P. L.; **Reduction of CuO and Cu₂O with H₂: H Embedding and Kinetic Effects in the Formation of Suboxides**. *J. Am. Soc.*, 125 (35), 10684-10692, 2003.

KOVANDA, F.; GRYGAR, T.; DORNICAK, V.; ROJKA, T.; BEZDICKA, P.; JIRÁTOVÁ, K. **Thermal behavior of Cu-Mg-Mn and Ni-Mg-Mn layered double hydroxides and characterization of formed oxides**. *Applied Clay Science*, 28, 121-136, 2005.

LAGARIAS, J.C.; REEDS, J. A.; WRIGHT, M. H.; e WRIGHT, P. E.. **Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions**. *SIAM Journal of Optimization*, vol. 9 nº 1, pp. 112-147, 1998.

MERLE G.; WESSLING, M; NIJMEIJER, K. **Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review**. *Journal of Membrane Science*, 3774, 1-35, 2011.

MORETTI, E.; LENARDA, M.; STORARO, L.; TALON, A.; FRATTINI, R.; POLIZZI, S.; RODRÍGUEZ-CASTELLO, E., JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. **Catalytic purification of hydrogen streams by PROX on Cu supported on an organized mesoporous ceria-modified alumina**. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 149–156, 2007.

MOSHTAG, Nima, Rotina para MATLAB **Ellipse_plot**, disponível em < www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/>. Acesso em novembro de 2012. Copyright © Nima Moshtag, 2009.

MUNTEANU, G; ILIEVA, L.; e ANDREEVA, D.; **Kinetic Parameters Obtained from TPR data for α -Fe₂O₃ and Au/ α -Fe₂O₃ systems**. *Thermochimica Acta*, 291, 171-177, 1997.

PATEL, S.; PANT, K. K. **Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol using seria promoted copper-alumina catalysts**. *Fuel Processing Technology*, 88, 825–832, 2007.

REICHLER, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. **The Nature of the Thermal Decomposition of a Catalytically Active Anionic Clay Mineral**. *Journal of Catalysis*, 101, 352-359, 1986.

RIBEIRO, N. F. P.; **Catalisadores de Ouro Nano-Suportados Aplicados na Reação de Oxidação Seletiva do CO**. Tese de Doutorado, UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHWAAB, Marcio; e PINTO, José Carlos. **Análise de dados experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007a.

SCHWAAB, Marcio; e PINTO, José Carlos. **Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant**. *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 2750-2764, 2007b.

SCIRÈ, S.; CRISAFULLI, C.; RICCOBENE, P. M.; PATENÈ, G.; PISTONE, A. **Selective oxidation of CO in H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment**. *Applied Catalysis A: General*, article in press, 2012.

VALENTE, J.; HERNANDEZ-CORTEZ, J.; CANTU, M. S.; FERRAT, G.; LÓPEZ-SALINAS, E. **Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as a bifunctional catalysts**. *Catalysis Today*, 150, 340-345, 2010.

Apêndice A1 - Rotina do MATLAB: ajuste de modelo para o catalisador CuHTCMg

```
% GERACAO DOS DADOS

clear all;
global DATA CH2 beta n R X
dataHTCMg;

CH2=0.018/22.4; beta=9.9975; n=2; R=8.31;

dataT3=DATA(:,1);
dataY3=DATA(:,2);
dataINT3=zeros(size(dataT3,1)-4,1);

dataINT=[0;dataY3;0].*([dataT3;0;0]-[0;0;dataT3])/2; s=0;
for i=4:size(dataINT,1)-3
    s=s+dataINT(i);
    dataINT3(i-3)=s;
end

DATA=[DATA(2:size(DATA,1)-3,1),DATA(2:size(DATA,1)-3,2),dataINT3];
figure(1); plot(DATA(:,1),30*DATA(:,2),'b',DATA(:,1),DATA(:,3),'r');
set(1,'color',[1 1 1]);
legend('d\alpha/dT','\alpha','Location','NorthWest');
xlabel('Temperatura (K)');
figure(2); set(2,'color',[1 1 1]);

% ESTIMATIVAS INICIAIS

par0=estim_ordn(DATA);

k0=par0(1); E0=par0(2); par0(1)=log(k0); ERRO0=erro_ordn(par0);

disp(' ');
disp('Parametros obtidos por linearizacao:');
disp(['k0 = ' num2str(k0,'%10.4e\n')]);
disp(['E0 = ' num2str(E0,'%10.4e\n')]);
disp(['ERRO 0 = ' num2str(ERRO0,'%10.4e\n')]);

% APRIMORAMENTO DOS PARAMETROS POR MINIMIZACAO DO ERRO

clear dataT3 dataY3 dataINT dataINT3
options.MaxFunEvals=1e100; options.MaxIter=1e100;
par=fminsearch('erro_ordn',par0,options);

k=exp(par(1)); E=par(2);
ERRO=erro_ordn(par);

disp(' ');
disp('Parametros obtidos apos minimizacao do erro:');
disp(['k = ' num2str(k,'%10.4e\n')]);
disp(['E = ' num2str(E,'%10.4e\n')]);
disp(['ERRO = ' num2str(ERRO,'%10.4e\n')]);
disp(' ');

T=DATA(1,1):1:DATA(size(DATA,1),1)';
```

```

DATA2=tpr_ordn(T,[k0;E0]); DATA3=tpr_ordn(T,[k;E]);
figure(2); set(2,'color',[1 1 1]);
for i=1:3:size(DATA,1); X(i)=DATA(i,1); Y(i)=DATA(i,2); end;
plot(X(X>0),Y(X>0),'ko'); hold on;
plot(DATA2(:,1),DATA2(:,2),'r--
',DATA3(:,1),DATA3(:,2),'b','LineWidth',2);
legend('Dados','Ajuste por linearizacao','Ajuste por minimizacao do
erro','Location','NorthEast');
xlabel('Temperatura (K)'); ylabel('d\alpha/dT'); hold off;

```

```

% ANALISE ESTATISTICA

```

```

dataEXP=(dataYA+dataYB+dataYC)/3;
dataMODELO=tpr_ordn(dataT,[k;E]); dataMODELO=dataMODELO(:,2);

```

```

% Intervalo de confiança
C=[log(k);E]; figure(6);
A=numhess('erro_ordn',C,0.001); Chi=ERRO*2/288*3.0271;
A=inv(2*inv(A))/Chi;
figure(5); set(5,'color',[1 1 1]); ellipse_plot(A,C,100); hold off;
xlabel('k (L/mol.min)'); ylabel('E (J/mol)');

```

```

% figure(7); set(7,'Color',[1 1 1]);
% hold on; plot((exp(X(1,:))-k)/k,(X(2,:)-E)/E,'r--'); axis tight;
hold off;

```

```

% Comparação de variâncias
sig2_modelo=mean((dataYA-dataMODELO).^2+(dataYB-
dataMODELO).^2+(dataYC-dataMODELO).^2)
sig2_exp=mean((dataYA-dataEXP).^2+(dataYB-dataEXP).^2+(dataYC-
dataEXP).^2)

```

```

% Normalidade dos erros
figure(3); set(3,'color',[1 1 1]);
plot(dataEXP,dataMODELO,'ko',[min(dataEXP),max(dataEXP)],
[min(dataEXP),max(dataEXP)],'r'); axis tight;
xlabel('Valor medio experimental'); ylabel('Valor obtido pelo
modelo');
dataERRO=dataMODELO-dataEXP;

```

```

figure(4); set(4,'color',[1 1 1]);
plot(dataEXP,dataERRO,'ko',[min(dataEXP),max(dataEXP)],
[0,0], 'r-');
axis tight; xlabel('Valor medio experimental'); ylabel('Residuo');

```

```

L=lillietest(dataERRO)

```


Apêndice A2 - Rotina do MATLAB: ajuste de modelo para o catalisador CuCe

```
% GERACAO DOS DADOS

close all; clear all;
global DATA C1 C2 CH2 beta n1 n2 R X
dataCuCe; CH2=0.018/22.4; beta=10.1218; n=2; n1=3; n2=2; R=8.31;
C1=0.59; C2=1-C1;

dataT3=DATA(:,1);
dataY3=DATA(:,2);
dataINT3=zeros(size(dataT3,1)-4,1);

dataINT=[0;dataY3;0].*([dataT3;0;0]-[0;0;dataT3])/2; s=0;
for i=4:size(dataINT,1)-3
    s=s+dataINT(i);
    dataINT3(i-3)=s;
end

DATA=[DATA(2:size(DATA,1)-3,1),DATA(2:size(DATA,1)-3,2),dataINT3];
figure(1); plot(DATA(:,1),60*DATA(:,2),'b',DATA(:,1),DATA(:,3),'r');
set(1,'color',[1 1 1]);
legend('d\alpha/dT','\alpha','Location','NorthWest');
xlabel('Temperatura (K)');
figure(2); set(2,'color',[1 1 1]);

% ESTIMATIVAS INICIAIS (OBTIDAS POR DECONVOLUCAO GAUSSIANA)

mi=513.3; sig=23.5;
dataY3=exp(-((dataT3-mi)/sig).^2/2)/(2*pi*sig^2)^0.5;
dataINT=[0;dataY3;0].*([dataT3;0;0]-[0;0;dataT3])/2; s=0;
for i=4:size(dataINT,1)-3
    s=s+dataINT(i);
    dataINT3(i-3)=s;
end
ESTIM1=[dataT3(2:size(dataT3,1)-3,1),dataY3(2:size(dataY3,1)-3,1),dataINT3];

mi=549; sig=16.5;
dataY3=exp(-((dataT3-mi)/sig).^2/2)/(2*pi*sig^2)^0.5;
dataINT=[0;dataY3;0].*([dataT3;0;0]-[0;0;dataT3])/2; s=0;
for i=4:size(dataINT,1)-3
    s=s+dataINT(i);
    dataINT3(i-3)=s;
end
ESTIM2=[dataT3(2:size(dataT3,1)-3,1),dataY3(2:size(dataY3,1)-3,1),dataINT3];

n=n1; par10=estim_ordn(ESTIM1);
n=n2; par20=estim_ordn(ESTIM2);

k10=par10(1); E10=par10(2); par10(1)=log(k10);
k20=par20(1); E20=par20(2); par20(1)=log(k20);
ERRO0=erro_2ordn23([par10;par20]);

disp(' ');
disp('Parametros obtidos por linearizacao:');
disp(['k10 = ' num2str(k10,'%10.4e\n')]);
```

```

disp(['E10 = ' num2str(E10,'%10.4e\n')]);
disp(['k20 = ' num2str(k20,'%10.4e\n')]);
disp(['E20 = ' num2str(E20,'%10.4e\n')]);
disp(['ERRO 0 = ' num2str(ERRO0,'%10.4e\n')]);

% APRIMORAMENTO DOS PARAMETROS POR MINIMIZACAO DO ERRO

clear dataT3 dataY3 dataINT dataINT3 mi sig ESTIM1 ESTIM2
options.MaxFunEvals=1e100; options.MaxIter=1e100;
par=fminsearch('erro_2ordn23',[par10;par20],options);

k1=exp(par(1)); E1=par(2); k2=exp(par(3)); E2=par(4);
ERRO=erro_2ordn23(par);

disp(' ');
disp('Parametros obtidos apos minimizacao do erro:');
disp(['k1 = ' num2str(k1,'%10.4e\n')]);
disp(['E1 = ' num2str(E1,'%10.4e\n')]);
disp(['k2 = ' num2str(k2,'%10.4e\n')]);
disp(['E2 = ' num2str(E2,'%10.4e\n')]);
disp(['ERRO = ' num2str(ERRO,'%10.4e\n')]);
disp(' ');

T=DATA(1,1):1:DATA(size(DATA,1),1)';
n=n1; DATA2=C1*tpr_ordn(T,[k10;E10]); n=n2;
DATA2=DATA2+C2*tpr_ordn(T,[k20;E20]);
n=n1; DATA3=C1*tpr_ordn(T,[k1;E1]); n=n2;
DATA3=DATA3+C2*tpr_ordn(T,[k2;E2]);
figure(2); set(2,'color',[1 1 1]);
for i=1:7:size(DATA,1); X(i)=DATA(i,1); Y(i)=DATA(i,2); end;
plot(X(X>1),Y(X>1),'ko'); hold on;
plot(T,DATA2(:,2),'r--',T,DATA3(:,2),'b','LineWidth',2);
legend('Dados','Ajuste por linearizacao','Ajuste por minimizacao do
erro','Location','NorthWest');
xlabel('Temperatura (K)'); ylabel('d\alpha/dT'); hold off;

% ANALISE ESTATISTICA

dataEXP=(dataYA+dataYB+dataYC)/3;
n=n1; dataMODELO=C1*tpr_ordn(dataT,[k1;E1]);
n=n2; dataMODELO=dataMODELO+C2*tpr_ordn(dataT,[k2;E2]);

% Intervalo de confiança
PAR=[log(k1);E1;log(k2);E2]; figure(6);
HESS=numhess('erro_2ordn23',PAR,0.001); Chi=ERRO*4/1162*2.3796;

C=[PAR(1);PAR(2)]; A=inv(2*inv(HESS(1:2,1:2)))/Chi;
figure(5); set(5,'color',[1 1 1]); ellipse_plot(A,C,100);
xlabel('k1 (L/mol.min)'); ylabel('E1 (J/mol)');

figure(7); set(7,'Color',[1 1 1]);
hold on; plot((exp(X(1,:))-k1)/k1,(X(2,:)-E1)/E1,'r--'); axis tight;
hold off;

C=[PAR(3);PAR(4)]; A=inv(2*inv(HESS(3:4,3:4)))/Chi;
figure(6); set(6,'color',[1 1 1]); ellipse_plot(A,C,100);
xlabel('k2 (L/mol.min)'); ylabel('E2 (J/mol)');

```

```

figure(8); set(8,'Color',[1 1 1]);
hold on; plot((exp(X(1,:))-k2)/k2,(X(2,:)-E2)/E2,'r--'); axis tight;
hold off;

% Comparação de variâncias
sig2_modelo=mean((dataYA-dataMODELO(:,2)).^2+(dataYB-
dataMODELO(:,2)).^2+(dataYC-dataMODELO(:,2)).^2)
sig2_exp=mean((dataYA-dataEXP).^2+(dataYB-dataEXP).^2+(dataYC-
dataEXP).^2)

% Normalidade dos erros
figure(3); set(3,'color',[1 1 1]);
plot(dataEXP,dataMODELO(:,2),'ko',[min(dataEXP),max(dataEXP)],[min(dat
aEXP),max(dataEXP)],'r'); axis tight;
xlabel('Valor medio experimental'); ylabel('Valor obtido pelo
modelo');
dataERRO=dataMODELO(:,2)-dataEXP;

figure(4); set(4,'color',[1 1 1]);
plot(dataEXP,dataERRO,'ko',[min(dataEXP),max(dataEXP)],[0,0],'r-');
axis tight; xlabel('Valor medio experimental'); ylabel('Residuo');

L=lillietest(dataERRO)

```

Apêndice A3 - Rotinas do MATLAB: funções auxiliares

Função estim_ordn

```
function estim_ordn=estim_ordn(data)
global n R beta CH2
T=data(:,1); alfa=data(:,2); dalfa=data(:,3);

a= dalfa>0 & alfa>0 & alfa<1;
X=1./T(a); Y=log(dalfa(a))-n*log(1-alfa(a));

coef=polyfit(X,Y,1);
estim_ordn=[beta*exp(coef(2))/CH2;-coef(1)*R];
```

Função erro_ordn

```
function erro_ordn=erro_ordn(par)
global DATA n R beta CH2

DATA2=tpr_ordn(DATA(:,1),[exp(par(1));par(2)]);
plot(DATA(:,1),DATA(:,2),'k',DATA2(:,1),DATA2(:,2),'r'); drawnow;
erro_ordn=sum((DATA2(:,2)-DATA(:,2)).^2);
```

Função erro_2ordn

```
function erro_2ordn=erro_2ordn(par)
global DATA C1 C2 n R beta CH2

DATAa=tpr_ordn(DATA(:,1),[exp(par(1));par(2)]);
DATAb=tpr_ordn(DATA(:,1),[exp(par(3));par(4)]);

DATA2=[DATAa(:,1),C1*DATAa(:,2)+C2*DATAb(:,2),C1*DATAa(:,3)+C2*DATAb(:,3)];
plot(DATA(:,1),DATA(:,2),'k',DATA2(:,1),DATA2(:,2),'r'); drawnow;
erro_2ordn=sum((DATA2(:,2)-DATA(:,2)).^2);
```

Função tpr_ordn

```
function tpr_ordn=tpr_ordn(dataT,par)
global beta CH2 n R
warning off
k0=par(1); E=par(2);

[dataT,alfa]=ode45('d_ordn',dataT,0,[],[k0;E]);
dalfa=d_ordn(dataT,alfa,[],[k0;E]);
a= alfa>0.99999999; dalfa(a)=0;

tpr_ordn=[dataT,dalfa,alfa];
```

Função d_ordn

```
function d_ordn=d_ordn(T,alfa,flag,par)
global n R beta CH2
k0=par(1); E=par(2);
if alfa>0.99999999
    d_ordn=0;
else
    d_ordn=k0*CH2/beta*exp(-E./R./T).* (1-alfa).^n;
end
```

Função numhess

```
function hess=numhess(fun,par,delta)
global n R DATA

dpar=par*delta;
hess=zeros(size(par,1),size(par,1));

for i=1:size(par,1)
    for j=1:size(par,1)
        if i==j
            par(i)=par(i)+dpar(i);
            c=feval(fun,par);
            par(i)=par(i)-2*dpar(i);
            a=feval(fun,par);
            par(i)=par(i)+dpar(i);
            b=feval(fun,par);
            hess(i,j)=(c+a-2*b)/dpar(i)^2;
        else
            par(i)=par(i)+dpar(i);
            par(j)=par(j)+dpar(j);
            d=feval(fun,par);
            par(j)=par(j)-2*dpar(j);
            b=feval(fun,par);
            par(i)=par(i)-2*dpar(i);
            a=feval(fun,par);
            par(j)=par(j)+2*dpar(j);
            c=feval(fun,par);
            par(i)=par(i)+dpar(i);
            par(j)=par(j)-dpar(j);
            hess(i,j)=((d-c)/2/dpar(i)-(b-a)/2/dpar(i))/2/dpar(j);
        end
    end
end
```